

Шанканай табиғи цеолитінің сорбциялық қасиеттеріне натрий және магний оксидтерінің әсері

М.М. Мамбетова^{1,2*}, М. Анисова², Л.К. Мылтыкбаева², Н.М. Макаева^{1,2},
К. Досумов², Т.В. Шакиева², Г.Е. Ергазиева^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к-сі 172, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, «Жаңа химиялық технологиялар және материалдар» ҒЗИ,
әл-Фараби д-лы, 71, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Бұл жұмыста табиғи Шанканай цеолитінің натрий және магний оксидтерімен модификациялануының көмірқышқыл газы бойынша жоғары температураларда сорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Сорбенттер араластыру әдісімен және кейіннен 10 мас.% Na₂O немесе MgO енгізу арқылы алынды. Үлгілердің кешенді сипаттамалары рентгенқұрылымдық талдау (РҚТ), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және көмірқышқыл газының температуралық-бағдарламаланған десорбциясы (ТБД-СО₂) әдістері арқылы жүргізілді. Na₂O-мен модификациялау күшті негізгі орталықтардың санын арттыратыны және 400 °С температурада СО₂ сорбциялау қабілетін 33,5 %-ға дейін қамтамасыз ететіні анықталды. Жүргізілген 16 циклдік сынақтар сорбенттің қанағаттанарлық тұрақтылығын көрсетті. Алынған нәтижелер Na₂O/Ш 6/1 цеолитінің СО₂ үшін жоғары температуралы тиімді сорбент ретінде болашағы бар екенін көрсетеді.

Түйінді сөздер: табиғи цеолит, сорбенттер, көмірқышқыл газы, СО₂ ұстау, адсорбция.

1. Кіріспе

Қазбалы отынға ғаламдық энергетикалық тәуелділіктің артуы атмосферадағы көмірқышқыл газының (СО₂) концентрациясының өсуінің негізгі себептерінің бірі болып табылады. Бұл өз кезегінде жылыжай әсердің күшеюі мен климаттың өзгеруіне ықпал ететін басты фактор ретінде қарастырылады [1–3]. Климатты тұрақтандыру және жаһандық температураның өсуін шектеу қажеттілігіне байланысты, Халықаралық энергетикалық агенттік (ХЭА) 2070 жылға қарай СО₂ шығарындыларын нөлдік деңгейге дейін төмендетуді стратегиялық мақсат ретінде белгіледі. Антропогендік шығарындыларды азайтуға бағытталған негізгі шаралардың ішінде көміртекті ұстау, пайдалану және сақтау (CCUS) технологиялары ерекше орын алады. Болжам бойынша, бұл технологиялардың үлесі жалпы шығарындыларды қысқартудың шамамен 21,2 %-ын құрайтын болады [4].

**Ответственный автор*

E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

CCUS технологиялар кешені көмірқышқыл газын (СО₂) ұстау, тасымалдау және кейіннен сақтау сияқты үш негізгі кезеңнен тұрады, олардың ішінде ең маңыздыларының бірі ұстау процесі, өйткені жалпы технологиялық шығындардың 70 %-дан астамы осы кезеңге тиесілі [5]. Бүгінгі күні СО₂ газын ұстаудың ең кең таралған және коммерциялық тұрғыда игерілген әдісі – бұл сұйық амин ерітінділері арқылы жүзеге асырылатын абсорбция. Бұл әдіс жоғары сорбциялық қабілетімен және сіңіру/десорбция процесінің жылдам кинетикасымен ерекшеленеді [6]. Алайда, бұл технологияның елеулі кемшіліктері бар: коррозиялық белсенділігі жоғары, еріткіштердің деградациясы жүреді, уытты қосалқы қосылыстар түзіледі және регенерация процесі үшін көп энергия қажет. Сонымен қатар, амин ерітінділерінің тиімділігі жоғары температурада айтарлықтай төмендейді, бұл олардың өнеркәсіптік шығарындыларға тән ыстық түтін газдары жағдайында қолданылуын шектейді [6].

Осыған байланысты көмірқышқыл газын (СО₂) ұстаудың баламалы әдістеріне, атап айтқанда

қатты фазалық сорбенттерді қолданатын сорбция тәсілдеріне қызығушылық артып келеді [7]. Мұндай материалдар энергияны аз тұтынатын және экологиялық жағынан қауіпсіз сұйық абсорбенттерге балама ретінде қарастырылады. Зерттеліп жатқан қатты материалдардың ішінде ерекше назар металл-органикалық каркастарға (MOF), белсеендірілген көмірге, металл оксидтеріне, органикалық полимерлерге және цеолиттерге аударылуда [8–11].

Цеолиттер жоғары реттелген микрокеукті құрылымы, термиялық және химиялық тұрақтылығы, сондай-ақ катион алмасу қабілеті арқасында қатты адсорбенттердің ең перспективалы топтарының бірі болып табылады [12]. Олардың табиғи шығу тегі және арзан немесе екінші реттік шикізаттан (мысалы, өндірістік немесе ауыл шаруашылық қалдықтарынан) алынуды мүмкіндігі CO_2 ұстау үдерісінің өзіндік құнын едәуір төмендетуге мүмкіндік береді. Бұл, әсіресе, дамушы елдер үшін маңызды [13]. Мысалы, клиноптилолитті цеолиттің құны белсенді фазаның мөлшеріне, тазарту деңгейіне, шикізаттың шығу тегіне және нарықтық жағдайларға байланысты бір метрлік тоннасына 100-ден 600 АҚШ долларына дейін өзгереді [14].

Дегенмен, цеолиттерді CO_2 -ні ұстап қалу үшін қолдану жөніндегі зерттеулердің басым бөлігі бөлме температурасы мен атмосфералық қысым жағдайларында жүргізілген, ал табиғи цеолиттердің жоғары температураларда сорбциялық белсенділігі туралы деректер шектеулі. Сорбенттерді сілтілік және сілтілік жер металдар оксидтерімен модификациялау CO_2 адсорбциясы кезінде олардың сорбциялық қабілетінің айтарлықтай артуына ықпал ететіні белгілі [15–17]. Осыған байланысты табиғи Шанканай цеолитінің сорбциялық қасиеттерін жақсарту мақсатында оны натрий және магний оксидтерімен модификациялау жүргізілді.

