

ISSN 0869-3498

Экологическая химия

Том 21, выпуск 1, 2012 г.



**ТЕЗА**
Санкт-Петербург

РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛЫ КАРАГАНДИНСКОГО УГЛЯ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

М. К. Прудников, М. А. Сиякова, Л. А. Карманова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
e-mail: maksaika@list.ru, kafischem@yandex.ru

Поступило в редакцию 22 февраля 2012 г.

Исследовано взаимодействие растворов ряда металлов с золой Карагандинского каменного угля. При этом происходит перераспределение ионов металлов между золой и раствором; характер и количественные характеристики процесса зависят от свойств металла и его концентрации в растворе.

Ключевые слова: золы, ионы металлов, ионный обмен.

Формирование окружающей среды в настоящее время определяется не только природными процессами, но и активной антропогенной деятельностью. Одним из последствий этой деятельности является образование разнообразных по составу, количеству и свойствам отходов производства и потребления; эти отходы можно рассматривать как антропогенное сырьё и использовать в различных областях человеческой деятельности.

Одним из наиболее крупнотоннажных промышленных отходов является зола – несгоревший остаток твёрдых видов топлива. Золой достаточно широко используются в производстве строительных материалов, при засыпке отработанных шахт, как сырьё для получения галлия, скандия, редкоземельных металлов [1–5].

Во второй половине XX века находившееся в Казахстане АО “Карбид” сбрасывало в реку Нуру сточные воды, содержащие ртуть. Это создавало реальную угрозу экологической катастрофы, которая не состоялась из-за присутствия на дне реки отложений золы Карагандинского угля – эта зола аккумулировала в себе ртуть.

Описанная ситуация стимулировала изучение сорбционных и ионообменных свойств зол различных видов углей [6–10]; причём исследовалась поглотительная способность зол по отношению как к ионам ртути, так и к ионами

других металлов. Использование различных металлов и варьирование условий эксперимента должно было позволить описать механизм процесса, оценить влияние на него различных факторов и выдвинуть предположения о том, в каких случаях может быть оправдано использование золы для поглощения металлов.

Целью данного этапа исследований было изучение взаимодействия золы Карагандинского каменного угля с водными растворами солей калия, цезия, лития, кальция, бария, меди(II) и лантана. Использование только одного вида золы и одного определённого соотношения количеств твёрдой и жидкой фаз позволило сосредоточить внимание на влиянии двух основных факторов: свойств ионов металлов и их концентрации.

Объектом исследования служила летучая зола, образовавшаяся в результате сжигания концентрата Карагандинского каменного угля на ТЭЦ-1, г. Алма-Ата в 1995 г. (далее – КЗ-1).

Химический состав образцов золы, по данным НИИСТРОМПРОЕКТ (г. Алма-Ата, Казахстан), приведены в табл. 1.

Ранее сотрудниками кафедры физической химии НИИ СПбГУ проводилось исследование гранулометрического состава зол. Для их фракционирования использовали набор стандарт-

Таблица 1. Результаты химического анализа золы КЗ-1, масс. %

Зола	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CO ₂	SO ₃
КЗ-1	0.60	1.56	27.4	55.5	1.56	4.9	1.2	5.87	1.21	0.12

ных сит с отверстиями от 0.84 до 0.1 мм. Удалось установить, что основную часть золы КЗ-1 составляют частицы размером от 0.84 до 0.1 мм [8].

Затем в лаборатории рентгенографии кафедры неорганической химии СПбГУ были охарактеризованы фазово-минералогические составы зол и их фракций. Использовали прибор ДРОН-3, излучение CuK_α . Данные представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, основными компонентами золы являются кварц и алюмосиликаты, в меньших количествах присутствуют оксиды и силикаты железа.

Модуль основности, характеризующий количественное соотношение оксидов кислотного и основного характера, для КЗ-1 составляет 0.17 [6, 8].

Исследованные золы каменных и бурых углей не растворялись полностью даже в царской водке, но при контакте с дистиллированной водой формировались растворы, содержавшие ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_3^{2-} и др. [6, 8].

Для изучения кинетики процесса взаимодействия золы с растворами хлоридов исследуемых металлов были взяты навески золы по 0.5000 ± 0.0005 г и приведены в контакт с 50 мл 0.1, 0.05 и 0.01 н. растворами солей металлов. Измерения pH

полученной суспензии производили через 1, 3 ч, 1, 2, 4, 7, 14 и 28 сут. Каждый опыт проводили с шестью параллельными пробами. После 7, 14 и 28 сут контакта с раствором по две навески золы отфильтровывали, сушили при комнатной температуре и взвешивали.

По результатам кинетических исследований было принято, что семидневный срок является достаточным для формирования равновесной картины взаимодействия. Поэтому в дальнейшем навески золы приводили в недельный контакт с растворами солей с концентрациями 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 и 0.2 н.; исключение составлял только хлорид лития, при работе с которым концентрации растворов были увеличены в 10 раз. После оттаивания измеряли pH суспензии, навеску золы отфильтровывали через предварительно взвешенный фильтр, взвешивали фильтр с золой и находили изменение массы навески золы. Далее определяли pH фильтрата и равновесную концентрацию иона соответствующего металла.

Определения концентрации ионов калия, цезия, лития, кальция и бария осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1N. Концентрации ионов лантана и меди(II) определяли путем комплексонометрического титрования.

