

МРНТИ 31.15.35

Н.Ю. Назаргалина¹ – основной автор, | ©
И.Г. Цой², Г.Б. Кенешбаева³¹Магистрант, ²Канд. хим. наук, доцент, ³Магистрант

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0003-4998-9617>^{1,2,3}Таразский региональный университет им. М. Х. Дулати

г. Тараз, Республика Казахстан

¹nadezhda_forever@mail.ru, ²tsoyirinagen@mail.ru<https://doi.org/10.55956/GHXQ9872>

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ИСКОПАЕМЫМИ УГЛЯМИ

Аннотация. Представлены результаты исследования адсорбции гидрофитных растворов маркера низкомолекулярных токсинов (красителя метиленового синего) на угольных адсорбентах. Выявлено, что обработка углей соляной кислотой низкой концентрации более эффективна, чем использование этой же кислоты с более высокой концентрацией. Адсорбционная активность образцов углей оценивалась по остаточной концентрации красителя спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: адсорбция, уголь активированный, древесный уголь, каменный уголь, шлак, метиленовый синий.



Назаргалина, Н.Ю. Изучение адсорбционных свойств метиленового синего ископаемыми углями [Текст] / Н.Ю. Назаргалина, И.Г. Цой, Г.Б. Кенешбаева // Механика и технологии / Научный журнал. – 2023. – №1(79). – С.175-182. <https://doi.org/10.55956/GHXQ9872>

Введение. Получение на основе ископаемых углей нетопливной продукции является одной из интенсивно развивающихся отраслей химической промышленности, так как стоимость получаемых материалов значительно превышает стоимость исходного сырья. Одно из основных направлений развития – это получение адсорбентов, базирующихся на природных особенностях структуры ископаемых углей. Структура активных углей характеризуется особой «скрученностью» кристаллической решетки, получившей название турбостратной [1], при которой плоские слои углеродных колец графита повернуты относительно друг друга в пространстве. Размеры пор активных углей также отличаются широким разбросом: от нескольких нанометров и выше. Химическая природа поверхности активных углей обусловлена большим количеством и разнообразием функциональных групп: фенольная, карбонильная, карбоксильная, эфирная, енольная, лактоновая. В состав углеродных колец зачастую включаются атомы азота, серы. Эти особенности структуры определяют универсальную адсорбционную, ионообменную и каталитическую способность активных углей.

Номенклатура адсорбентов, предлагаемых на рынке, весьма разнообразна, но среди них основное предпочтение потребителями отдается

углеродным адсорбентам. Особенно широко активные угли применяют в пищевой промышленности, при очистке питьевой воды, в медицине и фармацевтике благодаря их нетоксичности. В настоящий период они выходят из сферы индустрии и всё активнее используются в сельском хозяйстве. Так, имеются примеры применения активных углей для рекультивации земель, подвергшихся загрязнению ионами тяжелых металлов [2]. В промышленных процессах, где есть потребность в очистке или разделении технологических сред, а также при решении проблем, связанных с обезвреживанием сточных вод, отходящих газов топливного оборудования, широкое применение активированного угля, несмотря на высокую эффективность, ограничивается его стоимостью. Таким образом, растущая потребность в углеродных адсорбентах, расширение сферы их применения обуславливают актуальность поиска путей их удешевления. Один из вариантов решения данной проблемы – это использование более дешевого исходного сырья, в частности, отходов теплоэнергетического производства. Исследований в области получения сорбентов на основе подобных отходов сравнительно немного, а каменные угли Казахстана практически не рассматривались с этой точки зрения.

Предпочтительным сырьём для получения активного угля являются ископаемые угли с высоким содержанием углерода и возможно низкой зольностью. Низкосортные каменные угли, отличающиеся высоким содержанием минеральных и летучих компонентов, не годятся для получения кокса, поэтому их используют главным образом, в качестве топлива. При сжигании угля углерод преобразуется в газообразные оксиды углерода, азота и серы, а также водяной пар. Минеральная составляющая угля, содержащая оксиды металлов и кремния, образует шлак. Высокая зольность углей, сжигаемых на тепловых электростанциях и котельных, приводит к возникновению проблемы складирования и утилизации золошлаковых отходов и их отрицательного влияния на окружающую среду.

