



УДК 541.183.1

Взаимодействие золы карагандинского угля с растворами солей щелочных металлов

Прудников М.К., Синякова М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20.05.2011 г.

Аннотация

Исследовано взаимодействие золы Карагандинского каменного угля с растворами KCl, CsCl и LiCl. Описана кинетика процесса взаимодействия и установлена зависимость его характеристик от концентрации.

Ключевые слова: золы, ионный обмен

The interaction of ash of Karaganda black coal with the solution KCl, CsCl and LiCl was investigated. The kinetics of interaction process was described and dependence of its characteristics on the concentration was established.

Keywords: fly ash, ion exchange

Введение

Одной из важнейших экологических проблем современности является проблема переработки отходов. К числу крупнотоннажных технологических отходов относятся золы и шлаки, образующиеся при сжигании твёрдых видов топлива. Золошлаковые материалы относятся к категории отходов, утилизация которых не только технологически возможна, но и зачастую экономически оправдана; более трети образующихся на территории России зол используется в производстве строительных материалов, как сырьё для извлечения редких элементов: германия, галлия, скандия, иттрия, для заполнения отработанных шахт и т.д. [1–5].

Теоретическая часть

В конце 90-ых годов прошлого века исследования вод реки Нуры (Казахстан) позволили установить, что лежащая на дне реки летучая зола Карагандинского каменного угля, образовавшаяся в результате деятельности местной ТЭС, на протяжении 45 лет поглощала ионы ртути, поступающие в реку в результате сброса сточных вод ПО «Карбид»; таким образом, зола сыграла роль своего рода «очистного сооружения». Эта ситуация послужила стимулом к началу программы

комплексных исследований кислотно-основных и сорбционных свойств зол различных видов углей в Лаборатории ионного обмена СПбГУ [6 - 8].

Ранее было установлено, что золы способны поглощать из растворов ионы ртути [8], цинка, при определённых условиях – натрия [9]. Причинами первых двух процессов могли быть ионный обмен, необменная сорбция, осаждение в виде малорастворимых соединений; в случае извлечения натрия могли иметь место ионный обмен или необменная сорбция.

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия зол с растворами солей щелочных металлов: калия, цезия и лития.

Данные предыдущих исследований позволяли допустить, что результаты эксперимента могут оказаться спорными или трудноинтерпретируемыми, но несомненным достоинством щелочных металлов в данном случае являлась высокая растворимость их солей, позволявшая практически исключить возможность образования малорастворимых соединений.

Объектом исследований являлась зола концентрата Карагандинского каменного угля, сожженная на ТЭЦ-1, г. Алма-Ата, Казахстан, в 1995 г. (далее - КЗ-1).

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

Производилось фракционирование золы на ситах, позволившее установить, что основная масса частиц имеет размеры от 0,1 до 0,84 мм (табл. 2). Основными компонентами золы являются кварц и алюмосиликаты, в меньших количествах присутствуют оксиды и силикаты железа, кальция и т. д. Большинство этих веществ обладают свойствами неорганических ионообменников. Можно отметить, что при фракционировании основная часть «редких», неосновных компонентов золы сосредотачивается в самой крупной фракции; это подтверждается даже результатами визуального наблюдения. Напротив, мельчайшая фракция не отличается разнообразием состава (табл. 2).

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа фракций золы

№ фракции	Размеры частиц, мм	Доля фракции, %	Основные компоненты (по данным рентгенофазового анализа)
1	0,84<d	3	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , SiO ₂ (α-кристобалит), (Ca _{0,04} Mg _{0,45} Fe _{0,48})SiO ₃ (пигеонит), аморфная фаза.
2	0,1<d<0,84	89	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , аморфная фаза, Fe ₂ O ₃ (гематит), Fe ₃ O ₄ .
3	d<0,1	8	SiO ₂ (α-кварц), Al ₂ SiO ₅ , аморфная фаза.

Методическая часть

Первым этапом работы было изучение кинетики взаимодействия золы с растворами KCl различной концентрации. Для этого навески золы массой по 0,5 г каждая приводили в контакт с 0,01, 0,05 и 0,1 м растворами хлорида калия и выдерживали в течение 28 дней. Через определённые промежутки времени

проводился контроль pH; через 7, 14 и 28 дней по две навески отфильтровывали, высушивали на воздухе и определяли массу золы после контакта с раствором.