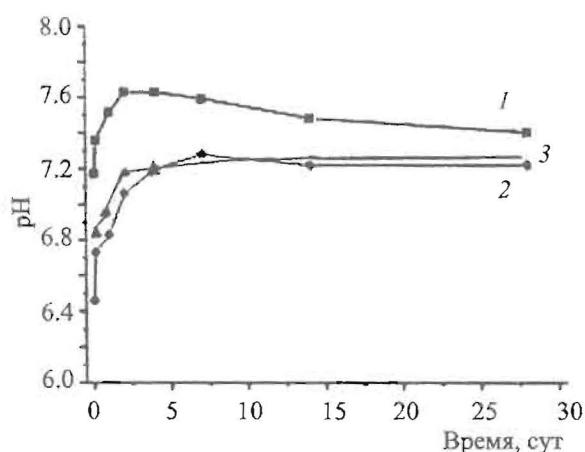


Рис. 1. Изменение pH суспензий зол при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами KCl.

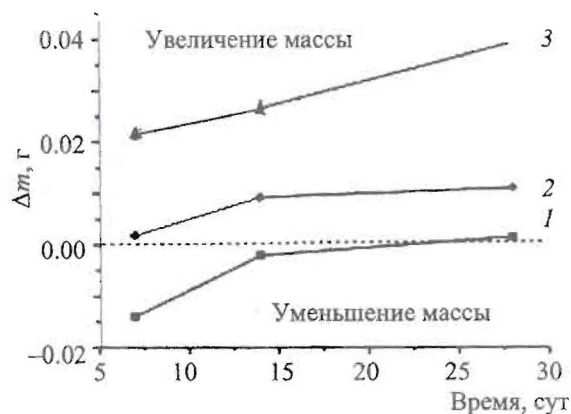


Рис. 2. Изменение масс навесок золы при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами KCl.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа золы КЗ-1. Краткое описание фракций

Зола	№ фракции	Размеры частиц, мм	Доля фракции, %	Основные компоненты (по данным рентгенофазового анализа)
КЗ-1	1	$0.84 < d$	3	SiO_2 (α -кварц), Al_2SiO_5 , SiO_2 (α -кристобалит), $(\text{Ca}_{0.04}\text{Mg}_{0.45}\text{Fe}_{0.48})\text{SiO}_3$ (пигеонит), аморфная фаза.
	2	$0.1 < d < 0.84$	89	SiO_2 (α -кварц), Al_2SiO_5 , аморфная фаза, Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 .
	3	$d < 0.1$	8	SiO_2 (α -кварц), Al_2SiO_5 , аморфная фаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Соли щелочных металлов

Исследования кинетики взаимодействия золы с растворами хлорида калия показали, что зависимости рН суспензии от продолжительности контакта для всех исследованных концентраций имеют схожий вид: сначала рН возрастает, затем снижается, и, наконец, стабилизируется (рис. 1). Массы навесок в 0.05 и 0.1 н. растворах увеличиваются по отношению к исходной, причём увеличиваются тем заметнее, чем больше концентрация соли; в разбавленном 0.01 н. растворе масса золы уменьшается (рис. 2). Вид зависимостей Δm от времени для всех концентраций аналогичен. После пребывания золы в растворе с концентрацией 0.01 г-экв л⁻¹ равновесная концентрация ионов K^+ становится больше исходной, т. е. ионы переходят из золы в раствор, но при увеличении времени контакта ΔC уменьшается. Для 0.1 м раствора ΔC отрицательна, т. е. ионы калия мигрируют из раствора в золу, но её величина по модулю со временем уменьшается (рис. 3).

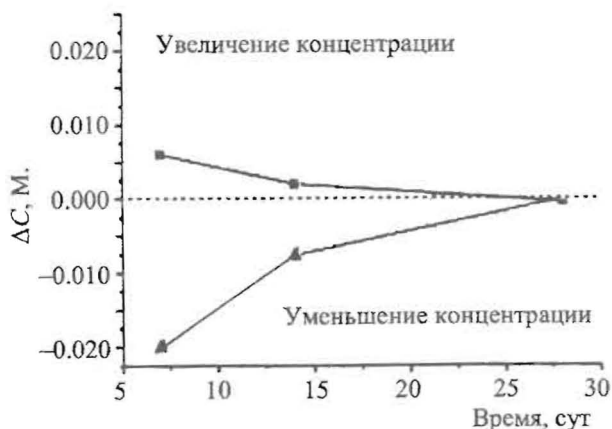
Можно предположить, что при контакте КЗ-1 с растворами KCl происходят два разнонаправленных процесса. Один из них приводит к увеличению содержания ионов калия в растворе – это может быть растворение калийсодержащих компонентов золы (табл. 1), либо поглощение молекул воды из раствора. Второй процесс приводит к уменьшению концентрации K^+ в растворе – это может быть вызвано ионным обменом или необменным поглощением KCl. Эти процессы протекают во всех растворах, но интенсивность и характер их развития определяются исходной концентрацией соли.

Взаимодействие золы с растворами KCl, CsCl и LiCl различной концентрации в течение недели

приводило к сходным для всех трёх солей результатам: значения рН суспензий и фильтратов при изменении исходной концентрации соли меняются слабо; рН фильтратов во всех случаях меньше, чем рН соответствующих суспензий (рис. 4).