В производстве электроэнергии на тепловых электростанциях в зависимости от применяемых топливных систем определенная, зачастую значительная часть мелкодисперсных минеральных частиц, находящихся во взвешенном состоянии, уносится потоком дымовых газов и загрязняет атмосферный воздух на очень больших площадях. При наличии систем газоочистки по мере остывания дымовых газов минеральные компоненты оседают в газоходах, циклонах и на фильтрах в виде легкой золы, получившей название золы-уноса или летучей золы (fly ash).

Условия и методы исследований. В качестве объекта исследования была взята летучая зола и шлак, полученные от сгорания угля Шубаркульского месторождения Карагандинской области. Для сравнения параллельно исследовались образцы исходного каменного угля, а также активированного угля.

Твердые образцы углей и золо-шлаковых отходов предварительно измельчали и просеивали через сито с диаметром ячеек 2 мм, затем промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в течение суток.

Навески образцов углей и золо-шлаковых отходов массой 1 г (точность взвешивания $\pm 0,001$ г) помещали в стаканы объемом 100 мл, приливали по 20 мл 5%-ного раствора соляной кислоты и перемешивали в течение 30 минут. По окончании обработки суспензию отстаивали, кислотный слой декантировали, а осадки промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. Осадки высушивали при комнатной температуре в

течение суток. Аналогично проводили обработку образцов 10%-ным раствором HCl. Высушенные образцы хранили в эксикаторе для дальнейшего использования.

Для определения сорбционной емкости использовали стандартный метод с применением основного красителя метиленового синего (МС). Для этого навески исследуемых образцов массой 0,1 г (точность взвешивания $\pm 0,001$ г) помещали в колбы вместимостью 50 см³, прибавляли 25 см³ раствора метиленового синего с концентрацией 10 мг/дм³, периодически перемешивали в течение 120 минут при комнатной температуре. По истечении указанного времени исследуемые образцы фильтровали и измеряли оптическую плотность фильтрата. Определение остаточного содержания МС в фильтрате проводили методом калибровочного графика (рис.1). В указанном диапазоне концентраций соблюдается строгая линейность зависимости.

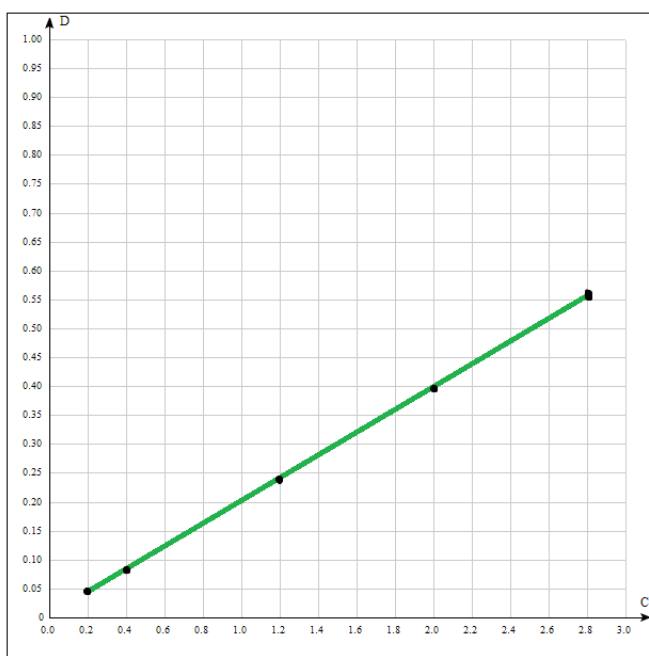


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D) раствора метиленового синего от концентрации C (мг/дм³)

Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре в кварцевых кюветах толщиной 10 мм (пределы допускаемой абсолютной погрешности установки 0,8) при длине волны 668 нм относительно дистиллированной воды. Величину адсорбции (Г) по метиленовому синему рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)V_0}{m} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация раствора МС, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация раствора МС, мг/дм³; m – масса навески адсорбента, г; V_0 – объем исходного раствора МС, дм³.