При изучении зависимости параметров взаимодействия от концентрации хлорида щелочного металла навески золы массой по 0,5 г каждая приводили в контакт с растворами различной концентрации и выдерживали в течение 7 дней. При работе с KCl и CsCl использовались 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,15 и 0,2 м растворы; при работе с LiCl концентрации растворов были увеличены в 10 раз и составили 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5 и 2 моль/л. После выдерживания измеряли pH суспензии, навески отфильтровывали, высушивали на воздухе и определяли массу золы после контакта с раствором, pH фильтрата и концентрацию щелочного металла в нём. Для последней цели использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS-1N.

Обсуждение результатов

Исследования кинетики взаимодействия золы с растворами хлорида калия показали, что зависимости pH суспензии контакта для всех исследованных концентраций имеют схожий вид: сначала pH возрастает, затем снижается, и, наконец, стабилизируется (рис. 1). Массы навесок в 0,05 и 0,1 м растворах увеличиваются по отношению к исходной, причём увеличиваются тем заметнее, чем больше концентрация соли; в разбавленном 0,01 м растворе масса золы уменьшается (рис. 2). Вид зависимостей Δm от времени для всех концентраций аналогичен. Наиболее сложные результаты получаются при определении концентрации ионов K^+ в фильтратах. При контакте золы с раствором с исходной концентрацией 0,01 моль/л разница между равновесной и исходной концентрацией калия положительна, т. е. ионы металлы переходят из золы в раствор, а при взаимодействии с 0,1 м раствором ΔC отрицательна - ионы калия мигрируют из раствора в золу (рис. 3).

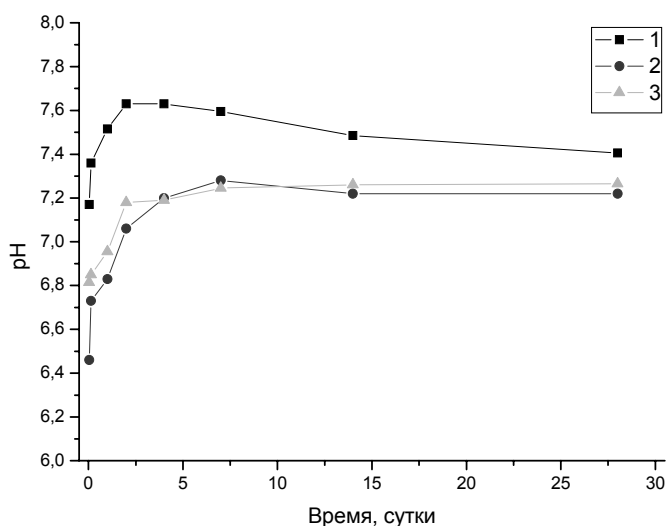


Рис. 1. Изменение pH суспензий зол при контакте для 0,01 м (1), 0,05 м (2) и 0,1 м (3) растворов KCl

Следовательно, 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. Вторым процессом 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 временная зависимость их развития определяются исходной концентрацией соли.

При взаимодействии золы с растворами KCl, CsCl и LiCl различной концентрации были получены результаты, аналогичные для всех трёх солей.

Зависимости pH суспензии и фильтрата от исходной концентрации соли имеют сложный характер, но относительно небольшой разброс (но больше пределов погрешности); pH фильтратов во всех случаях меньше, чем pH соответствующих суспензий (рис. 4).

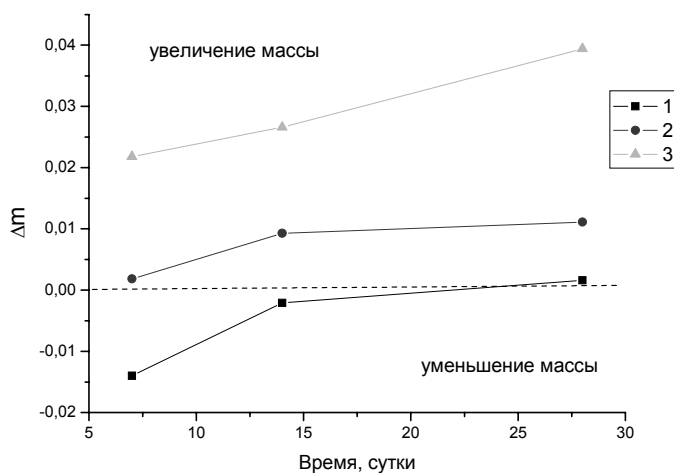


Рис. 2. Изменение масс навесок золы при контакте для 0,01 м (1), 0,05 м (2) и 0,1 м (3) растворов KCl