Бұл жұмыстың мақсаты – химиялық модификацияның табиғи Шанканай цеолитінің (Ш) жоғары температурада көмірқышқыл газын сорбциялау қасиетіне және физика-химиялық сипаттамаларына әсерін бағалау.

2. Эксперименттік бөлім

2.1. Химиялық заттар мен газдар

Осы зерттеуде Шанканай кен орнының табиғи цеолиті негізінде сорбенттер дайындау үшін магний нитраты гексагидраты ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

және құрғақ натрий карбонаты (Na_2CO_3) қолданылды, олар Sigma-Aldrich компаниясынан (тазалығы $\geq 99,5\%$) сатып алынып, қосымша тазарту жасалмады. Үрлеу процесінде инертті газ ретінде тазалығы 99,99% гелий қолданылды. Адсорбциялық сынақтарда аналитикалық тазалықтағы көмірқышқыл газы (99,99%) қолданылды. Сорбенттерді дайындау және модификациялау кезеңдерінің барлық сатыларында деионизацияланған су пайдаланылды.

2.2. Сорбенттерді дайындау

Адсорбциялық қасиеттерді зерттеуде Шанканай кен орны табиғи цеолиті қолданылды. Алғашқы өңдеу цеолитті механикалық түрде ұсақтау және 0,25–0,5 мм фракциясына дейін елеуді қамтыды. Одан әрі материал планетарлық шарлы диірменде (XQM-0.4A, Tescan, Қытай) 800 айн/мин жылдамдықта 60 мин бойы механоактивацияланды. Ұнтақтау үшін 5–30 мм диаметрлі тот баспайтын болаттан жасалған шарлар қолданылды. Ұнтақтау ортасының (шарлардың) цеолитке қатынасы 6:1 құрады. Бұл қатынас алдын ала эксперименттік мәліметтерге негізделіп, CO_2 -ні ұстау көлемі бойынша ең тиімді болып шықты. Механоактивацияның мақсаты – үлгінің арнайы беттікті ұлғайту және CO_2 -ні тиімдірек ұстап қалуға мүмкіндік беретін дефектті белсенді орталықтарды қалыптастыру.

Белсендірілген цеолиттің химиялық модификациясы екі тұзбен жеке-жеке жүргізілді: магний нитратымен ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) және натрий карбонатымен (Na_2CO_3), әрқайсысы цеолит массасына қатысты 10 мас.% мөлшерінде. Цеолит пен сәйкес тұздың қоспалары деионизацияланған сүмен араластырылады, паста тәрізді масса алынған соң, мини-формаларда гранулалар жасалады. 10 мас.% тұз мөлшері бар 1 г модификацияланған цеолит алу үшін 0,9 г бастапқы цеолит пен 0,1 г сәйкес тұз ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ немесе Na_2CO_3) қолданылды. Магний нитраты қолданылған үлгі 600 °C температурада, қыздыру жылдамдығы 2 °C/мин мөлшерінде термиялық өңдеуден өткізілді. Ал натрий карбонаты қолданылған үлгі алдымен 200 °C температурада 2 сағат бойы кептірілді, содан кейін 2 °C/мин қыздыру жылдамдығымен 850 °C температурада күйдірілді.

2.3. Сипаттамасы

Зерттелген үлгілердің физика-химиялық сипаттамалары рентгенқұрылымдық талдау (РҚТ),

сканерлі электрондық микроскопия (СЭМ) және көмірқышқыл газын температуралық бағдарламаланған десорбциялау (ТБД-СО₂) әдістерімен анықталды. РҚТ Miniflex 600 дифрактометрінде (Rigaku, Жапония) 2θ бұрышына тәуелді түрде 5–80° аралығында (жылдамдығы 2°/мин, қадам 0,1°) жүргізілді. Фазаларды идентификациялау PDF₂, PDF₄ дерекқорлары мен POWDERCELL 2.4 бағдарламасы арқылы орындалды. СЭМ талдау әдісі Quanta 200i 3D микроскопында (FEI, АҚШ) 15 кВ кернеуде жасалды. Нәтижелер жоғары/төмен вакуум режимдерінде (120 Па) 1,2–7 нм таралған сәулесінде алынды. ТБД-СО₂ «УНИСИТ» (Ресей) анализаторында зерттелді. Үлгілер (0,06 г) He газында (500 °С, 2 сағат) қыздырылып, СО₂ газымен (20 мл/мин, 30 минут) қанықтырылды, одан кейін десорбция 800 °С-қа дейін жүргізілді (10 °С/мин, He, 20 мл/мин).

2.4. СО₂ адсорбция-десорбция сынақтары

Көмірқышқыл газын адсорбциялау және десорбциялау сынақтары атмосфералық қысымда, кварцты реактордан, газдардың ағынын жеткізу және реттеу жүйесінен, сондай-ақ газ хроматографынан құралған лабораториялық ағынды қондырғыда жүргізілді. Реакторға жүктелетін сорбенттің массасы 1,0 г шамасын құрады. Үлгі адсорбция температураларының белгіленген мәндеріне дейін (100 °С, 200 °С, 300 °С және 400 °С) 10 °С/мин жылдамдықпен қыздырылды. Белгіленген температураға жеткеннен кейін реакторға 99,99% тазалықтағы көмірқышқыл газының ағыны (15 мл/мин) беріліп, адсорбция 30 минут бойы жүргізілді. Адсорбция кезеңі аяқталған соң, 700 °С температурада 30 минут бойы инертті гелий газының (99,99%) ағынында СО₂ десорбциясы жүргізілді. СО₂ құрамын жылуөткізгіштік детекторымен жабықталған (ЖӨД) Хромос ГХ-1000 газ хроматогра-

