

УДК 541.183

Н.В.Сыч, М.Ф.Ковтун, В.П.Волынец

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТРАЦИТОВОГО КАТИОНООБМЕННИКА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Определены закономерности окисления антрацита разной степени активации в интервале температур 300—400 °С. Изучена сорбция ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) из водных растворов, оценена эффективность использования антрацита в качестве катионообменника.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что многие виды природных углей, подобно активным углям, обладают катионообменными свойствами, которые можно усилить путем окислительной и термической обработки [1—4]. Окислением обычных активных углей (АУ) при нагревании до 350—450 °С в атмосфере воздуха получают так называемые окисленные угли (ОУ) [1, 5], обладающие выраженной способностью к избирательному ионному обмену вследствие наличия на их поверхности кислотных групп, замещающих ионы водорода на катионы металлов. Они проявляют также способность к образованию поверхностных комплексов разной прочности с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами (КПФГ) при сорбции ионов металлов [1]. Эти свойства можно эффективно использовать для глубокой очистки технологических растворов, избирательного выделения и концентрирования микропримесей [6], при получении высококачественных препаратов и др.

Для широкомасштабного проведения процессов водоочистки и водоподготовки, удаления ионов тяжелых металлов важным аспектом является также цена используемых сорбционных материалов. И в этом случае образующиеся на предприятиях угольной промышленности отходы мелких фракций антрацита могут служить привлекательным технологическим сырьем для получения качественных и дешевых активированных углей и катионообменников. Кроме этого, использование мелких фракций антрацита позволит расширить ассортимент сорбционных материалов с полезными свойствами и широким спектром применения.

В связи с этим представляется интересным изучить возможность получения катионообмен-

ника на основе антрацита — дешевого природного ископаемого угля с неограниченными запасами, высоким содержанием углерода, низкой зольностью.

Цель данной работы — поиск оптимальных температурно-временных условий окисления частично активированного антрацита, изучение сорбции ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) из водных растворов с солевым фоном, оценка эффективности его использования в качестве катионообменника.

В качестве объекта исследования использовали антрацит марки А Донецкого бассейна (Свердловск, Луганская обл.), измельченный до фракции размером 0.5—2.0 мм.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Первоначально антрацит активировали водяным паром при температуре 850 °С до степеней обгара 20, 40 и 60 %. Полученные активаты окисляли в атмосфере увлажненного воздуха при температуре 300, 350 и 400 °С до достижения степени обгара 20—30 %. Для оценки эффективности окисления активированного антрацита окислительной обработке подвергали и исходный (ископаемый) уголь.

В процессе окисления фиксировали величину обгара за определенные промежутки времени, определяли достигаемые значения статической обменной емкости (СОЕ).

В отдельных случаях проводили измерение величины рН окисленных образцов, измеряли объем сорбционных пор по бензолу и метанолу [7], изучали сорбционную активность по иоду и метиленовому голубому, измеряли удельную поверхность по аргону, выполняли анализ кислородсодержащих групп путем титрования основаниями

различной силы (метод Бема) [8]. Согласно этому методу общее содержание кислородсодержащих карбоксильных и фенольных групп определяли по сорбции 0.1 н. раствора NaOH, слабо- и сильнокислотных карбоксильных — по 0.1 н. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, сильнокислотных карбоксильных — по 0.1 н. NaHCO<sub>3</sub>. По соответствующей разности в величинах COE устанавливали содержание фенольных и слабокислотных карбоксильных групп.

Известно [3], что существенное влияние на обменную емкость углеродного катионообменника оказывает химическая природа сырья, его пористость и удельная поверхность, то есть факторы, определяющие количество доступных реакционных центров, на которых осуществляется формирование ионогенных групп.

Каменные угли и антрацит в частности — своеобразные природные соединения с неразвитой пористостью. Удельная поверхность ископаемого антрацита невелика (0.7—1.0 м<sup>2</sup>/г), поэтому проведение предварительного активирования исследуемых образцов имеет своей целью развитие системы пор, образование новых активных центров, доступных кислороду воздуха. В свою очередь, образование на поверхности ОУ различных кислотных группировок, содержащих координационно ненасыщенные атомы кислорода и связанных с системой сопряженных связей, способствует тому, что при последующем взаимодействии углей с отдельными катионами металлов происходит не только обмен ионов водорода на катионы, но и образование более или менее прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы углей выступают в качестве лигандов.