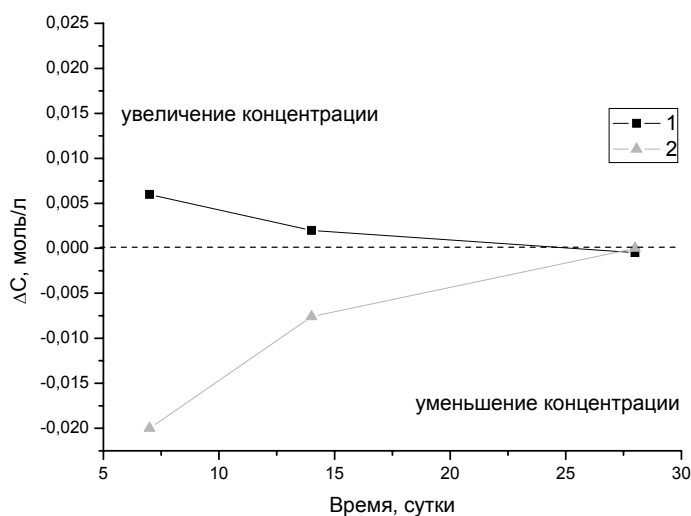


Рис. 3. Изменение концентраций ионов K^+ при контакте золы с 0,01 м (1) и 0,1 м (2) растворами KCl

При увеличении 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. Это особенно заметно при сопоставлении всех зависимостей на одном графике (рис. 6).