При увеличении исходной концентрации соли масса навески после контакта с золой безусловно возрастает; для KCl и CsCl Δm переходит из отрицательной области в положительную, для хлорида лития она всегда положительна (это связано с изменением диапазона концентраций LiCl) (рис. 5). Полученные данные неплохо согласуются с результатами кинетических исследований (рис. 2). Обращает на себя внимание, что зависимость $\Delta m = f(C)$ в ряду Li – K – Cs смещается влево, т. е. при равных исходных концентрациях соли масса навески после контакта тем больше, чем тяжелее катион.

Зависимости равновесной концентрации ионов калия, цезия и лития от исходной концентрации тех же металлов совершенно не похожи друг на

Рис. 3. Изменение концентраций ионов K^+ при контакте золы с 0.01 н (1) и 0.1 н (2) растворами KCl.

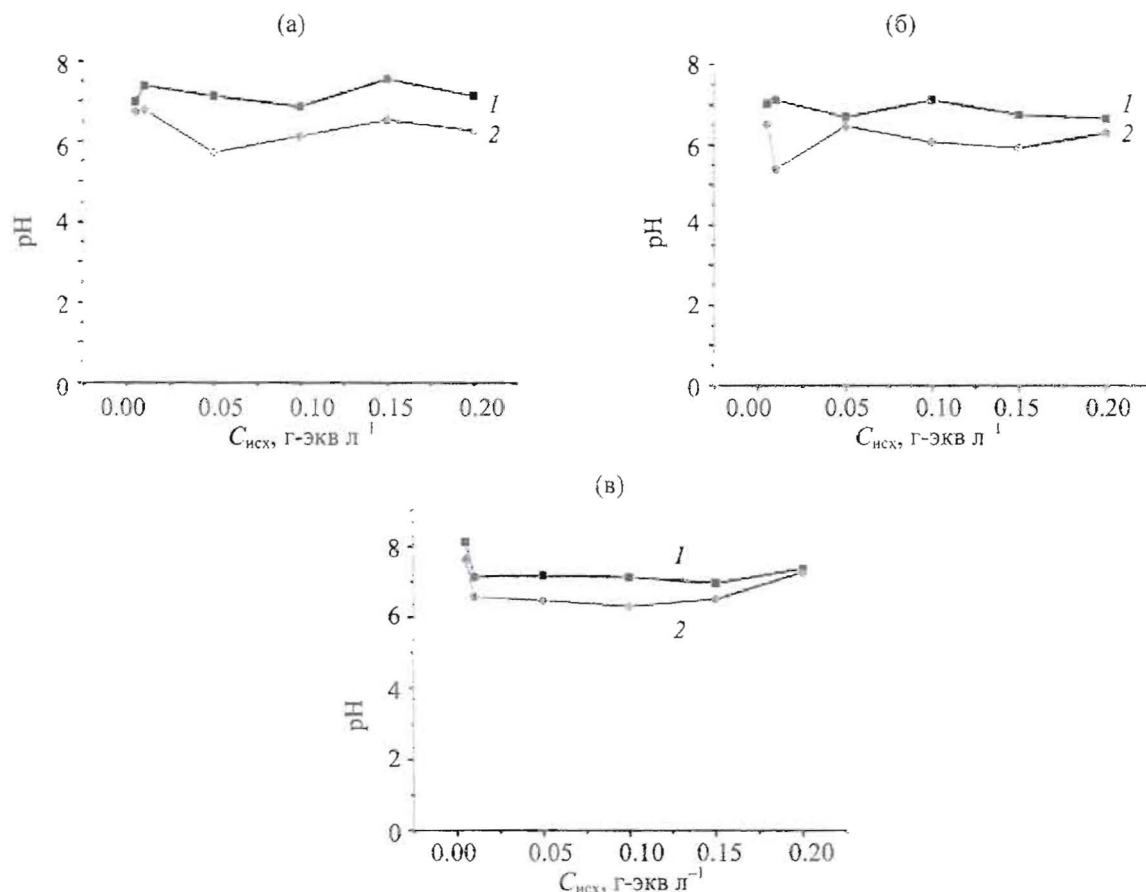


Рис. 4. Зависимость pH суспензий (1) и фильтратов (2) от исходной концентрации растворов KCl (а), CsCl (б) и LiCl (в).

друга и имеют труднообъяснимый характер (рис. 6). Если фиксируемое в некоторых случаях увеличение концентрации ионов калия можно объяснить растворением его соединений, входящих в состав золы, то для цезия или лития это объяснение не подходит: цезий и литий в золе присутствуют в следовых количествах – от 0.6 до 17.1 г на тонну [1, 2].

2. Соли кальция и бария

При взаимодействии золы с растворами хлоридов кальция и бария характер кинетических зависимостей меняется: первоначальный скачок pH суспензии происходит значительно быстрее, изменения при длительном отстаивании значительно меньше, и само это изменение направлено в сторону увеличения (рис. 7). Массы навесок увеличиваются пропорционально концентрации раствора, времени контакта и атомной массе

металла соли (рис. 8). Концентрации растворов во всех случаях менялись незначительно (в пределах погрешности).

