

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛ ТЭС С РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Исследовано взаимодействие зол Карагандинского каменного угля и Ирша-Бородинского бурого угля с растворами КСl различной концентрации. Описана кинетика процесса взаимодействия и установлена зависимость его характеристик от концентрации соли.

Введение

Золой называют несгорающую минеральную часть твёрдых видов топлива: углей, торфа, сланцев; различают летучую золу (золу-унос, fly ash) и шлак (золу-шлак).

Как летучая зола, так и шлак относятся к категории отходов, которые можно и зачастую выгодно утилизировать, используя в производстве строительных материалов, как сырьё для извлечения редких элементов (германия, галлия, скандия, иттрия), для заполнения отработанных шахт и т. д. [1–5]. Установлено, в том числе и в результате работ, проводившихся в Лаборатории ионного обмена СПбГУ [6–8], что золы способны поглощать и удерживать ионы тяжёлых металлов: ртути, кадмия, свинца и т. д., при определённых условиях - ионов 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.

Оценка предполагаемых ионообменных свойств зол невозможна без изучения взаимодействия зол с растворами электролитов.

Материалы и методы исследования

Оbjectами исследований являлись зола концентрата Карагандинского каменного угля, сожженного в 1995 г. на ТЭЦ-1 (г. Алма-Ата, Казахстан, далее - КЗ-1), и зола Ирша-Бородинского бурого угля (Канско-Ачинский угольный бассейн), полученная в 2001 г. на ТЭЦ-2 (г. Красноярск, далее - ИБЗ).

М.А. Снякова*,

доцент кафедры
физической химии
химического
факультета,
ГОУ ВПО

Санкт-Петербургский
государственный
университет (СПбГУ)

М.К. Прудников,

магистрант,
ГОУ ВПО

Санкт-Петербургский
государственный
университет (СПбГУ)



Производились исследования фракционного и рентгенофазового составов зол (табл. 2). Их основными компонентами 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.

При контакте обеих зол с водой происходит повышение pH - для суспензии КЗ-1 до 8,80, для суспензии ИБЗ до 12,02 (концентрация твёрдой фазы в обоих случаях 5 г/л) [8].

* Адрес для корреспонденции: kafischem@yandex.ru

Таблица 1

Результаты химического анализа зол, 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
ИБЗ	0,41	7,82	8,8	36,3	0,1	33,5	0,41	11,77	0,21	0,80

Таблица 2

Краткое описание фракций

Зола	№ фракции	Размеры частиц, мм	Доля фракции, %	Основные компоненты (по данным рентгенофазового анализа)
1	2	3	4	5
КЗ-1	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.
ИБЗ	1	0,84<d	2	SiO ₂ (α-кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , α-Ca ₂ SiO ₄ , x SiO ₂ (1-x) × Al ₂ O ₃ (x = 0,15; не кристаллический).
	2	0,1<d<0,84	23	SiO ₂ (α-кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , α-Ca ₂ SiO ₄ , x SiO ₂ (1-x) × Al ₂ O ₃ (x = 0,15, Al ₂ SiO ₅).
	3	d<0,1	75	SiO ₂ (α-кварц), α-Ca ₂ SiO ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ .

В экспериментах использовались растворы KCl с концентрацией 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л. Навески золы (0,5 г) заливали соответствующими растворами (по 50 мл); периодически измеряли pH суспензий. Через определённые промежутки времени отделяли твёрдую фазу от жидкой. Зола после контакта высушивали и определяли изменение её массы; в фильтрате определяли концентрацию K⁺ и в некоторых случаях других ионов. В течение периода взаимодействия производился контроль величины pH суспензии.

Ключевые слова:

летучая зола,
металлы,
ионный обмен

Результаты и их обсуждение

Исследования кинетики взаимодействия золы КЗ-1 с растворами хлорида калия показали, что зависимости pH суспензии от времени контакта имеют схожий вид - сначала pH возрастает, затем снижается и, наконец, стабилизируется (рис. 1 А). Характер изменения величины pH от времени в суспензиях ИБЗ в целом аналогичен - сначала она возрастает, после 6 сут контакта с раствором KCl достигает максимума и затем снижается; в 0,1 М растворе соли снижение незначительное, в 0,01 М – более резкое (рис. 2 А). Уровень pH в суспензиях КЗ-1 близок к нейтральному, в суспензиях ИБЗ реакция среды сильнощелочная.