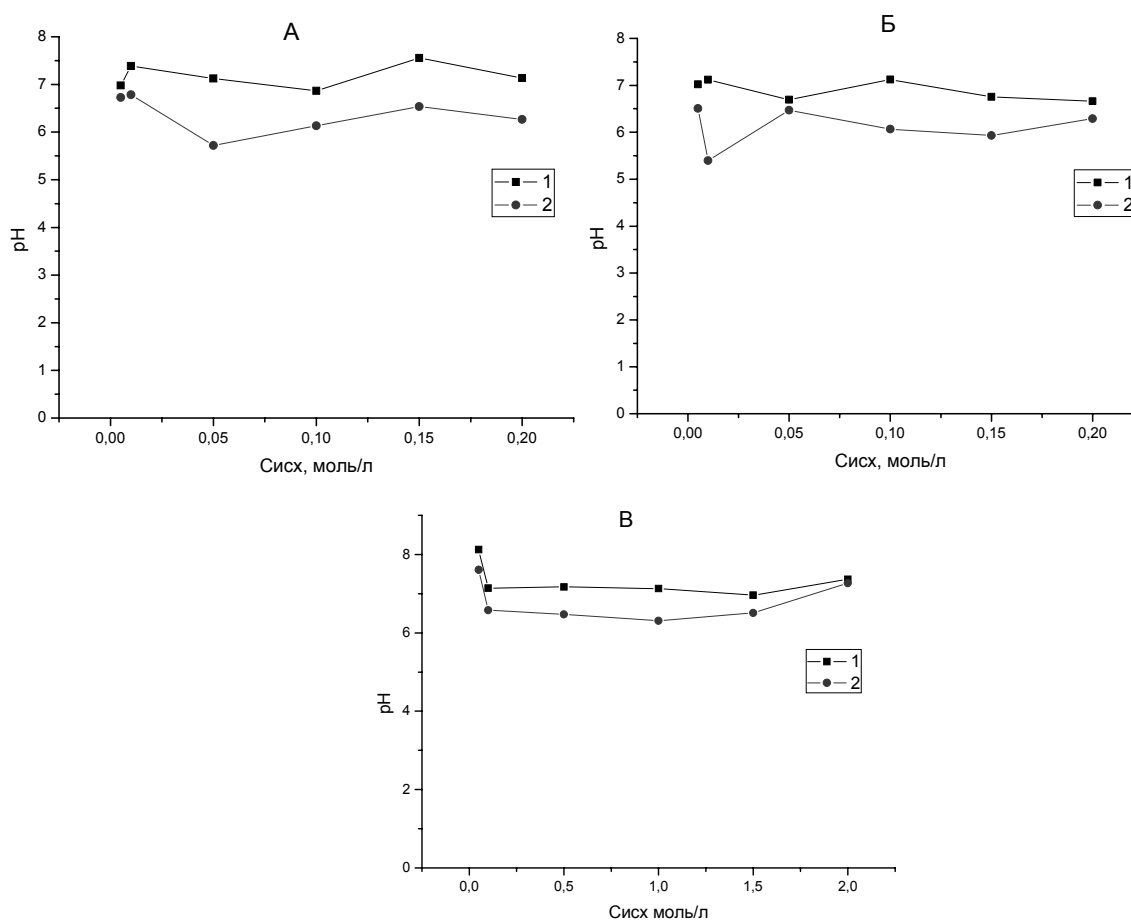


Рис. 4. Зависимость pH суспензий (1) и фильтратов (2) от исходной концентрации растворов KCl (А), CsCl (Б) и LiCl (В)

Зависимости равновесной концентрации ионов калия, цезия и лития от исходной концентрации тех же металлов имеет сложный и труднообъяснимый характер (рис. 7). Они совершенно не похожи друг на друга. 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 годится: цезий и литий в золе присутствуют в следовых количествах – от 0,6 до 17,1 г на тонну [3].

Таким образом, данные по равновесным концентрациям K^+ , Cs^{+} и Li^+ не подтверждают предположение об их обменном или необменном поглощении золой. Однако следует иметь в виду, что золы содержат – хотя и в совершенно различных количествах – почти все элементы таблицы Менделеева, а растворы после контакта с золой весьма сложны по составу [6, 8]; последнее обстоятельство существенно затрудняет анализ равновесных растворов. Можно предположить, что при контакте золы с растворами происходит поглощение золой молекул воды – но такая возможность резко диссонирует с данными о составе золы и с данными о четкой зависимости Δm от концентрации и вида катиона соли.

Последние же недвусмысленно свидетельствуют, что изменения массы навески золы прямо пропорциональны концентрации соли и атомной массе катиона. Следовательно, логично предположить сорбцию этих ионов твердой фазой – золой.