Для понимания процесса окисления антрацита большое значение имеет изучение кинетики нарастания статической обменной емкости при повышении температуры. Это важно для определения оптимальных температурных границ устойчивости образующихся кислородсодержащих групп, принимающих участие в катионообменных процессах.

Из кинетических кривых, приведенных на рис. 1, следует, что скорость накопления функциональных групп во всех рассматриваемых случаях растет с повышением температуры. Так, чтобы достичь степени окисления, характеризующейся COE = 1.0 мг-экв/г при 300 °С, необходимо несколько десятков часов, тогда как при 350

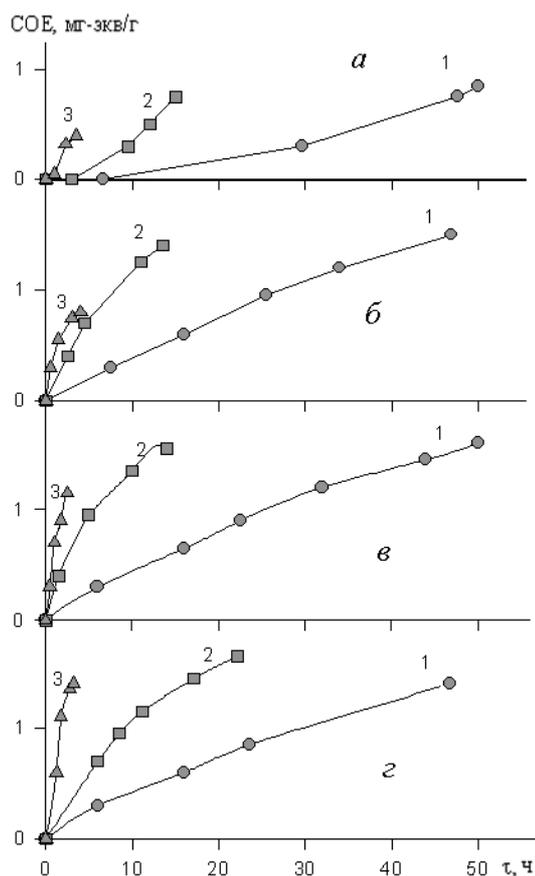


Рис. 1. Кинетические кривые изменения статической обменной емкости COE, мг-экв/г в процессе окисления образцов исходного (а) и предварительно активированных до степени обгара 20 (б), 40 (в), 60 % (г) образцов антрацита. Температура окисления, °С: 1 – 300, 2 – 350, 3 – 400. *t* – время, ч.

°С для этого требуется 6–8 ч, а при 400 °С — 2–4 ч. Характер кинетических кривых принципиально не изменяется для образцов с предварительным активированием — линейность на первоначальном участке с последующей тенденцией к “насыщению”. Для исходного антрацита характерна вогнутость кривых, обусловленная неэффективностью процесса окисления на начальном участке, по-видимому, из-за неразвитости поверхности. Для образцов антрацита, предварительно активированных до 20–60 %-го обгара, достигаемые величины COE достаточно близки по значению. При окислении же исходного антрацита показатель COE существенно ниже; при этом наблюдается также вспучивание материала, сопровождающееся увеличением его объема.

Из рис. 2 видно, что формирование протоногенных групп на поверхности образцов антрацита при их окислении сопровождается различной потерей массы (обгаром) в зависимости от температуры обработки. При 300 °С образцы предварительно активированного антрацита характеризуются резким набором СОЕ, в то время как для исходного антрацита накопление СОЕ замедляется и достигаемые величины при соответствующих значениях обгара значительно ниже. При более высокой температуре окисления разница для исходного и активированных образцов становится еще более ощутимой. При этом наблюдается влияние степени предварительного активирования — чем выше обгар при активировании, тем больше величина достигаемых значений СОЕ при соответствующих значениях обгара. Из рис. 2 также следует, что интервал 300—350 °С является оптимальным для проведения окисления. При более высокой температуре, по-видимому, интенсифицируется процесс горения углерода и, соответственно, уменьшается доля поверхностных функциональных групп.

Для проведения сорбционных исследований в качестве объектов были взяты образцы активированного и окисленного антрацита, характеристика которых приведена в таблице.