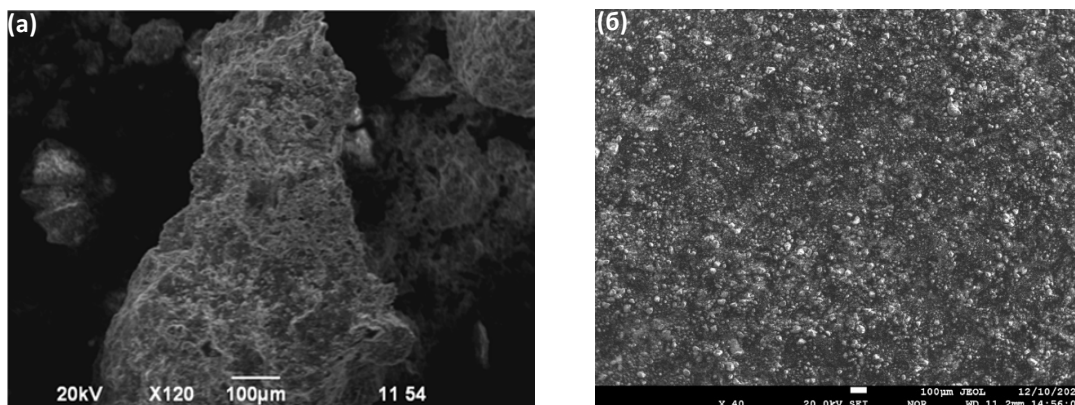
фының көмегімен талданды. Адсорбцияланған көмірқышқыл газының мөлшері интегралдық үзілу қисығының ауданы бойынша есептелді. Сорбциялық материалдың тұрақтылығын бағалау үшін 400 °С тұрақты температурада циклды сынақтар жүргізілді. Циклдар таза СО₂ ағынын He газына және қайтадан СО₂-ге ауыстыру адсорбция және десорбция процесі жүзеге асырылды. Барлығы қатарынан 16 цикл жүргізілді. Әр эксперимент нәтижелері кемінде үш рет қайталанып жасалды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

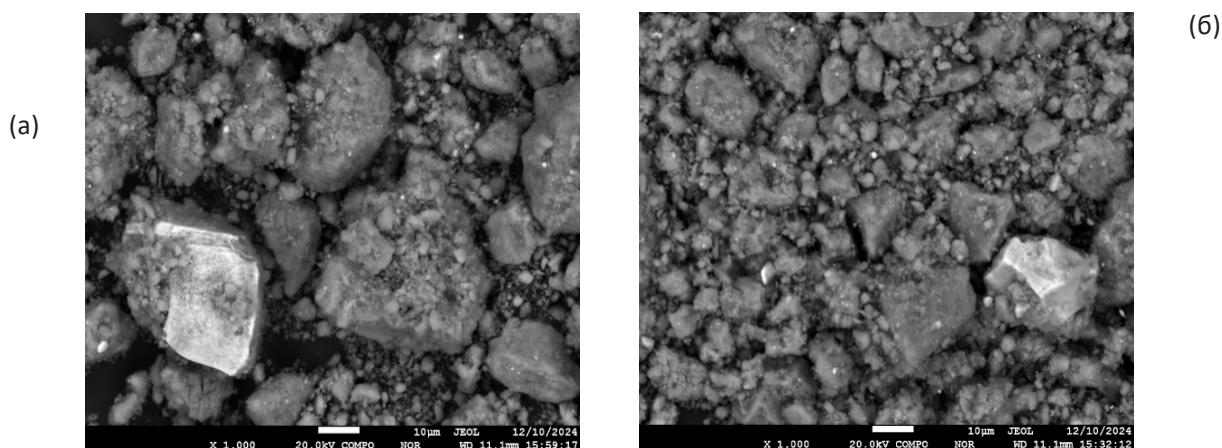
Шанканай кен орнындағы табиғи цеолиттің морфологиялық сипаттамалары механоактивацияға дейін және кейін сканерлі электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттелді, нәтижелері 1-суретте көрсетілген.

Суреттен 1 – ден көрініп тұрғандай, бастапқы Шанканай цеолиті (1а-сурет) айқын кристаллиттері бар агрегацияланған құрылымымен сипатталады, бұл жоғары кристалдылық дәрежесінің бар екенін көрсетеді. Механоактивациядан кейін (1б-сурет) морфологиялық өзгерістер айқын байқалады: бөлшектер дисперсті болып кристалдық шекараларын жоғалтады, бұл бастапқы құрылымның бұзылуы мен дефектілік деңгейінің артуына дәлел. Алынған нәтижелер механоактивацияның тиімділігін растайды және әдебиеттегі [18,19] мәліметтермен сәйкес келеді, онда механикалық өңдеуден кейін цеолиттердің сорбциялық қасиеттерінің жақсарғаны хабарланған. Бұл белсенді орталықтардың санының артуымен, аморфтық фазаның өсуімен, бөлшектердің кішіреюімен және соның нәтижесінде үлгілердің сорбциялық қабілетінің артуымен байланыстырылады.

Одан әрі механоактивтелген Шанканай 6/1 цеолиті негізіндегі модификацияланған үлгілердің



Сурет 1. СЭМ микросуреттері: (а) Шанканай цеолиті және (б) механоактивтелген Шанканай 6/1.



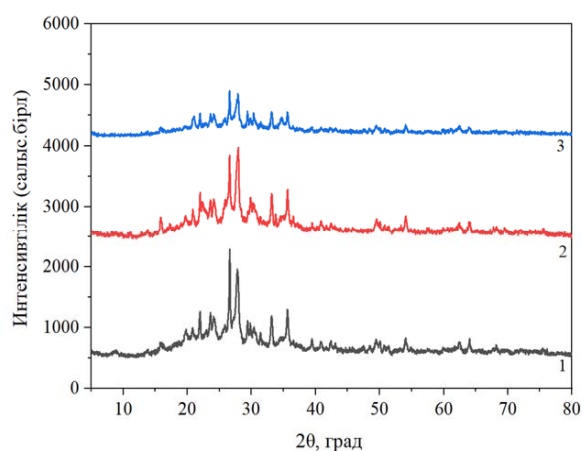
Сурет 2. СЭМ микросуреттері: (а) 10 мас.% MgO/Ш 6/1 және (б) 10 мас.% Na₂O/Ш 6/1.