Массы навесок КЗ-1 в 0,05 и 0,1 М растворах увеличиваются по отношению к исходной, причём увеличиваются тем заметнее, чем больше концентрация соли; в 0,01 М растворе масса золы сначала меньше исходной, потом больше (рис. 1 Б). Зависимости Δm от времени для всех концентраций в целом однотипны. Массы навесок ИБЗ при взаимодействии с 0,1 М раствором хлорида калия сначала уменьшаются, затем, через 13 сут, Δm достигает минимума, а позже масса навески становится несколько больше исходной. В более разбавленном 0,01 М растворе изменение



Рис. 1. Изменения значений рН (А), масс навесок (Б) и концентраций ионов K^+ (В) в фильтратах при контакте золы КЗ-1 с 0,01 М (1), 0,05 М (2) и 0,1 М (3) растворами КСl. →

массы незначительно, чуть более погрешности определения; так же, как и в предыдущем случае, массы навесок по отношению к исходным сначала уменьшаются, а затем увеличиваются, но это происходит плавно, без наблюдавшегося ранее минимума (рис. 2 Б).

При определении концентрации ионов K^+ в фильтратах было установлено, что в 0,01 и 0,05 М растворах КСl после контакта с КЗ-1 разница между равновесной и исходной концентрацией калия положительна, т.е. ионы металлов переходят из золы в раствор, но равновесная концентрация и, следовательно, ΔC со временем уменьшается. В 0,1 М растворе ΔC отрицательна, т.е. ионы калия мигрируют из раствора в золу, но равновесная концентрация K^+ в фильтратах при увеличении времени контакта увеличивается (рис. 1 В).

При контакте 0,01 М раствора хлорида калия с ИБЗ происходит увеличение содержания калия в растворе, причём зависимость носит экстремальный характер (с минимумом после 13 сут взаимодействия). В более концентрированных 0,1 М растворах равновесная концентрация ионов калия меньше исходной; после 13 сут контакта наблюдается минимум (рис. 2 В).

Таким образом, для обеих зол при взаимодействии с растворами относительно низких концентраций наблюдается переход ионов калия из золы в раствор, а при контакте с более концентрированными растворами – обратный процесс.

В фильтратах после контакта с ИБЗ определяли также концентрации ионов натрия, кальция и железа. Содержание этих катионов практически не зависит от времени контакта, но заметно зависит от исходной концентрации КСl: в фильтратах, полученных после взаимодействия с золой 0,01 М раствора, концентрации Na^+ и Ca^{2+} находятся на уровне 10^{-4} моль/л, в фильтратах после взаимодействия ИБЗ с 0,1 м раствором КСl они на порядок выше. Концентрация ионов железа во всех случаях была менее 1×10^{-4} моль/л (рис. 2 Г).

Заключение

Полученные результаты позволяют предположить, что при контакте зол с растворами КСl происходит несколько различных процессов. Во-первых, это растворение компонентов золы, прежде всего