Сорбционные свойства получаемых катионообменников оценивали путем проведения сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  из раствора Рингера, содержащего в качестве солевого фона, г/л:  $\text{NaCl}$  – 9.0,  $\text{KCl}$  – 0.42,  $\text{CaCl}_2$  – 0.24,  $\text{NaHCO}_3$  – 0.15. Сорбционные испытания проводили при pH 4 в статичес-

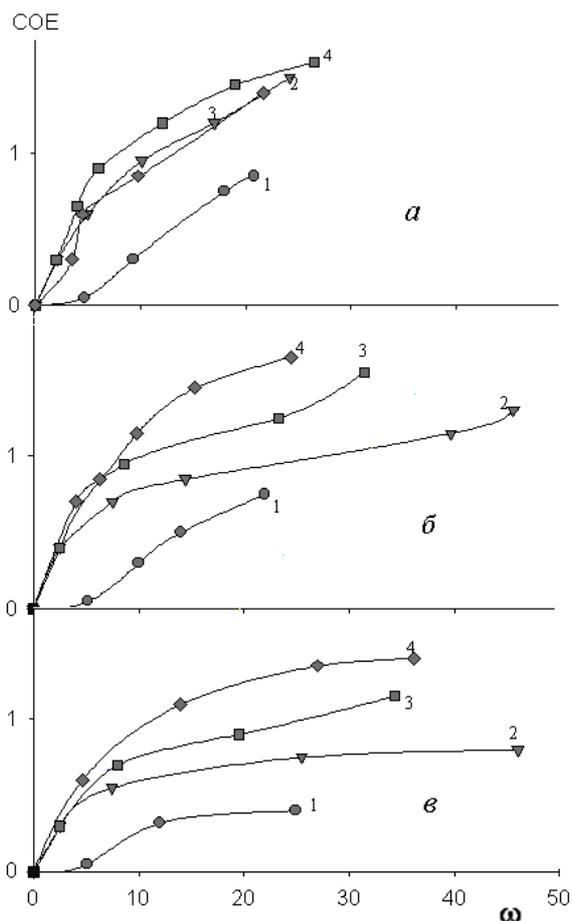


Рис. 2. Зависимость величины СОЕ, мг-экв/г от степени обгара  $\omega$ , % в процессе окисления исходного (1) и предварительно активированных до степени обгара 20 (2), 40 (3) и 60 % (4) образцов антрацита. Температура окисления: а — 300, б — 350, в — 400 °С.

**Физико-химические и порометрические характеристики исследуемых углей**

Уголь	$\rho^*$ , г/см <sup>3</sup>	рН	Об-гар**, %	СОЕ, мг-экв/г		Z ***, мг-экв/г			$W_s$ , см <sup>3</sup> /г		Сорбция		$S_{уд}$ по аргону, м <sup>2</sup> /г
				HCl	NaOH	сильных карбоксильных	слабых карбоксильных	фенольных	по C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	по CH <sub>3</sub> OH	I <sub>2</sub> , %	МГ****, мг/г	
Антрацит активированный	0.50	8.98	62	0.6	—	—	—	—	0.35	0.35	75	100	842
Антрацит окисленный	0.42	3.53	68.4	0	1.5	0.8	0.1	0.6	0.39	0.39	61	112	930

\*  $\rho$  — Насыпная плотность; \*\* величина обгара приведена с учетом предварительного активирования исходного сырья; \*\*\* Z — количество кислородсодержащих групп; \*\*\*\* МГ — метиленовый голубой.

ких условиях при соотношении Т:Ж=1:100 и времени контакта при непрерывном перемешивании не менее 6 ч. Концентрацию ионов в модельном растворе, имитирующем многокомпонентную систему, содержащую ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , до и после установления сорбционного равновесия определяли по стандартной методике на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115М-1.

Зная концентрации фильтрата до ( $C_0$ ) и после сорбции ( $C_p$ ), навеску сорбента ( $m$ ) и объем раствора заливаемой пробы ( $V$ ), рассчитывали величину сорбции ( $A$ ) и коэффициент распределения ( $K_p$ ) для сорбируемых ионов металлов по формулам:

