

УДК 66.081.32, 661.183.2

¹К.К. Кишибаев*, ²О.А. Проценко, ¹С.А. Ефремов, ²Н.Д. Долгова, ¹А.Т. Кабулов,
¹Р.Р. Токпаев, ¹А.А. Атчабарова, ¹С.В. Нечипуренко

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: kanagat_kishibaev@mail.ru

Физико-химические характеристики активированных углей на основе сополимеров фурфурола и минерального сырья Республики Казахстан и их применение в извлечении золота из промышленных растворов

Активированные угли широко используются в различных областях промышленности для очистки разнообразных природных объектов от техногенных загрязнителей. В статье представлены результаты физико-химических исследований активированных углей. Проведены исследования по сорбции золота в цианистых растворах активированным сорбентом на основе фурфурола и сорбентом на основе шунгита.

Ключевые слова: активированные угли, сорбенты, фурфуrolьный активированный сорбент, шунгит, сорбция золота.

K.K. Kishibayev, O.A. Protsenko, S.A. Yefremov, N.D. Dolgova, A.T. Kabulov, R.R. Tokpayev,
A.A. Atchabarova, S.V. Nechipurenko

Physico-chemical characteristics of activated carbons based on a copolymer of furfural and mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan and their application in extracting gold from industrial solutions

Activated carbons are widely used in different industries for cleaning a variety of natural objects from of technogenic pollutants. In the article presents the results of physico-chemical investigations of activated carbons. The investigations on the sorption of gold in cyanide solutions activated by sorbent based on furfural and sorbent based on shungite.

Key words: activated carbon, sorbents, furfural activated sorbent, shungite, sorption of gold.

К.К. Кишибаев, О.А. Проценко, С.А.Ефремов, Н.Д. Долгова, А.Т. Кабулов, Р.Р. Токпаев,
А.А. Атчабарова, С.В. Нечипуренко

Қазақстан Республикасының минералды шикізаттары мен фурфурол сополимері негізінде алынған белсенді көмірдің физика-химиялық сипаттамасы мен оның өндірістік ерітінділерден алтынды бөліп алуға қолданылуы

Табиғи объектілерді техногенді ластағыштардан тазарту және өндірістердің түрлі салаларында белсенді көмір кеңінен қолданылып келеді. Мақалада белсенді көмірдің физика-химиялық зерттеу нәтижелері берілген. Фурфурол негізінде және шунгит негізінде алынған белсенді көмір арқылы цианды ерітіндіден алтынды сорбциялау зерттелген жұмыстары жүргізілген.

Түйін сөздер: белсендірілген көмірлер, сорбенттер, фурфуролды белсенді сорбент, шунгит, алтынды сорбциялау.

Введение

На сегодняшний день активированный уголь является достаточно распространенным и широко применяющимся адсорбентом во многих отраслях. Активные угли представляют собой углеродные тела с пористой структурой, благо-

даря чему и обеспечиваются его высокие сорбционные свойства – способность впитывать в себя те или иные вещества из жидкостей и газов. Чем более пориста структура активированного угля, тем лучше его сорбционные свойства.

Активированный уголь имеет многовековую историю. Он известен своими характеристика-

ми с древнейших времен. Еще древние египтяне сумели разгадать уникальные свойства активного угля, который в те далекие времена применялся лишь в медицине. Немного позднее в Древнем Риме активированный уголь стал применяться для очистки жидкостей: воды, вина, пива и т.д. Сегодня активный уголь по праву занимает лидирующую позицию среди других фильтрующих веществ [1].

Уровень адсорбционной способности активированного угля зависит от нескольких параметров: 1) величина площади поверхности угля; 2) размер пор и молекул угля [2].

Для производства активированного угля используют различное сырье. К наиболее распространенному относится торф, древесный, каменный и бурый уголь, а также скорлупа кокосового ореха [3].