Степень извлечения красителя из раствора определяли по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_p)V_0}{C_{исх}} 100\% \quad (2)$$

Результаты исследований. Для фиксирования изменений в адсорбционной активности угля в результате выгорания углеродного компонента были определены основные характеристики исходного образца угля, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики угля Шубаркульского месторождения Карагандинской области [3]

Марка угля	Д
Влажность	14.5 %
Страна производитель	Казахстан
Производитель	Шубарколь Комир
Вид угля	Каменный уголь
Содержание золы	13 %
Выход летучих веществ	43.5 %
Происхождение топлива	Естественное
Содержание серы	0.5 %
Удельная теплота сгорания	30.14 МДж/кг

В зависимости от процесса горения, источника и состава сжигаемого угля компоненты золы-уноса различаются, но все включают значительные количества диоксида кремния (SiO_2) (как аморфного, так и кристаллического), оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида кальция (CaO).

С точки зрения химического состава главный компонент золы-уноса и шлаковых отходов — оксид кремния SiO_2 , далее идут оксид алюминия, железа, кальция, калия и некоторые другие оксиды, содержание которых обычно не превышает одного процента. Для сравнения в таблице приведены аналогичные данные другого природного минерала — цеолита, широко используемого адсорбента, с которым по химическому составу наблюдается большое сходство.

Температура горения угля в зависимости от условий лежит в пределах 1000-2300°C, но на практике чаще всего не превышает 1200°C [4]. При такой температуре в ходе сгорания угля формируются золо-шлаковые конгломераты, которые содержат большое количество дефектов кристаллической структуры, а, следовательно, активных центров для адсорбции, что позволило предположить их адсорбционную активность.

Отходы, образующиеся при сжигании угля в топках ТЭЦ и котельных, являются механической смесью золы и шлака. По внешнему виду они

представляют собой мелкодисперсный минеральный порошок серого цвета. Частички золы и шлака имеют разнообразную форму [5,6]: микросферы, оплавленных под воздействием высоких температур минералов (в основном кварц), частицы неправильной формы (остальной материал). Примерный химический состав золо-шлаковых отходов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав золы-уноса и золо-шлаковых отходов, образующихся при сжигании угля [5,6]

Компоненты	Содержание, %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O
Золо-шлаковые отходы	45-60	15-25	5-15	1,5-4,5	1	2,0-4,5
Зола-уноса	59-61	25-26	5-6	3-4	1-1,2	1,6-1,7
Цеолит	71,5	13,1	0,9	2,1	1,07	5,03

По сравнению с исходным углем насыпная плотность золо-шлаков существенно ниже (в пределах 700-900 кг/м³). В результате выгорания углерода происходит увеличение удельной поверхности в пределах 4000-6700 см²/г и пористости (50,1-58,9%) [7]. Такие характеристики позволяют рассматривать золо-шлаки как перспективный адсорбционный материал, что и стало целью настоящего исследования. Для сравнения приведены также характеристики типичного адсорбента – цеолита, которые показывают достаточно близкое сходство по составу с составом отходов после сгорания угля.

Для выбора длины волны и подтверждения отсутствия димеризации и взаимодействий между образцом исследуемого адсорбента и веществом-маркером, смещающих максимумы полос поглощения и затрудняющих количественное определение МС в водном растворе после адсорбции, на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр», Россия) были записаны и сопоставлены спектры поглощения МС до и после контакта с адсорбентами (рисунок 2).