$$A = (C_0 - C_p)V/m ;$$

$$K_p = A/C_p \cdot 1000 .$$

Анализ представленных на рис. 3 изотерм

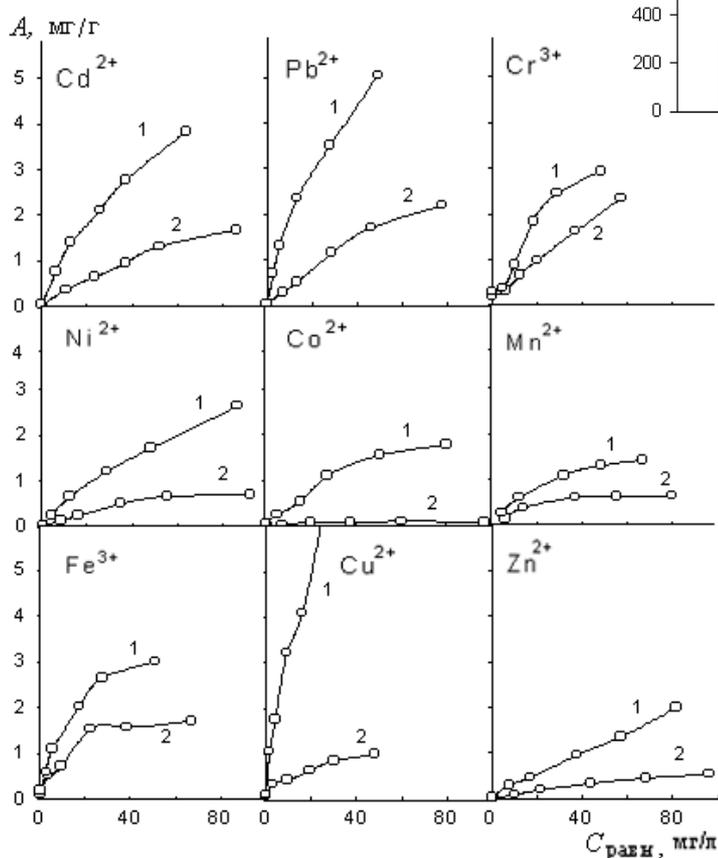


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов из раствора Рингера при pH 4 на окисленном при температуре 300 °С (1) и активированном (2) образцах антрацита.  $A$  — сорбция ионов металлов;  $C_{\text{равн}}$  — равновесная концентрация.

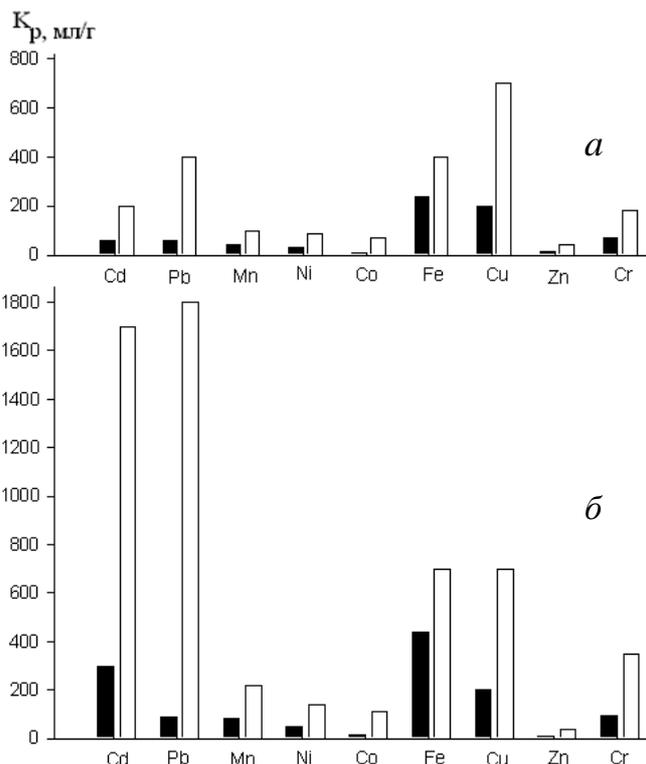
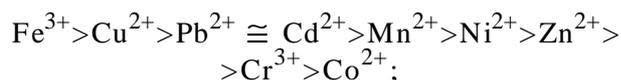


Рис. 4. Диаграмма коэффициентов распределения  $K_p$ , мл/г для образцов активированного (окрашенные столбики) и окисленного при температуре 300 °С (неокрашенные столбики) антрацита при  $C_{\text{равн}}=1$  мг/л (а) и  $C_{\text{равн}}=\text{ПДК}$  (б).