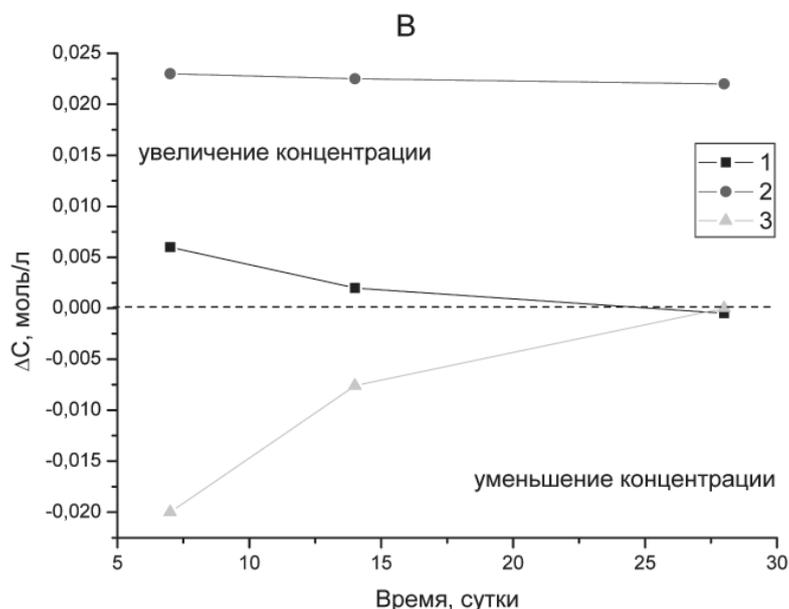
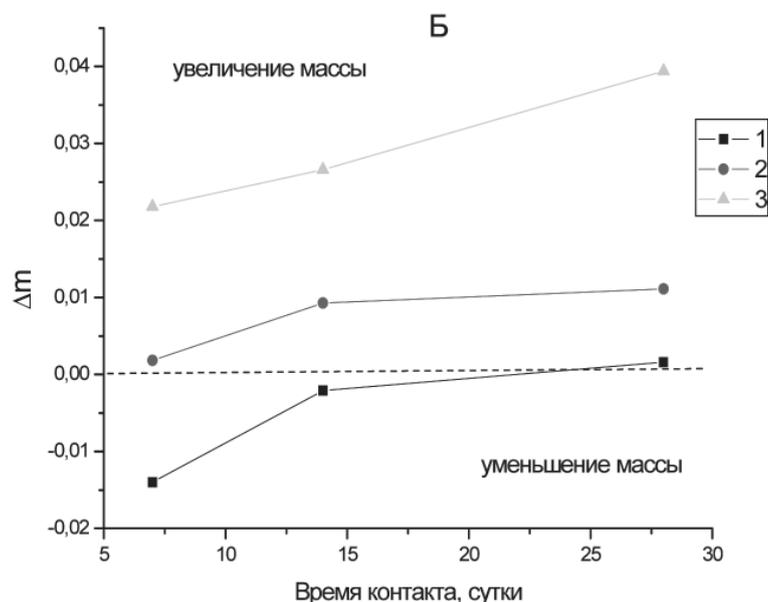
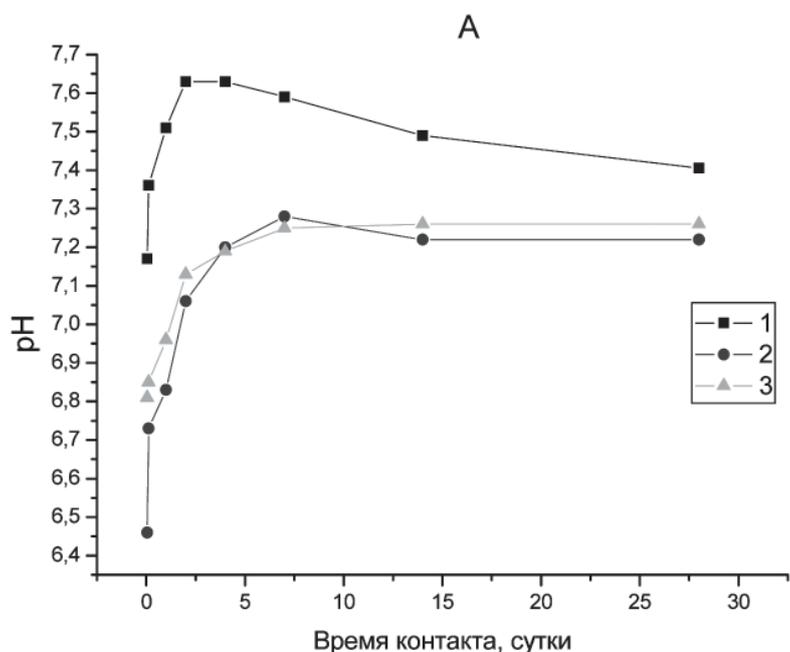