Значения pH суспензии и pH фильтрата, полученные после недельного контакта, практически не зависели от исходной концентрации; первые были заметно выше вторых (рис. 9). В разбавленных растворах CaCl_2 иногда фиксировалось уменьшение масс навесок, что противоречит данным кинетических исследований; но в большинстве случаев массы навесок возрастали, причём сообразно концентрации раствора и атомной массе катиона соли (рис. 10). В области малых концентраций фиксировалось также некоторое увеличение концентрации ионов Ca^{2+} в растворе по сравнению с исходной, а в области больших концентраций она уменьшалась (рис. 11). Как и в случае с ионами K^+ это можно объяснить протеканием разнонаправленных процессов: погло-

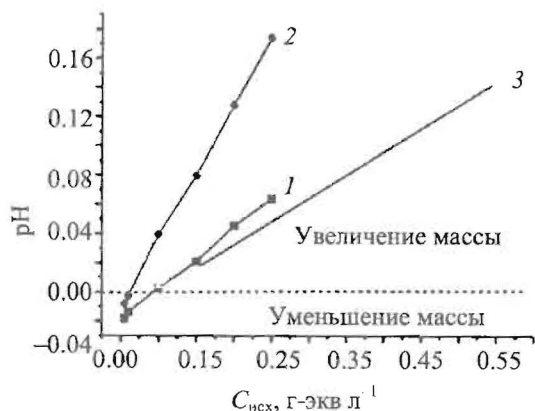


Рис. 5. Зависимость изменения массы навесок от концентрации растворов KCl (1), CsCl (2) и LiCl (3).

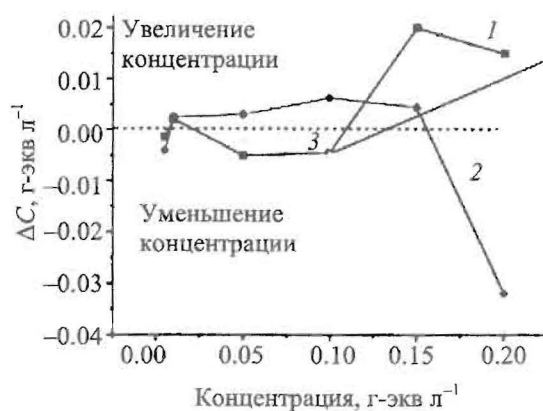


Рис. 6. Зависимость равновесной концентрации ионов K⁺ от исходной для растворов KCl (1), CsCl (2) и LiCl (3).

щения ионов кальция золой и растворением её кальцийсодержащих компонентов. Концентрация бария уменьшалась или оставалась постоянной.

3. Соли лантана и меди

Как и в большинстве описанных выше случаев, при контакте золы с растворами хлорида лантана значение pH повышается; при взаимодействии же с растворами хлорида меди оно, напротив, постепенно становится меньше (рис. 12). В обоих случаях относительная стабилизация значений pH происходит раньше, чем в случае солей щелочных и щелочноземельных металлов. Массы навесок увеличиваются (рис. 13). Концентрации ионов лантана в 0.01 и 0.05 н. растворах остаются постоянными (колебания в сторону увеличения находятся в пределах погрешности определения),

после пребывания золы в 0.1 н. растворе равновесная концентрация становится меньше исходной, причём ΔC пропорционально продолжительности взаимодействия (рис. 14).

Значения pH суспензий и фильтратов, отмечаемые после семидневного взаимодействия, ниже, чем в предыдущих случаях; вероятно, это связано со свойствами самих растворов (рис. 15). Массы навесок увеличиваются пропорционально концентрации раствора, но различие в Δm для зол, контактировавших с растворами хлорида лантана и хлорида меди, меньше, чем можно было ожидать (рис. 16). Концентрация ионов лантана в фильтратах остаётся (в пределах погрешности) постоянной, а концентрация меди резко уменьшается, причём пропорционально исходной концентрации (рис. 17).

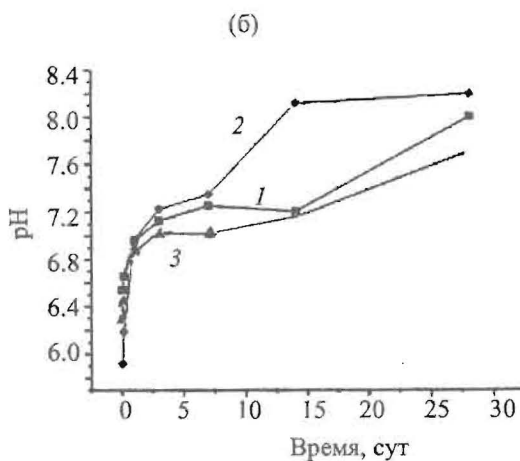
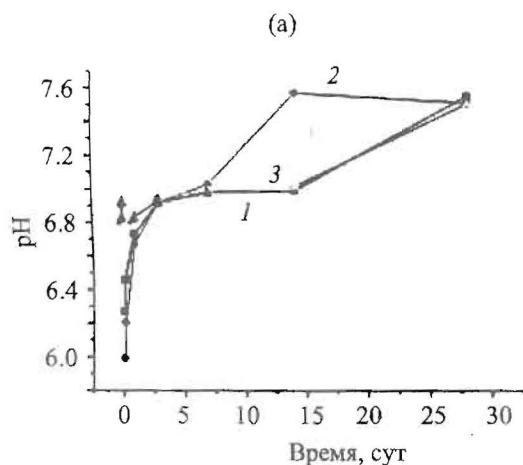


Рис. 7. Изменение pH суспензий зол при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами CaCl₂ (а) и BaCl₂ (б).