морфологиясы СЭМ әдісімен талданды. 2-суретте модификацияланған үлгілердің СЭМ-бейнесі көрсетілген: 10 мас.% MgO/Ш 6:1 (2а-сурет) және 10 мас.% Na₂O/Ш 6:1 (2б-сурет).

СЭМ талдауының нәтижелері бойынша, 10 мас.% MgO/Ш 6/1 үлгісінде (2а-сурет) ірі агрегацияланған бөлшек агрегаттары айқын көрінеді. Олардың өлшемдері 5-тен 20 мкм-ге дейін өзгеріп, беті салыстырмалы түрде тегіс болып келеді. Ал 10 мас.% Na₂O/Ш 6/1 үлгісінде (2б-сурет) бөлшектердің өлшемдері едәуір кіші болып, 0,5–10 мкм аралығында өзгереді. Ұсақ дисперсті аморфты бөлшектердің болуы модификатордың цеолит бетіне жоғары дәрежеде таралғанын көрсетеді.

Цеолиттердің механоактивациясы мен модификациясы нәтижесінде фазалық құрам мен кристалдылық дәрежесіндегі өзгерістерді анықтау мақсатында сорбенттерге рентгенқұрылымдық талдау (РҚТ) жүргізілді. Талдау нәтижелері 3-суретте келтірілген.

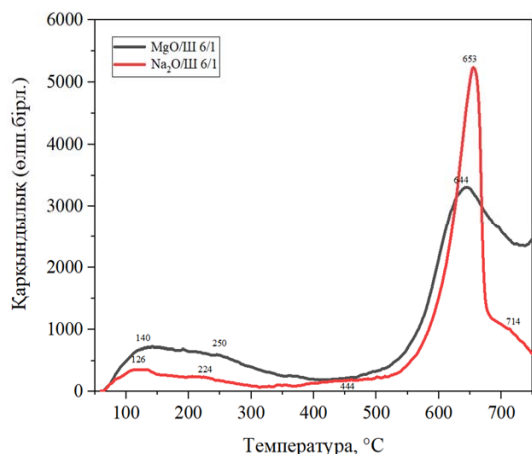
Рентгенқұрылымдық талдау нәтижелері бойынша, цеолитті аталған оксидтермен модификациялау оның кристалдық құрылымында айтарлықтай өзгерістерге ұшырайтыны анықталды. Бастапқы цеолит үшін $2\theta \approx 9,8^\circ, 22,4^\circ, 26,6^\circ$ және $30,2^\circ$ мәндерінде негізгі дифракциялық пиктер тән, бұл клиноптилолит фазасына сәйкес келеді. $50\text{--}70^\circ$ аралығындағы кең және әлсіз байқалатын пиктер табиғи цеолит құрамындағы аморфтық компоненттердің болуына байланысты [19]. MgO/Ш 6/1 үлгісінде $2\theta \approx 36,8^\circ, 42,9^\circ$ және $62,4^\circ$ мәндерінде қосымша рефлекстер байқалады, олар MgO (периклаз) кристалдық фазасына тән. Сонымен қатар, Mg₂SiO₄, SiO₂, Fe₂O₃ және NaAlSi₃O₈ фазалары анықталды. Цеолиттің негізгі пиктерінің салыстырмалы айқындылығының төмендегені және цеолиттік матрицаның сақталғаны байқалады.



Сурет 3. Сорбенттердің дифрактограммалары: 1 – Шанканай 6:1; 2 – 10 мас.% Na₂O/Ш 6:1; 3 – 10 мас.% MgO/Ш 6:1.

Na₂O/Ш 6/1 үлгісінде натрий бар алюмосиликатты фазалар анықталды: (Ca_{0.64}Na_{0.31})(Al_{1.775}Si_{2.275})O₈, (Na,Ca)Al(Al,Si)Si₂O₈, Na₆Al₄Si₄O₁₇, SiO₂, Fe₂O₃ және CaCO₃. Бұл натрийдің цеолиттің алюмосиликатты негізімен белсенді әрекеттесетінін көрсетеді. Авторлардың [20] зерттеу жұмысына сәйкес, Na₆Al₄Si₄O₁₇ және (Na,Ca)Al(Al,Si)Si₂O₈ сияқты натрийқұрамды алюмосиликатты фазалардың түзілуі беткі қабаттың негіздік табиғатының артуына әкеледі, бұл өз кезегінде негіздік орталықтардың санын көбейтеді. Бұл негіздік орталықтар CO₂ сорбциясында маңызды рөл атқарады, себебі олар әлсіз байланысқан бикарбонат және карбонат түрлерінің түзілуін қамтамасыз етеді.

MgO/Ш 6/1 және Na₂O/Ш 6/1 сорбенттерінің негіздік қасиеттері ТБД-CO₂ әдісімен зерттелді (4-сурет). Әдеби деректерге сәйкес, сорбенттердің негіздік орталықтары десорбция температурасына байланысты әлсіз (CO₂ десорбциясы T < ~175 °C кезінде), орташа (~175–400 °C) және күшті (>400 °C) болып жіктеледі [21, 22].