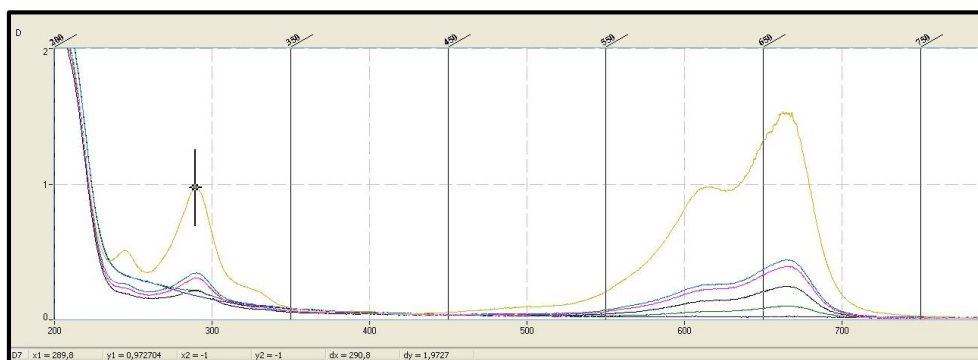


Рис. 2. Кривые поглощения раствора метиленового синего и фильтратов

Как видно из полученных спектров, максимум поглощения метиленового синего находится в области 668 нм, что соответствует справочным данным. Наблюдается полное совмещение максимумов кривых

поглощения в спектрах фильтратов после контакта адсорбентов с раствором метиленового синего, что свидетельствует об отсутствии побочных процессов. В таблице 3 приведены полученные результаты.

Таблица 3

Оптическая плотность фильтрата после адсорбции на золо-шлаковых отходах и углях, обработанных 5%-ным раствором HCl

Параметр	Исходный раствор МС, 10 мг/дм ³	Золо-шлаковые отходы	Активированный уголь	Сары-адырский	Шубар-кольский
Оптическая плотность раствора МС	1,2480	0,0372	0,1081	0,4494	0,4061
Остаточная концентрация МС, мг/дм ³	-	0,15	0,43	2,25	2,00
Сорбционная емкость А, мг/г	-	2,46	2,39	1,94	2,0
Степень извлечения МС, α %	-	98,5	95,7	77,5	80,0

Обсуждение научных результатов. Как видно из приведенных результатов, наилучший результат по поглощению красителя из раствора показал образец золо-шлаковых отходов, даже по сравнению с признанным эффективным адсорбентом – активированным углем. Степень извлечения красителя из раствора составила более 98%, что свидетельствует об отличных сорбционных свойствах исследованных отходов. Вымывание калия и натрия в виде растворимых хлоридов при кислотной обработке образцов приводит к небольшой потере массы материала. Кроме того, происходит разрушение остаточных карбонатных соединений с выделением оксида углерода. Эти процессы способствуют дополнительному высвобождению внутреннего пространства пор, т.е. увеличению удельной поверхности материала и улучшению адсорбционной активности.

Кислотная активация исходных образцов угля также способствовала существенному увеличению их сорбционных свойств, хотя они ожидаемо оказались хуже, чем у активированного угля. Увеличение концентрации соляной кислоты, взятой для обработки образцов, до 10% практически не привело к улучшению сорбционных свойств. Таким образом, использование кислотной обработки материала растворами высокой концентрации нецелесообразно не только с точки зрения незначительного улучшения адсорбционных свойств, но и с позиций экономики и экологии.

Закключение. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что имеющиеся на промышленном рынке каменные угли в отношении красителя метиленового синего обладают сравнительно низкой

адсорбционной активностью. Кислотная активация углей приводит к увеличению сорбционной способности, но в итоге суммарные затраты на процесс не оправдываются. Наиболее перспективно дальнейшее изучение адсорбирующих свойств шлаковых отходов и золы-уноса в целях создания на их основе высокоэффективных адсорбентов для широкого спектра загрязняющих веществ. Применение сорбционной технологии с предлагаемыми материалами, которые являются отходами теплоэнергетических предприятий, для доочистки сточных вод позволит, во-первых, использовать очищенную воду в оборотном водоснабжении производств, а также выполнять частичный сброс в водоем. Во-вторых, применение данной технологии решит задачу по утилизации многотоннажных отходов теплоэнергетической и химической промышленности. В результате произойдет улучшение экологической ситуации, снижение антропогенной нагрузки на территорию, примыкающей к полигону отходов, а также на состояние поверхностных и подземных вод.