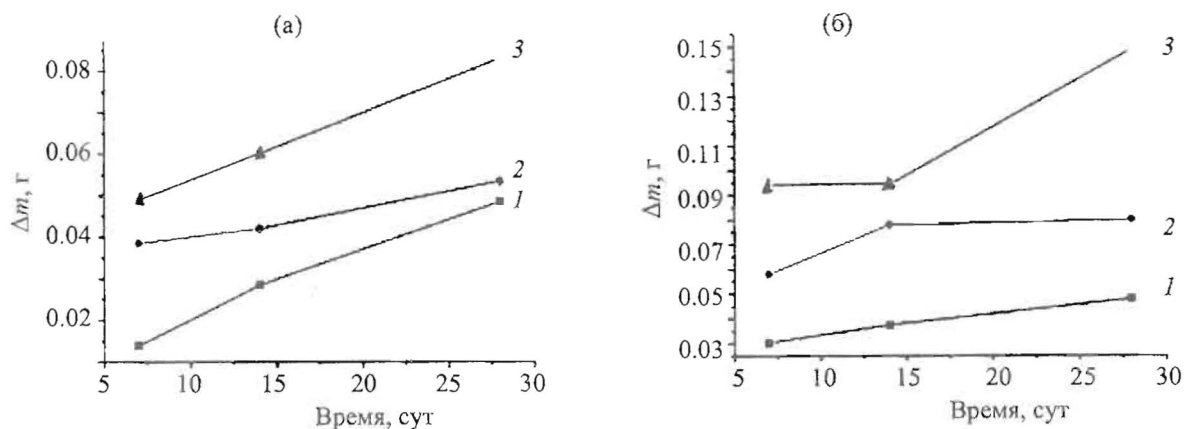


Рис. 8. Изменение масс навесок золы при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами CaCl_2 (а) и BaCl_2 (б).

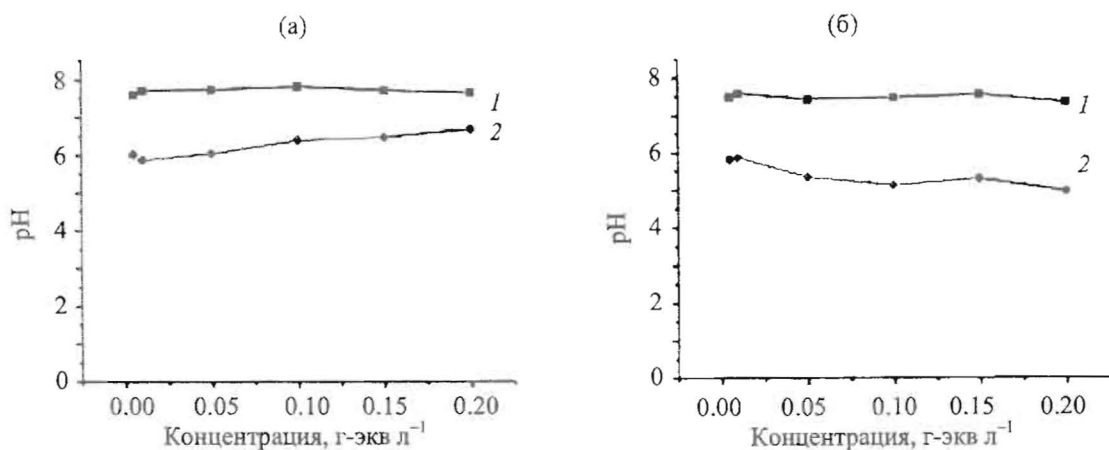


Рис. 9. Зависимость pH суспензий (1) и фильтратов (2) от исходной концентрации растворов CaCl_2 (а) и BaCl_2 (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты подтверждают ранее высказанное мнение о сложности и неоднознач-

ности кислотно-основных и сорбционных проявлений поведения золы в растворах [9]. Взаимодействие протекает достаточно медленно и для установления относительного равновесия требу-

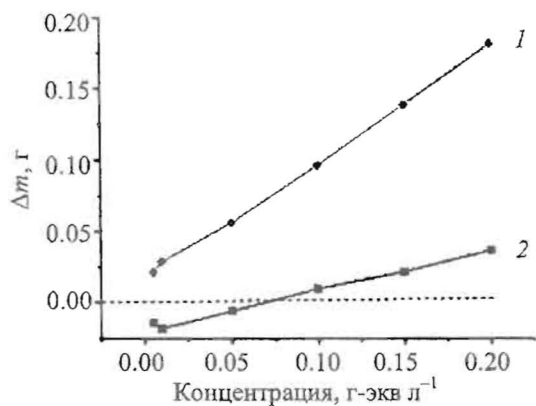


Рис. 10. Зависимость изменения массы навесок от концентрации растворов CaCl_2 (1) и BaCl_2 (2).

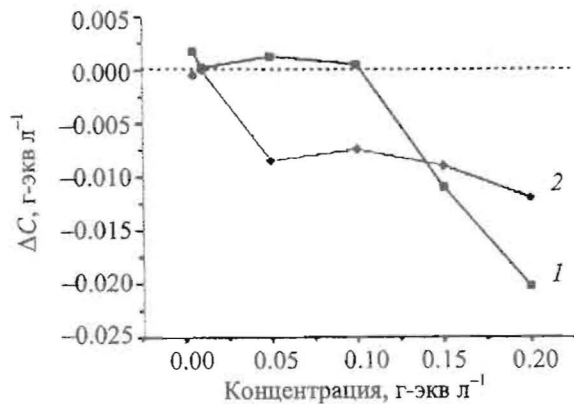


Рис. 11. Изменение концентрации ионов металла для растворов CaCl_2 (1) и BaCl_2 (2).

