

З.Г.АККУЛОВА, А.К.АМИРХАНОВА, А.Х. ЖАКИНА, А.С.УТЕГЕНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ

В настоящей работе представлены результаты исследования некоторых физико-химических характеристик и оценки сорбционных свойств вмещающих пород Центрально-Казахстанского региона. По уравнению Фрейндлиха и Ленгмюра рассчитаны значения сорбционных параметров, построены изотермы сорбции ионов металлов вмещающей породы, которые могут служить основой для создания эффективных сорбентов.

В последние годы в технологии очистки природных и сточных вод все большее распространение находят минеральные алюмосиликатные адсорбенты: различные глины, опоки, цеолиты и

т.д. Для таких материалов характерна развитая удельная поверхность, высокая поглотительная способность по отношению к парам, жидкостям и растворенным веществам, устойчивость к воз-

действиям окружающей среды. Минеральные сорбенты вполне успешно заменяют традиционно используемые в практике очистки воды высокоэффективные, но дорогостоящие активированные угли. Многие неорганические соединения проявляют способность к обмену катионов и анионов.

Мало исследованы в качестве доступной основы для создания эффективных минеральных сорбентов отходы угольного производства – вмещающие и горелые породы, проблема утилизации которых для Центрально-Казахстанского региона актуальна.

Горелые породы образуются при сгорании угольных отходов, складываемых на открытых площадках в виде терриконов, которые самовозгораются при контакте с кислородом воздуха. Высокая температура в них способствует полному выгоранию горючих угольных слоев, спеканию минеральной части породы и формированию ее пористой структуры в результате неуправляемого природного процесса. После выгорания органической части породы, содержание минеральных веществ (в основном SiO_2 и Al_2O_3) в образце увеличивается до 85-98%. Содержание органической массы составляет 2-12%.

В настоящей работе представлены результаты исследования некоторых физико-химических характеристик и оценки сорбционных свойств вмещающих пород Центрально-казахстанского региона.

Породы отобраны с террикона шахты им. Костенко Карагандинского угольного бассейна. Вмещающие породы представляют собой камни сероватого цвета. После измельчения породы были промыты водой для удаления минеральных солей и высушены до воздушно-сухого состояния.

Для работы использованы фракции размером 0,2–1,5 мм. Удельная поверхность пород определена на приборе «Сорботметр-М» по адсорбции паров азота при температуре 77 К и составляет 17-20 м²/г. Породы химически устойчивы в диапазоне pH от 2,0 до 8,0. В щелочной среде они частично растворяются (~ 1% при pH выше 9). Удельная электропроводность водных растворов – 0,8 мксм/см, pH водных растворов – 4-5.

Данные ИК – спектроскопии образцов породы подтверждают их алюмосиликатную природу. Для образцов характерны пики колебаний SiO_2

и Al_2O_3 в областях 1350-750 см⁻¹, 600-400 см⁻¹, а также в области 1250-1000 см⁻¹. О наличии воды, силанольных и алюмоильных групп на поверхности пород свидетельствуют характеристические полосы поглощения: 3800-3200 см⁻¹ и 1650 см⁻¹.

Исследуемые породы имеют достаточно развитую микропористую структуру (0,13-0,18 см³/г), невысокую удельную поверхность и могут быть использованы в качестве сорбентов.

Фазовый состав вмещающей породы по данным рентгенофазового анализа представлен силикатом (кварцем) и алюмосиликатами (каолинитом, альбитом натрия, мусковитом); в небольшом количестве содержится кальцит.

Фазовый состав вмещающей породы, %: кварц SiO_2 – 39,3; каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ – 25,9; альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$ – 11,4; мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 21,6; кальцит CaCO_3 – 1,7.

Химический состав породы, %: Al_2O_3 – 14,23; SiO_2 – 62,35; K_2O – 1,80; Na_2O – 1,43; Na_2O – 1,43; CaO – 1,70. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4,38.