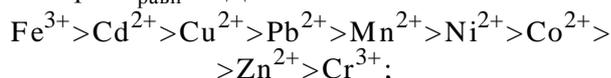
сорбции свидетельствует о том, что образцы окисленного антрацита, как и ожидалось, обладают большей способностью адсорбировать ионы тяжелых металлов, чем исходные активированные аналоги. Эффективность сорбции в каждом конкретном случае оценивалась путем сравнения величин  $K_p$  для активированных и окисленных образцов при стандартных условиях:  $C_{\text{равн}} = 1$  мг/л и  $C_{\text{равн}}=\text{ПДК}$  исследуемых катионов (рис. 4), величины которых в водах питьевого водоснабжения составляют согласно ГОСТ2874-82, мг/л:  $\text{Cu}^{2+} - 1.0$ ;  $\text{Pb}^{2+} - 0.03$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 5.0$ ;  $\text{Cr}^{3+} - 0.05$ ;  $\text{Mn}^{2+} - 0.1$ ;  $\text{Fe}^{3+} - 0.3$ ;  $\text{Co}^{2+} - 0.1$ ;  $\text{Ni}^{2+} - 0.1$ ;  $\text{Cd}^{2+} - 0.001$ . По способности поглощаться исследованные катионы могут быть расположены в следующие ряды активности:

— активированный антрацит:

при  $C_{\text{равн}}=1$  мг/л —

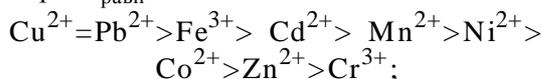


при  $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$  —

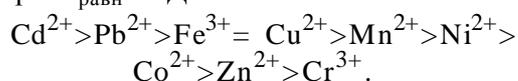


— окисленный антрацит:

при  $C_{\text{равн}} = 1 \text{ мг/л}$  —



при  $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$  —



Из диаграммы (рис. 4), где представлены численные значения  $K_p$ , видно, что наибольшая селективность сорбции отмечается у катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . При этом сорбционная способность окисленных образцов повышается при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  в 3.5 раза,  $\text{Cd}^{2+}$  – в 6,  $\text{Pb}^{2+}$  – в 18 раз. Для остальных катионов характерно увеличение  $K_p$  в 2–3 раза. Такое расположение ионов в рядах активности делает перспективным использование антрацитового катионообменника, в особенности, для очистки воды от токсичных тяжелых металлов, а также для извлечения микропримесей ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  при кондиционировании технологических растворов.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, можно заключить, что эффективность окисления антрацита влажным воздухом и достижение значительных величин СОЕ определяется температурными условиями ведения процесса, а также степенью предварительного активирования антрацита. Оптимальным температурным интервалом для получения максимальных значений СОЕ является интервал 300–350 °С при обгаре предварительно активированных образцов на уровне 40–60 %. В результате окисления активированного антрацита существенно повышается объем сорбционных пор, удельная поверхность и, как следствие, сорбционная активность по тестируемым

веществам. Кроме того, окисленный антрацит обладает выраженными свойствами карбоксильного катионита по отношению к многозарядным ионам металлов. Установлены ряды активности поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  активированными и окисленными образцами антрацита при стандартных условиях ( $C_{\text{равн}} = 1 \text{ мг/л}$  и  $C_{\text{равн}} = \text{ПДК}$ ) и выявлена достаточно высокая селективность сорбции окисленным антрацитом ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  из сложного солевого раствора.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено закономірності окиснення антрацита різного ступеня активації в інтервалі температур 300–400 °С. Вивчено сорбцію іонів важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) із водних розчинів, оцінено ефективність використання антрациту в якості катионообмінника.

**SUMMARY.** The peculiarities of anthracite oxidation at a temperature interval 300–400 °C have been defined. The sorption activity of cation exchanger concerning the removal of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) from complicated salt solutions have been studied. The efficiency of its application as cationexchanger has been evaluated.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.
3. *Бутузова Л.Ф.* Адсорбенты на основе природных углей. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1989.
4. *Бутузова Л.Ф.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Донецк, 1999.
5. *Lyubchik S.B., Benaddi H., Shapranov V.V., Beguin F.* // Carbon. -1997. -**35**. -P. 162–165.
6. *Lyubchik S.B., Tikhonova L.P., Tarasenko Yu.A. et al.* // Appl. Surface Science. -2006. -**252**, № 17. -P. 6084–6088.
7. *Кельцев Н.К.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. *Boehm H.P.* // Adv. Catal. and Relat. Subj. -1966. № 16. -P. 179–274.