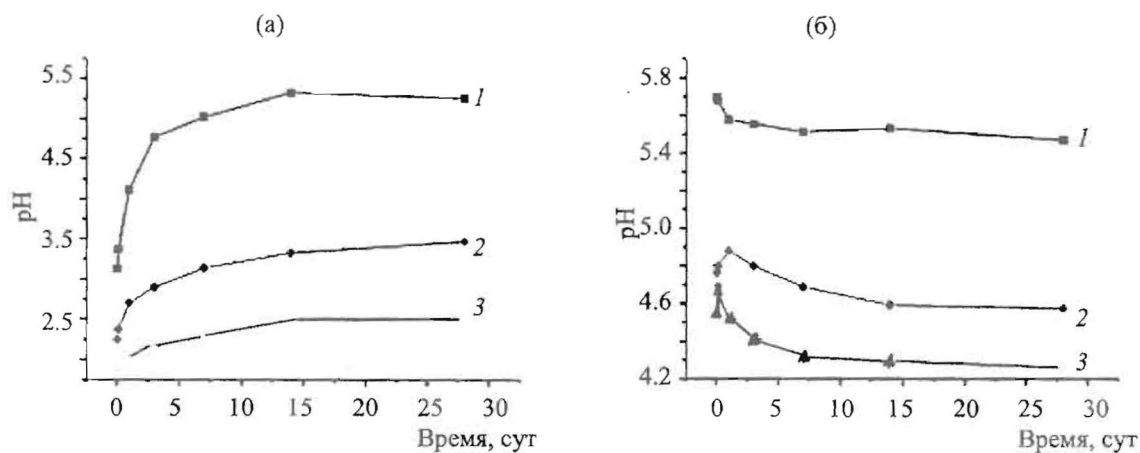


Рис. 12. Изменение pH суспензий зол при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами LaCl_3 (а) и CuCl_2 (б).

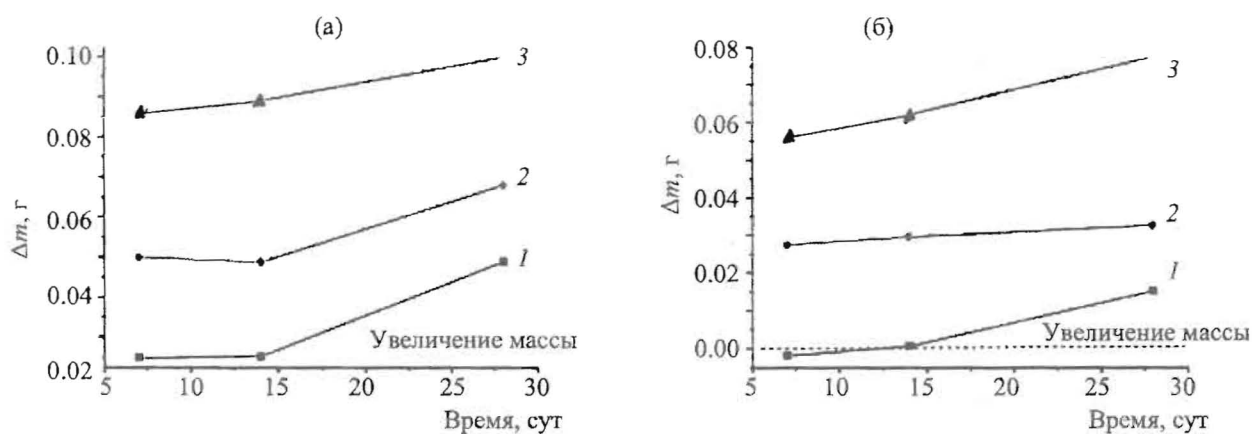


Рис. 13. Изменение масс навесок золы при контакте с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами LaCl_3 (а) и CuCl_2 (б).

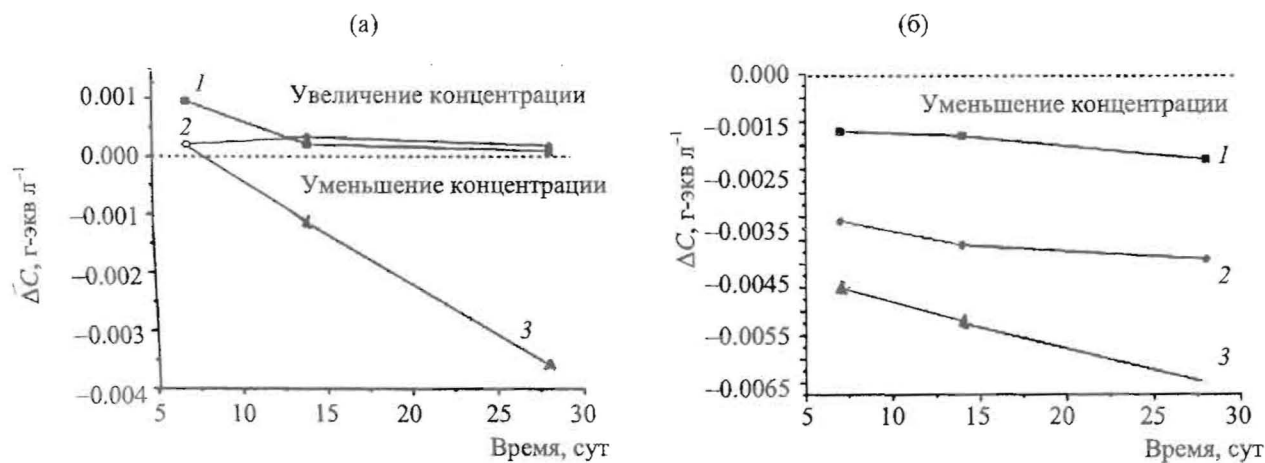


Рис. 14. Изменение концентраций ионов металла при контакте золы с 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 н. (3) растворами LaCl_3 (а) и CuCl_2 (б).