Каолинит относится к слоистым алюмосиликатам, альбит – к каркасным, мусковит – к слюдам. Алюмосиликаты содержат в составе комплексные анионы Al и Si: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Строительным кирпичиком алюмосиликатов является кремне(алюмо)-кислородный тетраэдр. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ соединяются в различные каркасы вершинами с образованием связей Si-O-Si и Si-O-Al. Полости и каналы между полиэдрами дополнительно заполняются катионами и молекулами воды, которые нейтрализуют отрицательный заряд каркаса, возникающий при замене кремния на алюминий. Наличие обменных катионов позволяет отнести породы к ионнообменникам. При промывке растворами кислот катионы обмениваются на катионы водорода с образованием кислот Бренстеда. В составе вмещающей породы помимо кремния и алюминия имеются обменные катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} , Ba^{2+} и Li^+ , Fe^{3+} (в небольшом количестве).

Для выявления сорбционной способности вмещающей породы изучено поглощение ионов Cu(II), Ni(II) и Pb(II). Опыты проведены в статических условиях при температуре 25°C. Исследование сорбционных свойств проведено методом изотерм. Для получения изотерм сорбции навески образцов обработаны модельными

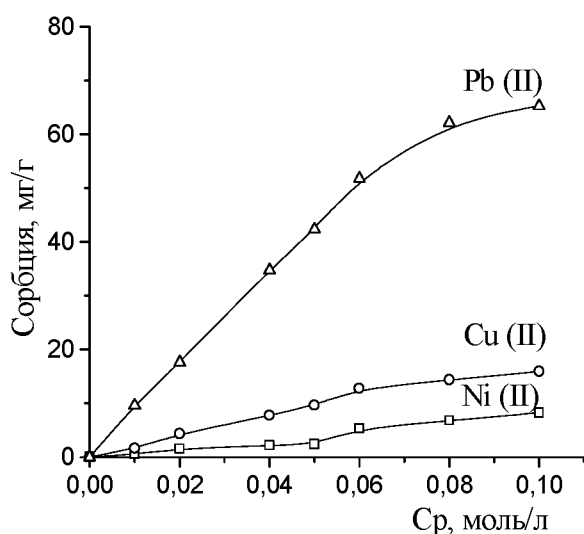


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов металлов вмещающей породой

ми растворами соли металлов с начальной концентрацией $(2-10) \cdot 10^{-2}$ г-экв/л (C_0) в соотношении Т:Ж - 1:25 и выдержаны в течение суток. По достижении сорбционного равновесия в растворе определены равновесные концентрации ионов металла (C_p) методом комплексонометрического титрования раствором трилона Б. Сорбционная способность породы оценена по величине статической обменной емкости СОЕ в мг-экв/г и величине сорбции b в %.

По результатам исследований построены изотермы сорбции ионов металлов вмещающей породой (рисунок 1), которые позволяют в условиях равновесия оценить влияние на сорбцию природы иона металла и концентрации соли металлов.

Как видно, сорбция ионов металлов возрастает с повышением концентрации соли и в ряду ионов металлов: $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$. Предельная сорбционная емкость (при концентрации соли 0,1 г-экв/г) составляет 8-65 мг/г в зависимости от природы иона металла

Полученные изотермы сорбции металлов на вмещающей породе имеют L-тип, то есть без перегибов, и описываются уравнением Ленгмюра. Изотермы Ленгмюра обычно типичны для микропористых сорбентов.

Из рисунка 1 следует, что в случае сорбции свинца основной объем микропор сорбента заполняется в области малых концентраций. Большая крутизна и выпуклость начального отрезка изотерм сорбции этого металла указывает на формирование более устойчивых соединений свинца с функциональными группами сорбента.

Полученные изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра (1):

$$A = A_{\infty} \frac{K_p \cdot C_p}{1 + K_p \cdot C_p} \quad (1)$$

где A – величина сорбционной емкости, A_{∞} – предельная сорбционная емкость монослоя, K – константа сорбционного равновесия.

Уравнение Ленгмюра описывает равновесие между количеством ионов металлов, прореагировавших с поверхностью и их объемной концентрацией, которое по истечении определенного времени устанавливается в системе раствор соли и вмещающая порода. При некоторой концентрации поглощаемого раствора образуется предельно насыщенный адсорбционный слой. Емкость монослоя A_{∞} отвечает предельной сорбции.