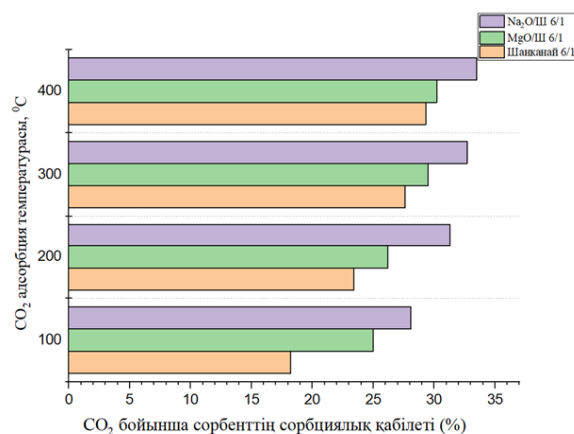
Сурет 4. Үлгілердің ТБД- CO_2 профильдері.

ТБД- CO_2 нәтижелері CO_2 десорбциясы процесінде негіздік орталықтардың таралуы мен белсенділігінің айырмашылығын көрсетеді. $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6:1 сорбентінде 126 °C, 224 °C, 444 °C, 653 °C және 714 °C температураларында десорбциялық пиктер байқалады. ~175 °C-қа дейінгі төмен температуралы пиктер әлсіз негіздік орталықтарға сәйкес келеді, олар беткі гидроксил топтарымен байланысты [22]. 653 °C температурадағы негіздік десорбциялық пик күшті негіздік орталықтардың болуын көрсетеді, олар CO_2 қышқыл молекулаларымен әрекеттесуді күшейтетін төмен координацияланған Na^+ оксид иондарымен байланысты [23]. Бұл пиктің жоғары интенсивтілігі мұндай орталықтардың беттікте басым екенін көрсетеді. 224 °C-тағы пик орташа негіздік орталықтармен байланысты десорбцияны сипаттайды, бұл орталықтар Na^+ иондарында тұрақты карбонаттық комплекстердің түзілуімен байланысты болуы мүмкін.

$\text{MgO}/\text{Ш}$ 6:1 үлгісі әлсіз негіздік орталықтар аймағында орташа белсенділік көрсетеді. Әлсіз негіздік орталықтар аймағындағы пик 140 °C температурада тіркеледі, бұл MgO беттігінде гидроксил топтарының бар екенін көрсетеді [22]. Орташа негіздік орталықтар аймағында CO_2 десорбциясы 250 °C-та жүреді, бұл Mg^{2+} иондары мен беткі O^{2-} иондарының болуымен түсіндіріледі [24]. Жоғары температуралар аймағында 644 °C-та десорбция пигі байқалады, бұл күшті негіздік орталықтардың бар екенін көрсетеді, алайда оның интенсивтілігі $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6:1 үлгісіне қарағанда төменірек.

Осылайша, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6:1 үлгісі күшті негіздік орталықтар аймағында белсенділік көрсетіп, оны жоғары температурада CO_2 адсорбциясы процесі үшін неғұрлым перспективті етеді.

Сорбенттерді сілтілік және сілтілік-жер металдарының оксидтерімен модификациялау CO_2 сіңіру процесінде олардың сорбциялық қабілетін арттыруға ықпал ететіні белгілі [17]. Синтезделген үлгілердің CO_2 -ға қатысты сорбциялық қасиеттері ағынды режимде зерттелді. CO_2 адсорбциясы 100, 200, 300 және 400 °C температураларда жүргізілді, ал CO_2 десорбциясы 650 °C температурада жүргізілді. Алынған нәтижелер 5-суретте көрсетілген.

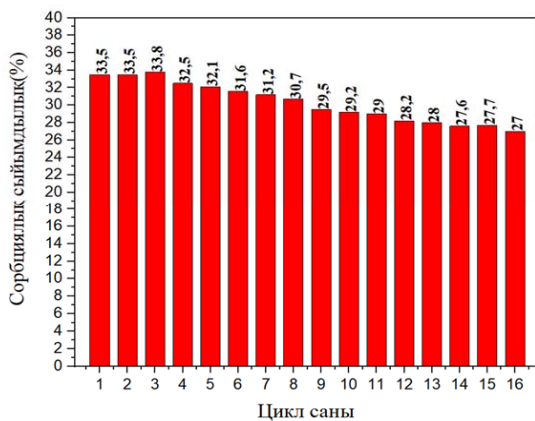


Сурет 5. Сорбенттердің CO_2 бойынша сорбциялау қабілетіне адсорбция температурасының әсері.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері Шанканай 6/1 цеолитін натрий және магний оксидтерімен модификациялау оның CO_2 бойынша сорбциялау қасиеттеріне елеулі әсер ететінін көрсетті. 100 °C температурада бастапқы үлгінің (Шанканай 6/1) сорбциялау қабілеті 18,2% болса, MgO және Na_2O -мен модификацияланған сорбенттерде ол сәйкесінше 25,0% және 28,1%-ға жетеді. Температура 200 °C-қа көтерілгенде сорбциялық белсенділік одан әрі артады: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6:1 үлгісінде ол 31,3%-ға дейін жетеді, бұл $\text{MgO}/\text{Ш}$ 6/1 сорбентінің (26,2%) және бастапқы цеолиттің (23,4%) мәндерінен жоғары. 300 °C температурада Na_2O және MgO -пен модификацияланған үлгілерде сорбциялық қабілеті сәйкесінше 32,7% және 29,5%-ға дейін артады. Максималды сорбциялау қабілеті 400 °C-та натрий оксидімен модификацияланған цеолит үшін 33,5% болды.

Одан әрі $\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6:1 сорбентінің CO_2 -ні циклдік сорбциялау және десорбциялау жағдайларындағы тұрақтылығы зерттелді (сурет 6).

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Ш}$ 6/1 сорбентінің тұрақтылығы 400 °C температурада CO_2 -нің 16 циклдік сорбция-десорбция кезінде бағаланды. Алғашқы сегіз цикл ішінде CO_2 бойынша сорбциялық қабілеті 30,7% болғанымен, кейінгі кезеңде оның тиімділігі



Сурет 6. 10 мас.% Na₂O/Ш сорбентінің CO₂ сорбция-десорбциясы 16 цикл кезеңіндегі өзгерісі.