Список литературы

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ [Текст]: Ч.1.-СПб: АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
2. Рубан, А.Д. Комплексное использование бурых углей [Текст] / А.Д. Рубан, А.А. Лавриненко, М.А. Передерий // Горный журнал. – 2011. – №12. – С. 57.
3. [?] / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ao-shubarkul-komir.satu.kz/>
4. [?] / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://otivent.com/temperatura-goreniya-uglya>
5. [?] / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/Летучая_зола
6. [?] / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.nkj.ru/archive/articles/13906/>
7. Умбетова, Ш.М. Техногенные отходы предприятий энергетики и пути их вторичной переработки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://e-lib.kazntu.kz>

Материал поступил в редакцию 23.01.23.

Н.Ю. Назаргалина¹, И.Г. Цой¹, Г.Б. Кенешбаева¹

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз қ., Қазақстан

МЕТИЛЕН КӨГІНІҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ҚАЗБА КӨМІРМЕН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Көмір адсорбенттеріндегі төмен молекулалы токсиндер маркерінің (метилен көк бояғыш) гидрофильді ерітінділерінің адсорбциясын зерттеу нәтижелері ұсынылған. Төмен концентрациялы тұз қышқылымен көмірді өңдеу сол жоғары концентрациялы қышқылды қолданудан тиімдірек екені анықталды. Көмір үлгілерінің адсорбциялық белсенділігі спектрофотометриялық әдіспен бояғыштың қалдық концентрациясы бойынша бағаланды.

Тірек сөздер: адсорбция, белсендірілген көмір, көмір, қож, метилен көк.

N.Yu. Nazargalina¹, I.G. Tsoy¹, G.B. Keneshbaeva¹

¹ M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan

STUDYING THE ADSORPTION PROPERTIES OF METHYLENE BLUE BY FOSSIL COALS

Abstract. The results of a study of the adsorption of hydrophyte solutions of low molecular weight toxins (methylene blue dye) marker on carbon adsorbents are presented. It was found that the treatment of coal with hydrochloric acid of low concentration is more effective than the use of the same acid with a higher concentration. The adsorption activity of coal samples was estimated by the residual concentration of the dye by the spectrophotometric method.

Keywords: adsorption, activated carbon, charcoal, coal, slag, methylene blue.

References

1. Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'ye i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv [New reference book for chemists and technologists. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances]. // CH.1.-SPb: ANO NPO «Professional», [Part.1.- St. Petersburg: ANO NPO "Professional"], 2002.–988 p. [in Russian]
2. Ruban, A.D., Lavrinenko, A.A., Perederiy, M.A. Kompleksnoye ispol'zovaniye burykh ugley [Complex use of brown coals] // Gornyy zhurnal [Mining journal] . – 2011. – №12. – P. 57. [In Russian]
3. [?] / Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Rezhim dostupa [Access mode]: <https://ao-shubarkul-komir.satu.kz/>. [in Russian]
4. [?] / Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Rezhim dostupa [Access mode]: <https://otivent.com/temperatura-goreniya-uglya>. [in Russian]
5. [?] / Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Rezhim dostupa [Access mode]: http://ru.wikipedia.org/wiki/Fly_ash. [in Russian]
6. [?] / Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Rezhim dostupa [Access mode]: <https://www.nkj.ru/archive/articles/13906/>. [in Russian]
7. Umbetova, Sh.M. Tekhnogennye othody predpriyatij energetiki i puti ih vtorichnoj pererabotki [Technogenic wastes of energy enterprises and ways of their recycling]. Elektronnyj resurs [Electronic resource]. – Rezhim dostupa [Access mode]: <http://e-lib.kazntu.kz>. [in Russian]