Производство активированного угля включает в себя несколько стадий:

1) Карбонизация – сырье обжигается в бескислородном пространстве при температуре 750-800 °С. Полученный уголь (карбонизат) на данной стадии обладает низкими сорбционными свойствами.

2) Предварительное дробление – эту стадию проходят только крупные куски углей, так как активация углей больших размеров затруднена.

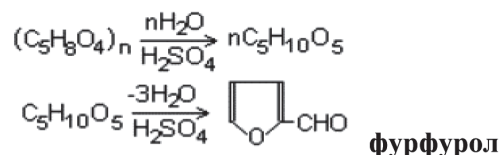
3) Активация – эту стадию проходят угли, чей размер фракции составляет от 4 до 10 мм. Активация может осуществляться двумя способами: химическим и парогазовым. При химической активации обработка угля производится с применением специальных химических компонентов. Парогазовая активация предполагает обработку угля с помощью перегретого водяного пара или путем окисления угля газом [4].

Известен способ извлечения золота из кислых растворов, содержащих цветные металлы, включающий поглощение органическим сорбентом. С целью повышения степени извлечения, селективности и экспрессности сорбцию проводят с использованием в качестве органического сорбента сополимера винилглицидилового эфира этиленгликоля и винилпирролидона, модифицированного тиомочевинной. К недостаткам способа следует отнести невысокую сорбционную емкость и малую доступность сорбента, имеющего сложную полимерную структуру [5].

В Центре физико-химических методов ис-

следования и анализа КазНУ имени аль-Фараби были проведены исследования по сорбции золота из цианистых растворов следующими активированными углями: фурфурольным активированным сорбентом и сорбентом на основе шунгита.

Фурфурол (от лат. *furfur* — отруби) — альдегид, производное фурана.



Фурфурол получают при кипячении с серной кислотой растительных сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, соломы, отрубей), а также древесины. При этом происходит гидролиз гемицеллюлозы, полисахарида клеточных стенок растения, и образующиеся пентозы под действием серной кислоты подвергаются дегидратации, ведущей к образованию фурфуrolа, из полученного фугата фурфурол отгоняется вместе с парами воды [6].

Методика получения активированных сорбентов

Сферические углеродные адсорбенты, получали смешиванием раствора полиэфирной смолы в фурфуроле с серной кислотой и диспергированием смеси в слой моторного масла, при комнатной температуре, с обеспечением желатинизации смеси, выдержкой полученных сферических гранул под слоем масла в течение 10 часов, их карбонизацию при 850±50°С и последующую активацию водяным паром [7].

Шунгиты – специфичные углеродосодержащие породы. Входящий в их состав шунгитовый углерод – аморфный углерод с метастабильной молекулярной структурой, не склонной к графитации. Основным элементом надмолекулярной структуры шунгитового углерода является глобула – многослойное образование с размерами до 10 нм с порой внутри.

Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты со средним размером около 1 мкм [8].

Шунгит может быть использован в качестве сорбента для очистки воды от различных пром-

загрязнений, а также бытовых стоков, например, с помощью отстойников с засыпкой шунгита в качестве фильтров, различного типа пропускных систем, как на начальных стадиях очистки, так и на конечных.

Шунгит взаимодействует с водой не только как фильтрующий материал и адсорбент. Он обладает каталитическими и катионообменными свойствами.

Благодаря каталитическим свойствам шунгит способен длительное время очищать воду от разного типа органических веществ (хлорорганики, ароматических углеводородов, алифатических спиртов и др.), разрушая органические вещества до элементарных оксидов (CO_2 , H_2O) и осаждая (на 70-90%) из воды металлы в виде нерастворимых смесей (карбонатов, оксилатов и др.) [9].

Использование шунгитов для производства углерод-минеральных сорбентов является перспективным направлением в связи с тем, что модифицированные шунгитовые сорбенты имеют довольно высокие показатели удельной поверхности и сорбционной активности. Кроме того, на территории Республики Казахстан имеются шунгитовые породы, достаточные по объемам для получения шунгитовых сорбентов, которые можно использовать в качестве заменителей дефицитных активных углей и других традиционных сорбентов.