Для более полной оценки сорбционных свойств вмещающей породы как сорбента все полученные изотермы были проанализированы в соответствующих координатах линеаризации уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Линейная форма уравнения Ленгмюра (2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K_p} \cdot \frac{1}{c} \quad (2)$$

позволяет определить емкость монослоя A_{∞} . Графически зависимость $1/A = f(1/c)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат (рис. 2 а). По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определена величина емкости монослоя A_{∞} . По тангенсу угла наклона прямой найдена константа сорбционного равновесия K_p . Полученные величины сведены в таблицу 1.

Величина емкости монослоя и константа сорбционного равновесия возрастает в ряду ионов металлов: $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$. Рассчитанные константы сорбционного равновесия для вмещающей

Таблица 1. Постоянные уравнения Ленгмюра для сорбции ионов металлов вмещающей породой

Сорбент	$1/A_{\infty}$, г/мг	A_{∞} , мг/г	$1/A_{\infty} \cdot K_p$	$K_p \cdot 10^2$
ВП- Ni (II)	0,02	50	0,625	3,2
ВП- Cu (II)	0,02	50	0,230	8,6
ВП- Pb (II)	0,01	100	0,052	19,2

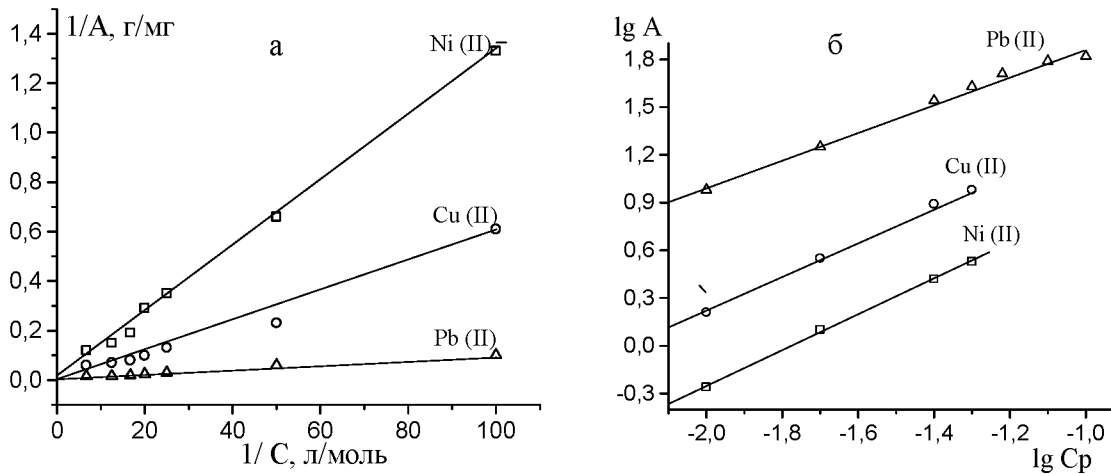


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов металлов вмещающей породой в координатах уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

пределах 0,032-0,192, что свидетельствует о достаточно высоких сорбционных свойствах вмещающей породы по отношению к ионам металлов. Кр характеризует распределение ионов металлов в сорбенте и в водном растворе. Чем больше величина Кр, тем лучше сорбент извлекает ионы металлов из водных растворов.

Уравнение Фрейндлиха (3) хорошо описывает сорбцию в области средних концентраций растворенного вещества:

$$A = vC^{1/n} \quad (3)$$

где A – величина сорбции, v и $1/n$ – постоянные величины.

Для определения постоянных величин уравнение логарифмируют:

$$\lg a = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c, \quad (4)$$

затем строят изотерму сорбции в виде прямой в координатах « $\lg a - \lg c$ » (рис. 2 б).

По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяют угловой коэффициент линейной функции $1/n$. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg v$.