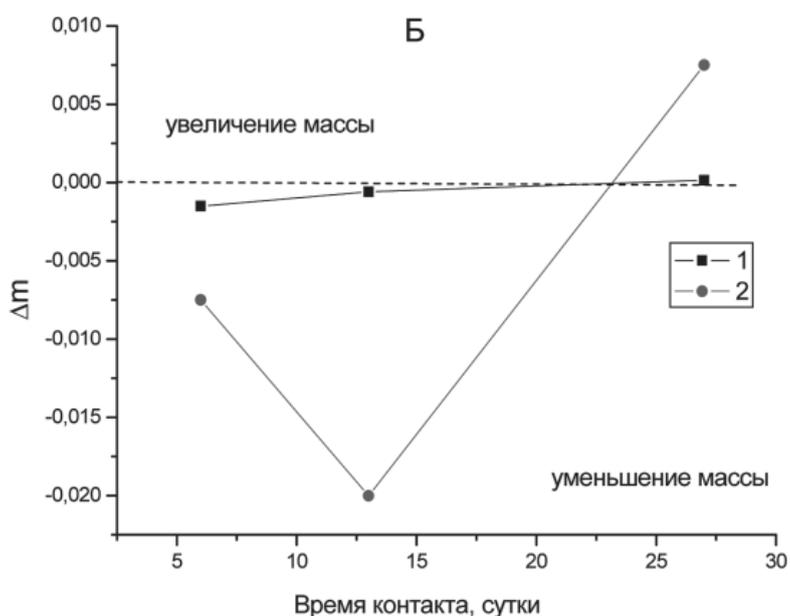
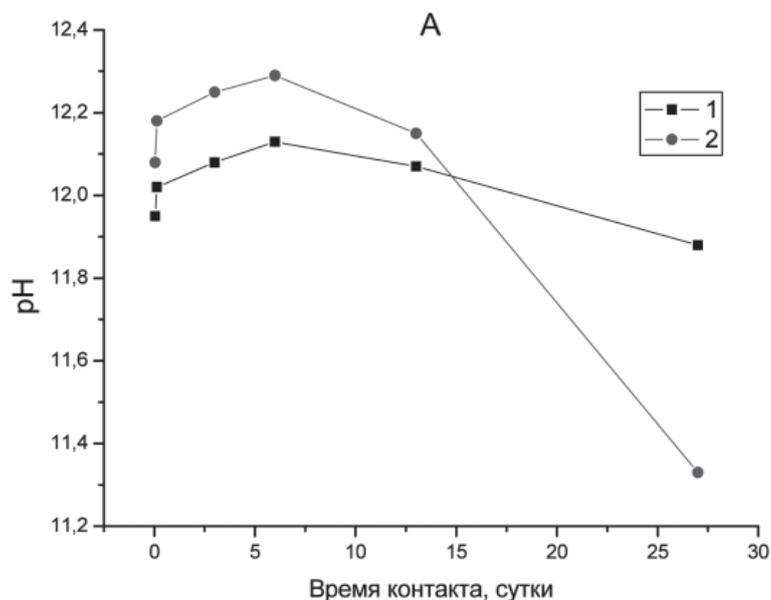
Рис. 2. Изменения значений рН (А), масс навесок (Б), концентраций ионов K^+ (В) и ионов Na^+ и Ca^{2+} в фильтратах при контакте золы ИБЗ с 0,01 М (1) и 0,1 М (2) растворами КСl. →

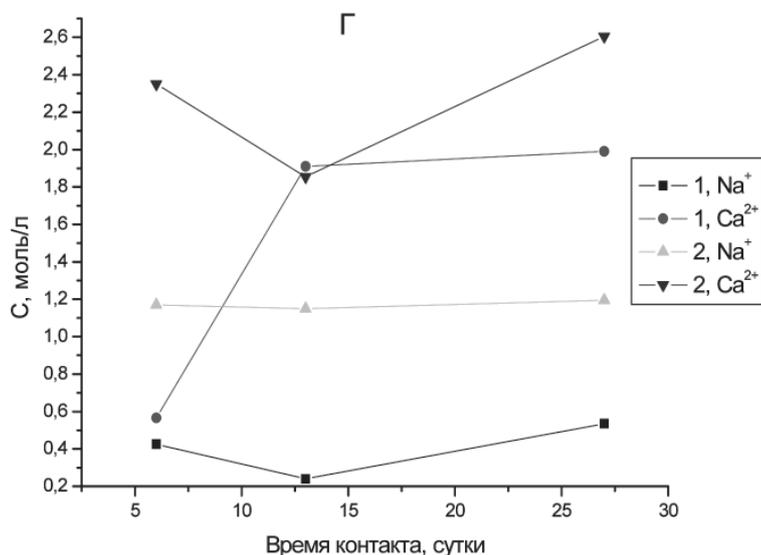
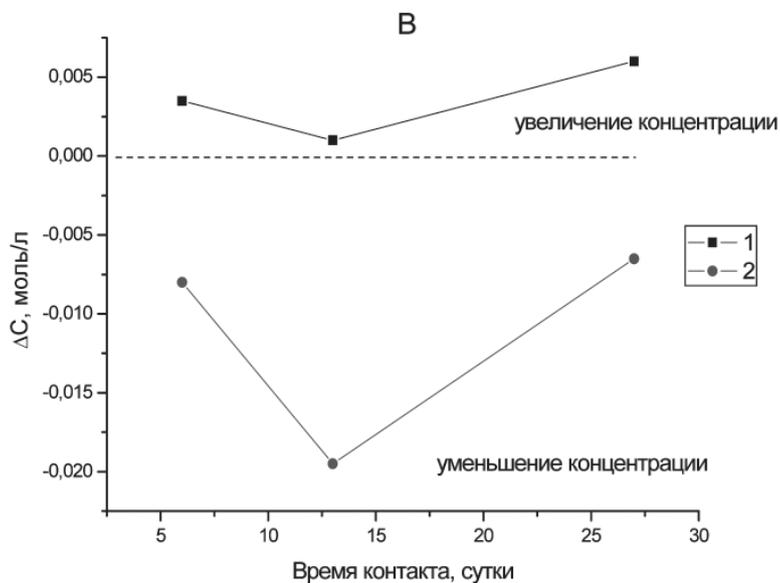
щелочных, сопровождаемое повышением рН в жидкой фазе и переходом в неё ионов K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . Во-вторых, это ионный обмен, предположительно ионов K^+ , изначально находившихся в растворе, на ионы, находящиеся в золе, вероятнее всего Na^+ и Ca^{2+} . Протекание этого процесса должно приводить к уменьшению концентрации в фильтрате ионов калия и увеличению содержания Na^+ и Ca^{2+} . Теоретически возможно также образование малорастворимых соединений, но исследованные системы не содержали ионов, способных образовывать малорастворимые соединения с ионами калия. Необменное поглощение в данном случае также можно считать маловероятным.