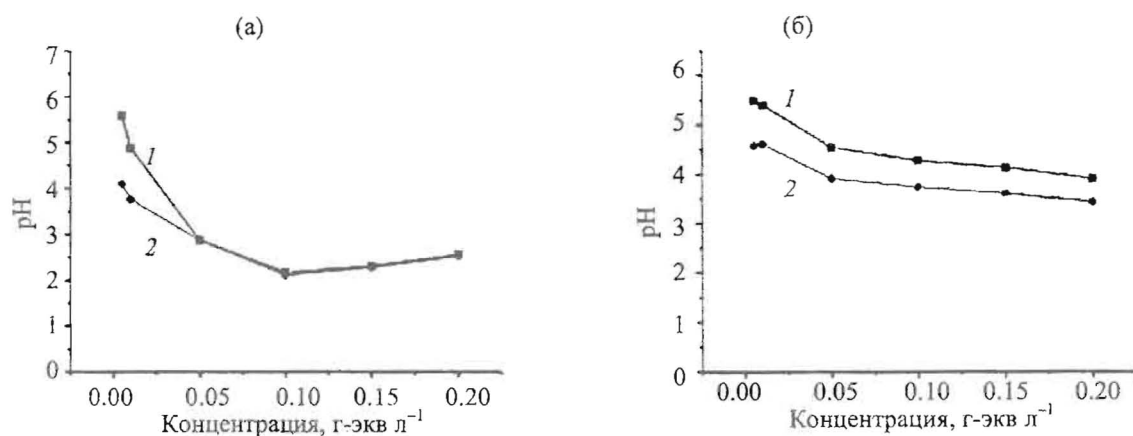


Рис. 15. Зависимость pH суспензий (1) и фильтратов (2) от исходной концентрации растворов LaCl₃ (а) и CuCl₂ (б).

ется не менее семи дней; при этом, как правило, происходят несколько процессов, к числу которых могут относиться растворение, осаждение малорастворимых соединений, ионный обмен и необменное поглощение.

Растворение компонентов зола происходит в неодинаковой степени и с неодинаковой скоростью; по-видимому, наиболее подвержены ему щелочные компоненты. Хотя по формальному признаку — модулю основности — зола Карагандинского каменного угля относится к так называемому “кислomu” типу, при контакте её с водой и растворами электролитов происходит заметное подщелачивание последних [6], а в раствор переходят ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺; значение pH ТНЗ, равное 7.45, также характеризует золу как твёрдое основание [9]. Растворение зол в

растворах усиливается при уменьшении pH этих растворов; в описанных экспериментах оно должно было быть наиболее интенсивным в случаях использования растворов LaCl₃ и CuCl₂. Возможно, именно по этой причине навески в этих растворах увеличиваются по массе меньше, чем можно было бы ожидать (рис. 16).

Осаждение малорастворимых соединений безусловно отмечалось при поглощении ионов ртути(II), которые осаждались на поверхности зола с образованием HgO [7]. На данном этапе исследований можно допустить вероятность осаждения соединений меди (II); хотя pH в растворе был ниже, чем pH начала осаждения гидроксида меди (рис. 15), но нельзя исключать, что поверхность частиц твёрдой фазы имела реакцию более щелочную, чем фаза жидкая.

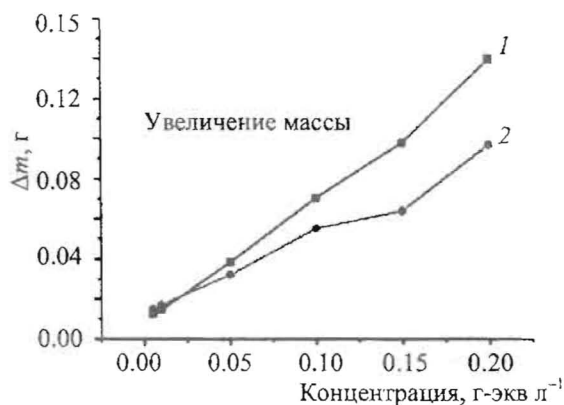


Рис. 16. Зависимость изменения массы навесок от концентрации растворов LaCl₃ (1) и CuCl₂ (2).