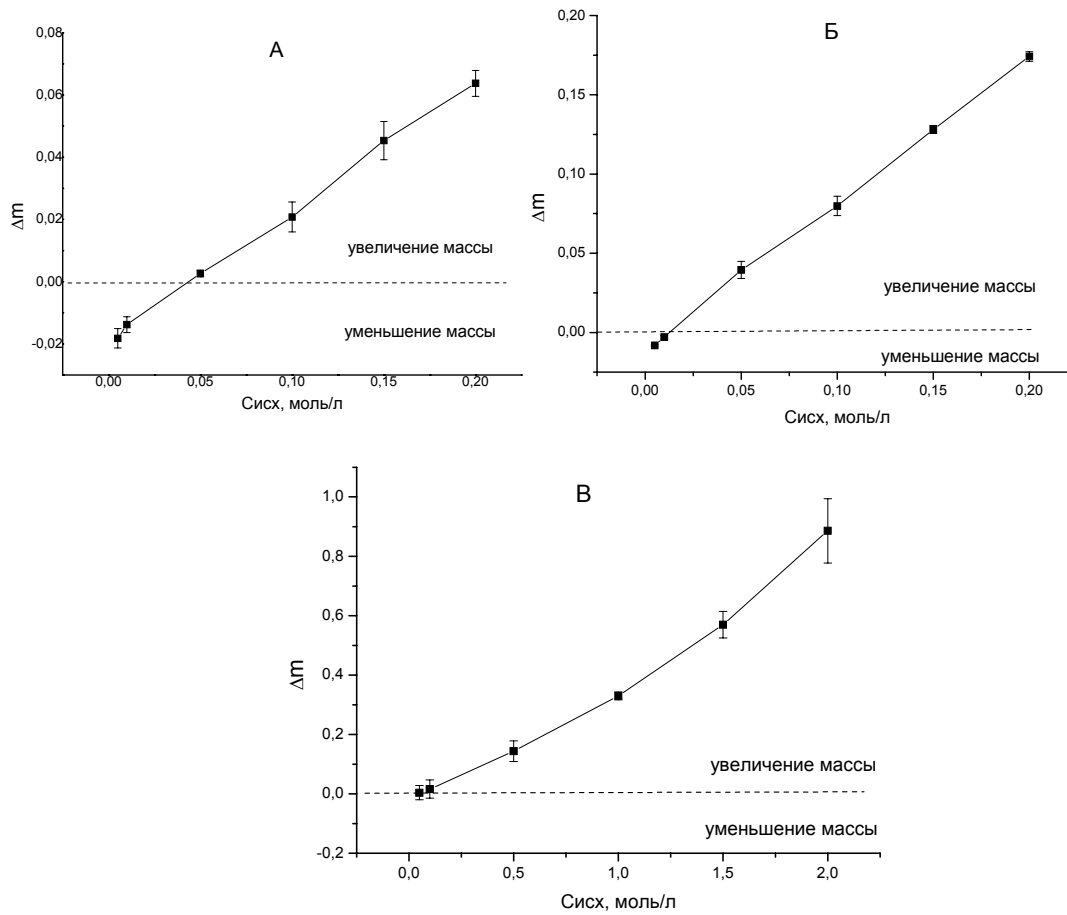


Рис. 5. Зависимость изменения массы золы от концентрации растворов KCl (А), CsCl (Б) и LiCl (В)

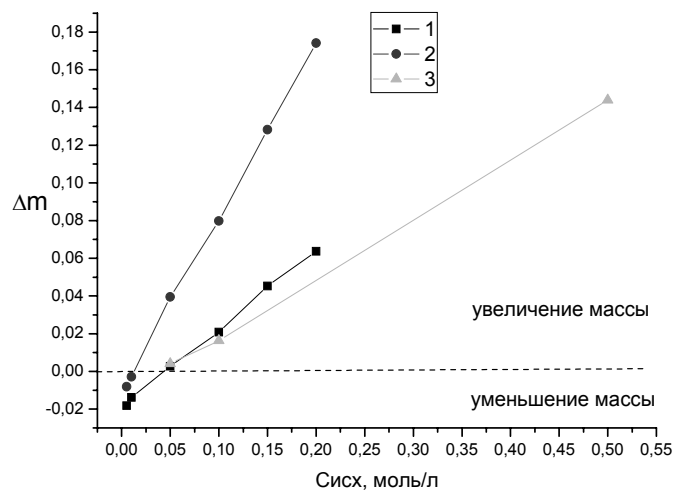


Рис. 6. Зависимость изменения массы навесок от концентрации растворов KCl (1), CsCl (2) и LiCl (3)