Таким образом, важнейшую роль во взаимодействии зол с растворами КСl играют два разнонаправленных процесса: растворение и ионный обмен. Один из них приводит к увеличению концентрации ионов K^+ в растворе и уменьшению масс навески; второй – к прямо противоположным результатам. Эти процессы протекают во всех растворах, но интенсивность и временная зависимость их развития различны и определяются, прежде всего, составом конкретной золы и исходной концентрацией соли в конкретном растворе.

Литература

1. Пантелеев В.Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 288 с.
2. Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, И.В. Дубов,





А.Л. Шпицглиз, С.Г. Парада. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.

3. Труды Междунар. науч.-практ. конф. «Экология в энергетике – 2005». Москва, М.: Изд-во МАИ, 2005. 272 с.

4. Овчаренко Г. И. Золой углей КАТЭКа в строительных материалах. Красноярск: Изд-во КрГУ, 1991. 214 с.

5. Вязова Н.Г. Адсорбция тяжёлых металлов золой уноса и шлаком, полученными от сжигания углей на Ново-Иркутской ТЭЦ. / Н.Г. Вязова, В.Н. Крюкова, Е.А. Писарькова, В.П. Латышев // Химия твёрдого топлива, 2006. № 1. С. 70–74.

6. Белюстин А.А. Взаимодействие угольной золы с водой и растворами кислоты / А.А. Белюстин, Г.В. Кисельгоф, Н.С. Григорова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2004. Т. 4. Специальный выпуск. С. 22–39.

7. Григорова Н.С. Возможность применения крупнотоннажных промышленных отходов на примере зол бурых и каменных углей / Н.С. Григорова, Г.В. Кисельгоф, М.А. Снякова и др. / Труды III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 111–113.

8. Снякова М.А. Кислотно-основные и ионообменные свойства зол каменных и бурых углей / М.А. Снякова, Н.С. Григорова, С.И. Окунев, Д.С. Островский // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. Вып. 5. С. 748–758.

9. Снякова М.А. Взаимодействие каменноугольных зол с растворами NaCl / М.А. Снякова, Н.С. Григорова, Н.В. Булова, Е.В. Лебедева // Экологическая химия, 2008. Вып. 4. С. 248–254.

M.A.Sinyakova, M.K.Prudnikov

INTERACTION OF THERMAL STATION ASH AND POTASSIUM CHLORIDESOLUTION

The interaction of the Karaganda coal ash and Irsha-Borodino brown coal with KCl solutions of different concentrations have been investigated. The kinetics of the

interaction process as well as dependence between its characteristics and salt concentration have been described.

Key words: fly ash, metals, ion exchange