Методы исследования

Определение удельной поверхности методом БЭТ. По изменению теплопроводности

газового потока (гелий или водород с добавкой азота или аргона), проходящего через трубку с измеряемым образцом, определяется количество азота или аргона, адсорбированного поверхностью образца из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до комнатной температуры. Изменяя концентрацию адсорбируемого газа (азота или аргона) в смеси, можно получить несколько значений адсорбции, соответствующих разным концентрациям, построить изотерму адсорбции и вычислить из нее удельную поверхность образца методом БЭТ [10].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ). Исследование сорбентов методом электронной микроскопии проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i Dual system (FEI Company, США) в «Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа» КазНУ им. аль-Фараби.

Растровый электронный микроскоп является современным прибором с повышенным уровнем автоматизации процессов проведения исследований в области нанотехнологий. Необходим для получения снимков с разрешением менее 2,5 нм и проведения качественного и количественного анализа наноразмерных объектов [11-12].

Результаты и обсуждение

В таблицах 1 и 2 представлены физико-химические характеристики активированных углей, которые мы выбрали в качестве сорбентов для сорбции золота из цианистых растворов.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики сорбента на основе шунгита

Показатель	Сорбент на основе шунгита
Сырье	Шунгит
Удельная поверхность, м ² /г	246
Йодное число, мг/г	32,2
Влажность, %	4,32
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,48

Таблица 2 – Физико-химические характеристики активированного угля на основе сополимеров фурфурола

Показатель	Сорбент на основе сополимеров фурфурола	
	Сырье	Фурфурол
Удельная поверхность, м ² /г		735
Содержание золы, %		0,5
Прочность на истирание по ГОСТ 16188-70, %		98
Суммарный объем пор, см ³ /г		0,75

Из представленных физико-химических характеристик видно, что наибольшей удельной поверхностью обладает активированный уголь, полученный на основе сополимеров фурфурола. Это объясняется тем, что величина удельной поверхности зависит от размеров сорбируемых молекул. Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) по сравнению с другими методами газовой адсорбции хорошо обоснован как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении и позволяет измерить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г. Методика эксперимента по измерению удельной поверхности методом БЭТ проводилась согласно ГОСТ 25699.4 [13].

Активированные угли на основе сополимеров фурфурола (марки ФАС) существенно превосходят некоторые серийно выпускаемые углеродные адсорбенты по своим прочностным

свойствам и низкому содержанию золы. Методика эксперимента по определению прочности проводилась согласно ГОСТ 16188-70 [14]. Благодаря этим физико-химическим свойствам активированный уголь на основе сополимеров фурфурола эффективно используется в сорбции благородных металлов. Высокая прочность угля позволяет его легко регенерировать и возвращать в сорбционный процесс.

Данные о структурных характеристиках образцов при различном увеличении представлены на рисунке 1. Результаты электронно-микроскопического исследования образцов сорбентов показали, что структуры активированных углей на основе фурфурола и на основе шунгита представлены хлопьевидными включениями в углеродной матрице с большим количеством пор на поверхности.