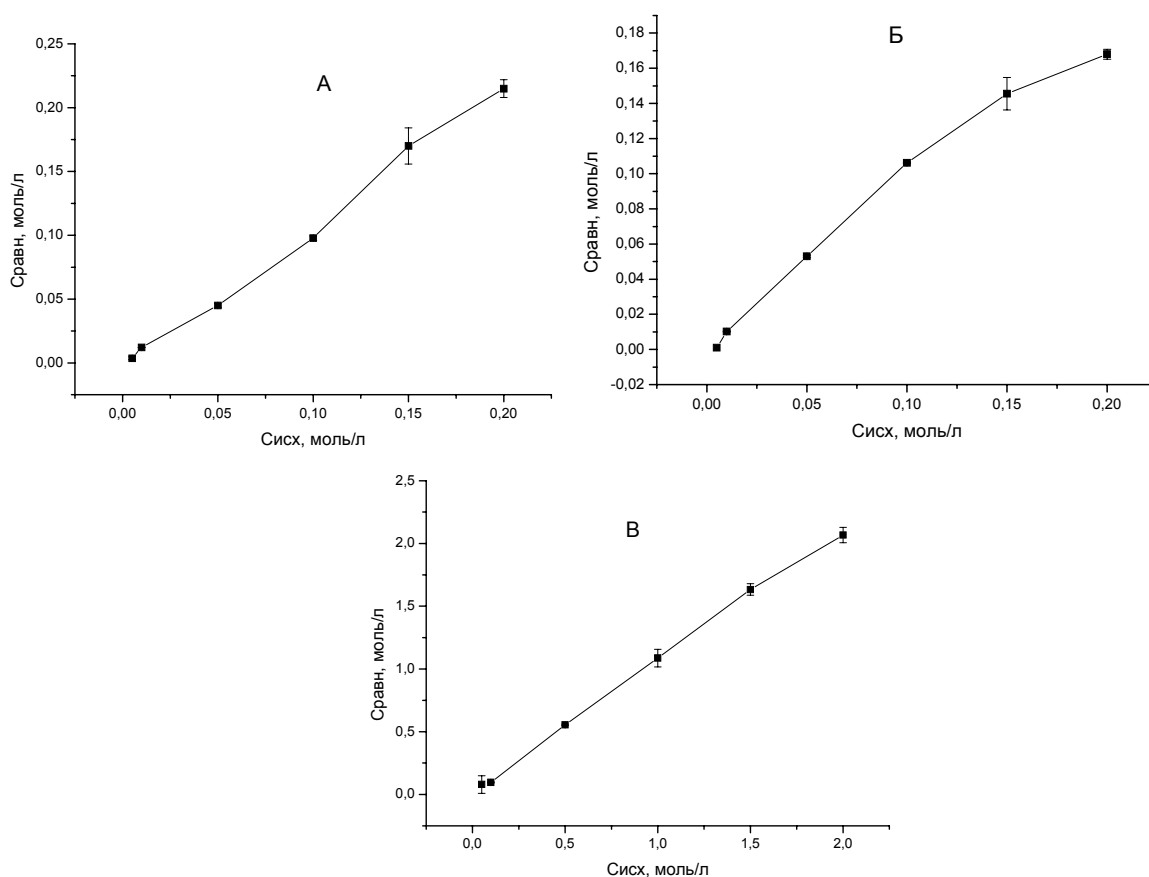


Рис. 7. Зависимость равновесной концентрации ионов K^+ от исходной для растворов KCl (А), CsCl (Б) и LiCl (В)

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что при взаимодействии золы Карагандинского каменного угля с растворами солей щелочных металлов протекают процессы частичного растворения золы и одновременно поглощения компонентов раствора. Соотношение вкладов обоих этих процессов и интенсивность их развития зависят прежде всего от концентрации солевого раствора, находящегося в контакте с золой. К числу поглощаемых золой компонентов относятся катионы щелочных металлов; их переход из золы в раствор может объясняться ионным обменом или необменной сорбцией, и, безусловно, усиливается при увеличении концентрации соли металла.

Список литературы

1. Пантелеев В. Г., Ларина Э. А., Мелентьев В. А. и др. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Л.: Энергоатомиздат, 1985. - 288 с.
2. Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В, Шпицглиз А. Л., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
3. Труды Междунар. науч.-практ. конф. «Экология в энергетике – 2005». Москва, 19-21 октября 2005 года. М.: Изд-во МАИ, 2005. - 272с.

4. Овчаренко Г. И. Золои углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: Изд-во КрГУ, 1991. - 214 с.
5. Вязова Н. Г., Крюкова В. Н., Писарькова Е. А., Латышев В. П. // Химия твёрдого топлива, 2006. № 1. С. 70 – 74.
6. Белюстин А.А., Кисельгоф Г.В., Григорова Н.С. и др. Взаимодействие угольной золы с водой и растворами кислоты. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2004. Т. 4. Специальный выпуск. С. 22 – 39.
7. Григорова Н.С., Кисельгоф Г.В., Синякова М.А. и др. Возможность применения крупнотоннажных промышленных отходов на примере зол бурых и каменных углей / Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 111 – 113.
8. Синякова М. А., Григорова Н. С., Окунев С. И., Островский Д. С. Кислотно-основные и ионообменные свойства зол каменных и бурых углей. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 748 – 758.
9. Синякова М. А., Григорова Н. С., Бурова Н. В., Лебедева Е. В. Взаимодействие каменноугольных зол с растворами NaCl // Экологическая химия, 2008. Вып. 4. С. 248 – 254.

Прудников Максим Константинович – студент 6-го курса (магистратура) химического факультета СПбГУ, Санкт-Петербург, тел. (812) 428-45-76

Синякова Мария Александровна – к. х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета СПбГУ, Санкт-Петербург, тел. (812) 428-45-76

Prudnikov Maxim K. – student of 6th year (MA course), Saint-Petersburg,

Siniakova Maria A. - reader of Saint-Petersburg University, Candidate of chemistry, Saint-Petersburg, tel. (812) 428-45-76, e-mail kafischem@yandex.ru.