Рассчитанные значения сорбционных параметров по Фрейндлиху для вмещающей породы

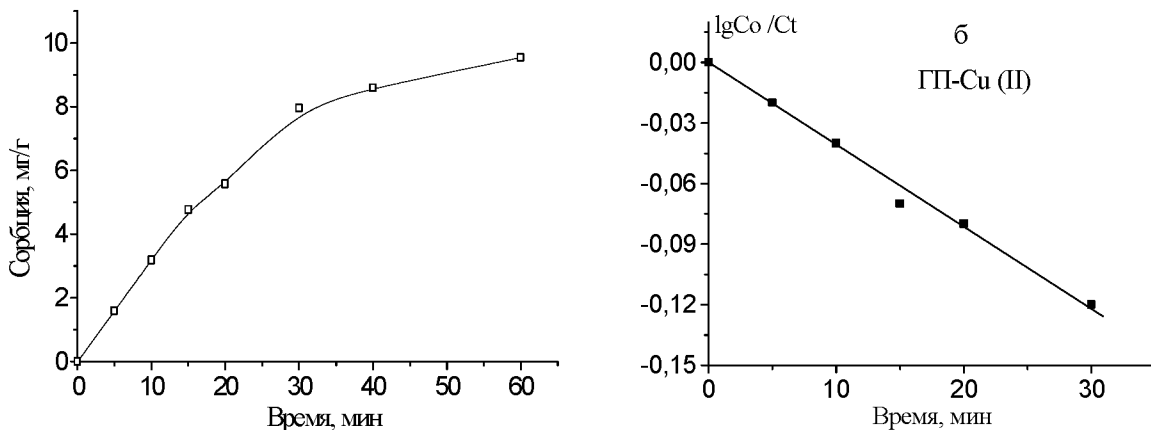
с различными ионами металлов приведены в таблице 2. Анализ результатов показал, что величина константы $1/n$ в уравнении Фрейндлиха колеблется незначительно от 0,57 до 0,70, возрастая от никеля к свинцу. При почти постоянной величине $1/n$ значение v для меди выше никеля в 3 раза, а для свинца – выше меди в 8 раз. Чем выше значение v , тем быстрее протекает процесс сорбции и более эффективно извлекаются ионы металлов.

Изучена кинетика сорбции ионов меди из водных растворов вмещающей породой при 25°C во времени. На рисунке 2 (а, б) представлена кинетическая кривая сорбции и ее анаморфоза в полулогарифмических координатах. О скорости реакции судили по нарастанию СОЕ, определенной методом комплексометрического титрования.

Реакция сорбции протекает в гетерогенных условиях и описывается уравнением первого порядка, что подтверждается линейной зависимостью (рисунок 3 б). Предельная степень сорбции составляет в этих условиях 30%. Вычисленная константа скорости реакции составляет $1,58 \cdot 10^{-4}$, с⁻¹.

Таблица 2. Параметры сорбции ионов металлов из водных растворов породами по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	Ni (II)		Cu (II)		Pb (II)	
	v	$1/n$	v	$1/n$	v	$1/n$
Вмещающая порода	0,45	0,57	1,32	0,62	10,00	0,70
Горелая порода			6,10	0,38		



Концентрация ионов меди 79,5 мг/мл, 25°C

Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции ионов меди вмещающей породой (а) и ее анаморфоза в полулогарифмических координатах (б)

Таким образом, изученные отходы угледобычи имеют достаточно развитую микропористую структуру (0,13-0,18 см³/г), невысокую удельную поверхность и приемлемую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов и, следовательно, могут служить основой для создания органоминеральных сорбентов.

Резюме

Орталық Қазақстандағы көмір қалдықтарының кейбір физикалық-химиялық сипаттамалары зерттеліп және сорбциялау қасиеттеріне баға берілді. Көмір қалдықтарының әртүрлі метал иондарын сорбциялау шамаларының мағынасы Фрейндлих-Ленгмюр тендеуі арқылы есептелді, олар тиімді сорбент алуға негіз болады.

Институт органического синтеза и углеродимии

г. Караганда

Поступила 14.05.2008 г.