біртіндеп төмендеді. Дегенмен, 16 циклден кейін де сорбент өзінің бастапқы белсенділігінің 60%-нан астамын сақтайды.

4. Қорытынды

Жүргізілген зерттеулер Шанканай табиғи цеолитін натрий және магний оксидтерімен модификациялау алынған сорбенттердің морфологиясы, фазалық құрамы және сорбциялық сипаттамаларында елеулі өзгерістерге әкелетінін көрсетті. Na₂O енгізу - күшті негіздік орталықтардың санын арттыратын натрий құрамды алюмосиликат фазаларының түзілуіне ықпал етеді, бұл жоғары температураларда CO₂ тиімді сорбциясына септігін тигізеді. Бұл ТБД-CO₂ нәтижелерімен расталады, мұнда Na₂O/Ш 6:1 үлгісінде 653 °C және 714 °C температураларында десорбцияның айқын шыңдары байқалады, бұл күшті негіздік орталықтардың бар екенін көрсетеді. Аталған сорбенттің максималды сорбциялық қабілеті 400 °C-та 33,5% құрады, бұл MgO/Ш 6:1 және бастапқы цеолитпен салыстырғанда жоғары. Циклдік сынақтар материалдың 16 цикл бойы тұрақты жұмыс істеп, бастапқы белсенділігінің 60%-дан астамын сақтайтынын көрсетті. Алынған нәтижелер модификацияланған Шанканай табиғи цеолитін жоғарғы температурада CO₂-сорбциялауға арналған сорбенттер ретінде қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қаржылық қолдауымен БҒЖ BR24992935 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

Әдебиеттер тізімі

- [1]. Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O'Hare D., Wang Q. Molten Salts-Modified MgO-Based Adsorbents for Intermediate-Temperature CO₂ Capture: A Review // *J. Energy Chem.* – 2017. – Vol. 26. – P. 830–838.
- [2]. Yoon H.J., Mun S., Lee K.B. Facile Reactivation of Used CaO-Based CO₂ Sorbent via Physical Treatment: Critical Relationship between Particle Size and CO₂ Sorption Performance // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 408. – P. 127234.
- [3]. Vu A.-T., Ho K., Jin S., Lee C.-H. Double Sodium Salt-Promoted Mesoporous MgO Sorbent with High CO₂ Sorption Capacity at Intermediate Temperatures under Dry and Wet Conditions // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 291. – P. 161–173.
- [4]. Jansen D., Gazzani M., Manzolini G., Dijk E.V., Carbo M. Pre-Combustion CO₂ Capture // *Int. J. Greenh. Gas Control* – 2015. – Vol. 40. – P. 167–187.
- [5]. Kim S., Yoon H.J., Lee C.H., Lee K.B. Effects of Alkali-Metal Nitrate Salts on Hydrotalcite-Based Sorbents for Enhanced Cyclic CO₂ Capture at High Temperatures // *J. CO₂ Util.* – 2023. – Vol. 77. – P. 102610.
- [6]. Davarpanah E., Hernández S., Latini G., Pirri C.F., Bocchini S. Enhanced CO₂ Absorption in Organic Solutions of Biobased Ionic Liquids // *Adv. Sustain. Syst.* – 2020. – Vol. 4. – P. 1900067.
- [7]. Bhatta L.K.G., Subramanyam S., Chengala M.D., Olivera S., Venkatesh K. Progress in Hydrotalcite like Compounds and Metal-Based Oxides for CO₂ Capture: A Review // *J. Clean. Prod.* – 2015. – Vol. 103. – P. 171–196.
- [8]. Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q.-R., Li J.-R., Makal T.A., Young M.D. et al. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253. – P. 3042–3066.
- [9]. Plaza M.G., García S., Rubiera F., Pis J.J., Pevida C. Post-Combustion CO₂ Capture with a Commercial Activated Carbon: Comparison of Different Regeneration Strategies // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 163. – P. 41–47.
- [10]. Gargiulo N., Verlotta A., Peluso A., Aprea P., Caputo D. Modeling the Performances of a CO₂ Adsorbent Based on Polyethylenimine-Functionalized Macro-/Mesoporous Silica Monoliths // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – Vol. 215. – P. 1–7.
- [11]. Ayeleru O.O., Modekwe H.U., Onisuru O.R., Ohoro C.R., Akinnowo C.A., Olubambi P.A. Adsorbent Technologies and Applications for Carbon Capture, and Direct Air Capture in Environmental