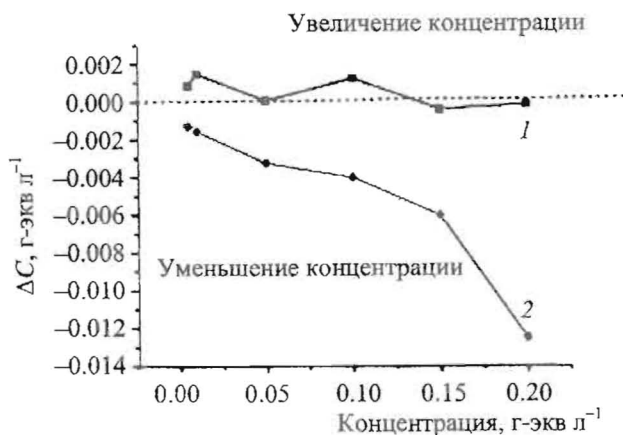


Рис. 17. Изменение концентрации ионов металла для растворов LaCl₃ (1) и CuCl₂ (2).

Доказательством этого предположения может служить необычный характер изменения рН раствора при взаимодействии золы с растворами хлорида меди (рис. 12). В то же время можно практически исключить вероятность образования малорастворимых соединений для ионов щелочных и щелочноземельных металлов, и даже для лантана (рН начала образования гидроксида ~ 8 [11]).

Поглощение ионов этих металлов может быть объяснено ионным обменом; это предположение подтверждается уменьшением (в ряде случаев) концентраций M^{2+} , увеличением масс навесок золы, характером изменений рН. Эти явления отмечаются при взаимодействии золы с растворами солей кальция, бария, лантана и, с учётом указанной ранее возможности образования гидролизированных соединений, меди. Напротив, при взаимодействии с растворами солей щелочных металлов нередко наблюдается парадоксальное увеличение концентраций M^{2+} ; однако при рассмотрении этих фактов следует иметь в виду сложный состав равновесных растворов.

Наконец, нельзя исключать возможность необменного поглощения компонентов раствора, которое может быть неодинаковым для растворителя и растворённых веществ. Однако такое предположение не объясняет характер зависимостей рН, Δt и ΔC от концентрации и свойств ионов.

По всей вероятности, при контакте зол (в том числе КЗ-1) с растворами электролитов протекает параллельно несколько процессов, к которым относятся растворение части твёрдой фазы, ионный обмен, осаждение малорастворимых соединений. Возможно также одновременное протекание двух и более процессов, одно- или противоположно направленных. Например, при контакте золы с растворами солей легко гидролизующихся металлов процессы ионного обмена и осаждения могут протекать параллельно и приводить к одному результату – извлечению ионов этого металла из раствора. Напротив, растворение компонентов золы и обменное или необменное поглощение ионов, входящих в состав твёрдой фазы (например, K^+), ведут к противоположным результатам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые как ранее, так и на данном этапе исследования позволяют описать ход взаимо-

действий между золой и растворами электролитов, высказать обоснованные предположения о характере протекающих при этом процессов и с определённой степенью достоверности предсказать поведение зол ТЭС в определённых условиях. Например: при взаимодействии золы Карагандинского угля с водными растворами солей двух- и трёхвалентных металлов, в том числе тяжёлых (к которым относятся ртуть, медь, свинец, кадмий и т. д.), следует ожидать более или менее эффективного перехода этих металлов в твёрдую фазу. Следует также ожидать частичного растворения самой золы, но ионы, выделяющиеся при этом, значительно менее опасны, чем ионы тяжёлых металлов. Таким образом, данная зола может быть использована в качестве недорогого поглотителя токсикантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантелеев, В.Г., Ларина, Э.А., Мелентьев, В.А. и др., *Состав и свойства золы и шлака ТЭС*, Ленинград: Энергоатомиздат, 1985.
2. Кизильштейн, Л.Я., Дубов, И.В., Шпицглиз, А.Л., Парада, С.Г., *Компоненты зол и шлаков ТЭС*, Москва: Энергоатомиздат, 1995.
3. *Труды Междунар. науч.-практ. конф. "Экология в энергетике – 2005"*, Москва: Изд. МАИ, 2005.
4. Овчаренко, Г.И., *Золы углей КАТЭКа в строительных материалах*, Красноярск: Изд.о КрГУ, 1991.
5. Вязова, Н.Г., Крюкова, В.Н., Писарькова, Е.А., Латышев, В.П., *Химия твёрдого топлива*, 2006, № 1, С. 70.
6. Белюстин, А.А., Кисельгоф, Г.В., Григорова, Н.С. и др., *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2004, Т. 4, Спец. вып., С. 22.
7. Григорова, Н.С., Кисельгоф, Г.В., Синякова, М.А. и др., *Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ*, 2004, С. 111.
8. Синякова, М.А., Григорова, Н.С., Окунев, С.И., Островский, Д.С., *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2007, Т. 7, Вып. 5, С. 748.
9. Синякова, М.А., Григорова, Н.С., Бурова, Н.В., Лебедева, Е.В., *Экологическая химия*, 2008, Вып. 4, С. 248.
10. Прудников, М.К., Синякова, М.А., *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2011, Т. 11, Вып. 6, С. 777.
11. *Справочник химика*, Т. IV, Москва–Ленинград: Химия, 1965.

Equilibrium and Kinetics of Interaction of Karaganda Coal Ash with Metal Salts Solution

M. K. Prudnikov, M. A. Sinyakova, and L. A. Karmanova

*St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia
e-mail: maksaika@list.ru, kafischem@yandex.ru*

Abstract—The interaction of solutions of metals from the ashes of the Karaganda coal was studied. There is a redistribution of metal ions between the ash and the solution, the nature and quantity of the process depend on the properties of the metal and its concentration in solution.

Key words: ash, metal ions, ion exchange.