- Perspective and Sustainable Climate Action // Sustain. Chem. Clim. Action – 2023. – Vol. 3. – P. 100029.
- [12]. Kumar S., Srivastava R., Koh J. Utilization of Zeolites as CO₂ Capturing Agents: Advances and Future Perspectives // J. CO₂ Util. – 2020. – Vol. 41. – P. 101251.
- [13]. Wang Q., Luo J., Zhong Z., Borgna A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends // Energy Environ. Sci. – 2011. – Vol. 4. – P. 42–55.
- [14]. Inglezakis V.J., Zorpas A.A. (Eds.) Handbook of Natural Zeolites. – Sharjah: Bentham Science Publishers, 2012. – ISBN 978-1-60805-261-5.
- [15]. Feroso J., Sanna A. High-Temperature CO₂ Capture by Fly Ash Derived Sorbents: Effect of Scale-up on Sorbents Performance // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 429. – P. 132201.
- [16]. Ding J., Yu C., Lu J., Wei X., Wang W., Pan G. Enhanced CO₂ Adsorption of MgO with Alkali Metal Nitrates and Carbonates // Appl. Energy – 2020. – Vol. 263. – P. 114681.
- [17]. Kennedy D.A., Tezel F.H. Cation Exchange Modification of Clinoptilolite – Screening Analysis for Potential Equilibrium and Kinetic Adsorption Separations Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide // Micropor. Mesopor. Mat. – 2018. – Vol. 262. – P. 235–250.
- [18]. Gan'shina E., Novikov A., Chernenko V., Barandiaran J., Cesari E., Rodionov I., Titov I., Prudnikov V., Granovsky A. Magneto-Optical Study of Martensitic Transition in Ni₄₅Mn_{36.7}In_{13.3}Co₅ (at. %) Single Crystals // Solid State Phenom. – 2015. – Vols. 233–234. – P. 225–228.
- [19]. Reis R.H.M., Nunes L.F., Oliveira M.S., Junior V.F.D.V., Filho F.D.C.G., Pinheiro M.A., Candido V.S., Monteiro S.N. Guaruman Fiber: Another Possible Reinforcement in Composites // J. Mater. Res. Technol. – 2020. – Vol. 9. – P. 622–628.
- [20]. Nie X., Wang H., Liang Z., Yu Z., Zhang J., Janik M.J., Guo X., Song C. Comparative Computational Study of CO₂ Dissociation and Hydrogenation over Fe–M (M = Pd, Ni, Co) Bimetallic Catalysts: The Effect of Surface Metal Content // J. CO₂ Util. – 2019. – Vol. 29. – P. 179–195.
- [21]. Mambetova M., Dossumov K., Yergaziyeva G. The Influence of Mg, Na, and Li Oxides on the CO₂ Sorption Properties of Natural Zeolite // Processes. – 2024. – Vol. 12. – P. 2592.
- [22]. Selvamani T., Sinhamahapatra A., Bhattacharjya D., Mukhopadhyay I. Rectangular MgO Microsheets with Strong Catalytic Activity // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 129. – P. 853–861.
- [23]. Rossi T.M., Campos J.C., Souza M.M.V.M. CO₂ Capture by Mg–Al and Zn–Al Hydrotalcite-like Compounds // Adsorption. – 2016. – Vol. 22. – P. 151–158.
- [24]. Kulawong S., Youngjan S., Khemthong P., Chanlek N., Wittayakun J., Osakoo N. Magnesium Impregnated on NaX Zeolite Synthesized from Cogon Grass Silica for Fast Production of Fructose via Microwave-Assisted Catalytic Glucose Isomerization // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – P. 981.

References

- [1]. W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Molten Salts-Modified MgO-Based Adsorbents for Intermediate-Temperature CO₂ Capture: A Review, J. Energy Chem. 26 (2017) 830–838. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2017.06.005>
- [2]. H.J. Yoon, S. Mun, K.B. Lee, Facile Reactivation of Used CaO-Based CO₂ Sorbent via Physical Treatment: Critical Relationship between Particle Size and CO₂ Sorption Performance, Chem. Eng. J. 408 (2021) 127234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127234>
- [3]. A.-T. Vu, K. Ho, S. Jin, C.-H. Lee, Double Sodium Salt-Promoted Mesoporous MgO Sorbent with High CO₂ Sorption Capacity at Intermediate Temperatures under Dry and Wet Conditions, Chem. Eng. J. 291 (2016) 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.080>
- [4]. D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk, M. Carbo, Pre-Combustion CO₂ Capture, Int. J. Greenh. Gas Control 40 (2015) 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>
- [5]. S. Kim, H.J. Yoon, C.H. Lee, K.B. Lee, Effects of Alkali-Metal Nitrate Salts on Hydrotalcite-Based Sorbents for Enhanced Cyclic CO₂ Capture at High Temperatures, J. CO₂ Util. 77 (2023) 102610. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102610>
- [6]. E. Davarpanah, S. Hernández, G. Latini, C.F. Pirri, S. Bocchini, Enhanced CO₂ Absorption in Organic Solutions of Biobased Ionic Liquids, Adv. Sustain. Syst. 4 (2020) 1900067. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900067>
- [7]. L.K.G. Bhatta, S. Subramanyam, M.D. Chengala, S. Olivera, K. Venkatesh, Progress in Hydrotalcite like Compounds and Metal-Based Oxides for CO₂ Capture: A Review, J. Clean. Prod. 103 (2015) 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>
- [8]. R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li,

- T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, Potential Applications of Metal-Organic Frameworks, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 3042–3066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>
- [9]. M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J.J. Pis, C. Pevida, Post-Combustion CO₂ Capture with a Commercial Activated Carbon: Comparison of Different Regeneration Strategies, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>
- [10]. N. Gargiulo, A. Verlotta, A. Peluso, P. Aprea, D. Caputo, Modeling the Performances of a CO₂ Adsorbent Based on Polyethylenimine-Functionalized Macro-/Mesoporous Silica Monoliths, *Micropor. Mesopor. Mat.* 215 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.025>
- [11]. O.O. Ayeleru, H.U. Modekwe, O.R. Onisuru, C.R. Ohoro, C.A. Akinawo, P.A. Olubambi, Adsorbent Technologies and Applications for Carbon Capture, and Direct Air Capture in Environmental Perspective and Sustainable Climate Action, *Sustain. Chem. Clim. Action* 3 (2023) 100029. <https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100029>
- [12]. S. Kumar, R. Srivastava, J. Koh, Utilization of Zeolites as CO₂ Capturing Agents: Advances and Future Perspectives, *J. CO₂ Util.* 41 (2020) 101251. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101251>
- [13]. Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42–55. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>
- [14]. V. Inglezakis, A. Zorpas, *Handbook of Natural Zeolites*, Bentham Sci. Publ., Sharjah, 2012. ISBN 978-1-60805-261-5
- [15]. J. Feroso, A. Sanna, High-Temperature CO₂ Capture by Fly Ash Derived Sorbents: Effect of Scale-up on Sorbents Performance, *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132201>
- [16]. J. Ding, C. Yu, J. Lu, X. Wei, W. Wang, G. Pan, Enhanced CO₂ Adsorption of MgO with Alkali Metal Nitrates and Carbonates, *Appl. Energy* 263 (2020) 114681. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114681>
- [17]. D.A. Kennedy, F.H. Tezel, Cation Exchange Modification of Clinoptilolite – Screening Analysis for Potential Equilibrium and Kinetic Adsorption Separations Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide, *Microporous Mesoporous Mater.* 262 (2018) 235–250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.054>
- [18]. E. Gan'shina, A. Novikov, V. Chernenko, J. Barandiaran, E. Cesari, I. Rodionov, I. Titov, V. Prudnikov, A. Granovsky, Magneto-Optical Study of Martensitic Transition in Ni₄₅Mn_{36.7}In_{13.3}Co₅ (at. %) Single Crystals, *Solid State Phenom.* 233–234 (2015) 225–228. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.225>
- [19]. R.H.M. Reis, L.F. Nunes, M.S. Oliveira, V.F.D.V. Junior, F.D.C.G. Filho, M.A. Pinheiro, V.S. Candido, S.N. Monteiro, Guaruman Fiber: Another Possible Reinforcement in Composites, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 622–628. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.002>
- [20]. X. Nie, H. Wang, Z. Liang, Z. Yu, J. Zhang, M.J. Janik, X. Guo, C. Song, Comparative Computational Study of CO₂ Dissociation and Hydrogenation over Fe–M (M = Pd, Ni, Co) Bimetallic Catalysts: The Effect of Surface Metal Content, *J. CO₂ Util.* 29 (2019) 179–195. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.010>
- [21]. M. Mambetova, K. Dossuomov, G. Yergazyeva, The Influence of Mg, Na, and Li Oxides on the CO₂ Sorption Properties of Natural Zeolite, *Processes* 12 (2024) 2592. <https://doi.org/10.3390/pr12112592>
- [22]. T. Selvamani, A. Sinhamahapatra, D. Bhattacharjya, I. Mukhopadhyay, Rectangular MgO Microsheets with Strong Catalytic Activity, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 853–861. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.055>
- [23]. T.M. Rossi, J.C. Campos, M.M.V.M. Souza, CO₂ Capture by Mg–Al and Zn–Al Hydrotalcite-like Compounds, *Adsorption* 22 (2016) 151–158. <https://doi.org/10.1007/s10450-015-9732-2>
- [24]. S. Kulawong, S. Youngjan, P. Khemthong, N. Chanlek, J. Wittayakun, N. Osakoo, Magnesium Impregnated on NaX Zeolite Synthesized from Cogon Grass Silica for Fast Production of Fructose via Microwave-Assisted Catalytic Glucose Isomerization, *Catalysts* 11 (2021) 981. <https://doi.org/10.3390/catal11080981>

Влияние оксидов натрия и магния на сорбционные свойства природного цеолита Шанканай

М.М. Мамбетова^{1,2*}, М. Анисова²,
Л.К. Мылтыкбаева², Н.М. Макаева^{1,2}, К. Досумов²,
Т.В. Шакиева², Г.Е. Ергазиева^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

²КазНУ им. аль-Фараби, НИИ новых химических технологий и материалов, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В работе представлено исследование влияния химической модификации природного цеолита Шанканай оксидами натрия и магния на его сорбционные свойства по диоксиду углерода (CO₂) при высоких температурах. Сорбенты были получены методом смешивания с последующим введением 10 мас.% Na₂O или MgO. Комплексные характеристики образцов исследованы с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и температурно-программируемой десорбции CO₂ (ТПД-CO₂). Установлено, что модификация Na₂O существенно увеличивает количество сильных основных центров, обеспечивая высокую сорбционную способность до 33,5% при 400 °С. Проведенные циклические испытания (16 циклов) показали удовлетворительную стабильность сорбента. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности цеолита Na₂O/Ш 6/1 как эффективного высокотемпературного сорбента CO₂.

Ключевые слова: природный цеолит, сорбенты, диоксид углерода, улавливание CO₂, адсорбция.

Effect of sodium and magnesium oxides on the sorption properties of natural zeolite Shankanai

М.М. Mambetova^{1,2*}, М. Anisova²,
L.K. Myltykbaeva², N.M. Makaeva^{1,2}, K. Dosumov²,
T.V. Shakieva², G.E. Yergazieva^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr St. 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi KazNU, Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Ave. 71, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The paper presents a study of the effect of chemical modification of natural Shankanay zeolite with sodium and magnesium oxides on its sorption properties for carbon dioxide (CO₂) at high temperatures. The sorbents were obtained by mixing followed by the

introduction of 10 wt.% Na₂O or MgO. A comprehensive characterization of the samples was carried out using X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and temperature-programmed desorption of CO₂ (TPD-CO₂). It was found that the Na₂O modification significantly increases the number of strong basic centers, providing a high sorption capacity of up to 33.5% at 400 °C. The cyclic tests (16 cycles) showed satisfactory stability of the sorbent. The results indicate the promise of zeolite Na₂O/Sh 6/1 as an effective high-temperature CO₂ sorbent. Key words: natural zeolite, sorbents, carbon dioxide, CO₂ capture, adsorption.

Keywords: natural zeolite, sorbents, carbon dioxide, CO₂ capture, adsorption.

Сведения об авторах

М.М. Мамбетова — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері
E-mail: mambetova_manshuk@list.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1744-3647>

Г.Е. Ергазиева — х.ғ.к., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының меңгерушісі
E-mail: ergazieva_g@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9464-5317>

Л.К. Мылтыкбаева — PhD, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының аға оқытушысы
E-mail: laura.kaden@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0322-0135>

М.М. Анисова — PhD, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Физика-химиялық зерттеулер және талдау әдістері орталығы, газохимия зертханасының жетекші ғылыми қызметкері
E-mail: telbaeva.moldir@yandex.kz
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9622-5164>

Н.М. Мақаева — PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының аға ғылыми қызметкері
E-mail: nursaya.1996.mk@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1638-7460>

К. Досумов — х.ғ.д., профессор, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, газохимия зертханасының меңгерушісі
E-mail: dosumov50@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5216-0426>

Т.В. Шакиева — х.ғ.к., әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институтының директоры
E-mail: shakievatatyana@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9664-442X>