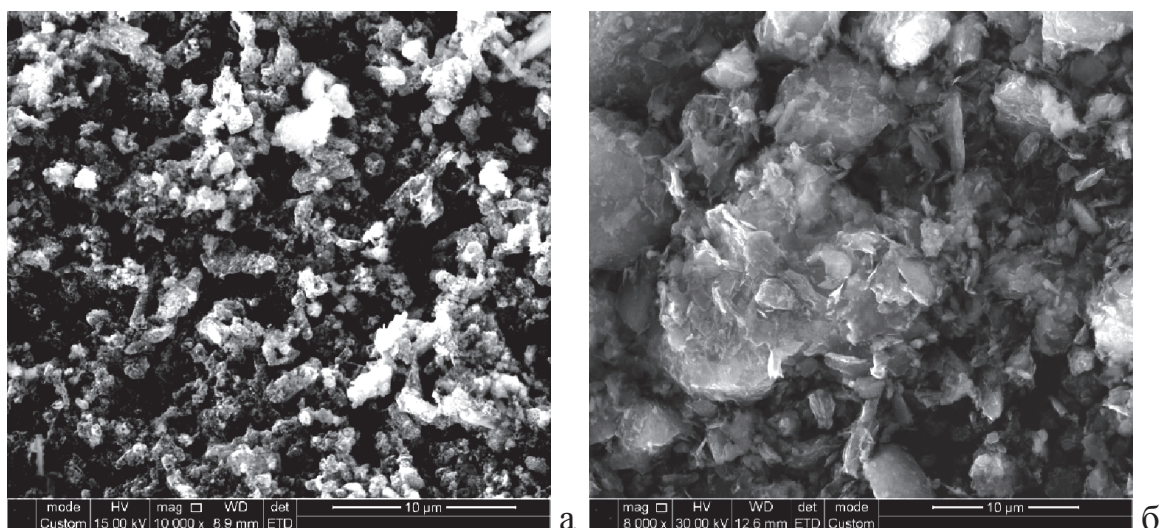


Рисунок 1 – Микроснимки сканирующей электронной микроскопии активированных углей: а) на основе сополимеров фурфурола; б) на основе шунгита

Результаты электронно – микроскопического исследования (рисунок 1) сорбентов на основе шунгита показал, что в углеродной матрице имеется большое количество пор размером 40-50 нм на поверхности, а в активированном угле на ос-

нове сополимера фурфурола поры значительно больше, их размер колеблется от 20 нм до 2 мкм.

На рисунке 2 представлена кинетика сорбции золота сорбентами на основе сополимеров фурфурола и шунгита.

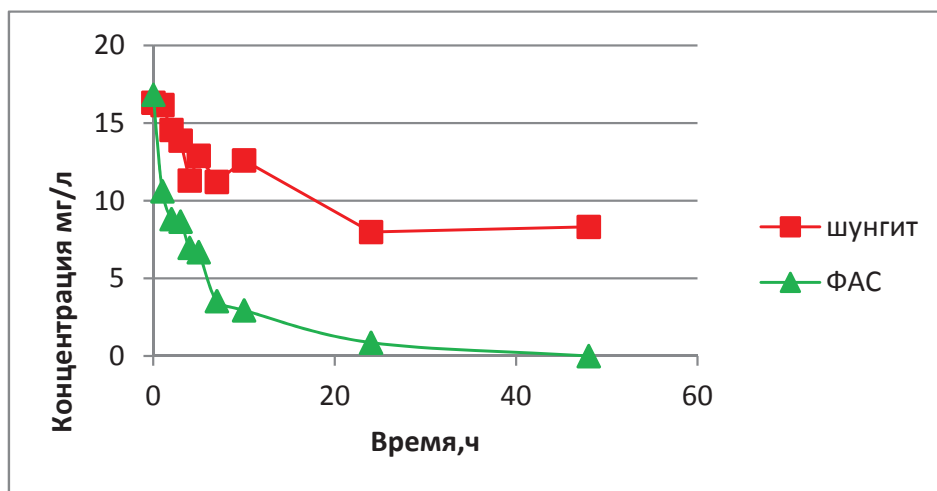


Рисунок 2 – Кинетическая кривая сорбции золота из цианистых растворов на активированных углях

Из рисунка 2 видно, что концентрация золота при сорбции из цианистых растворов активированными углями уменьшается с течением времени. Лучше всего золото сорбируется активированным углем на основе сополимера фурфурола, по сравнению с активированным углем на основе шунгита. Это можно объяснить высоким значением удельной поверхности у активированного угля на основе сополимера фурфурола

по сравнению с удельной поверхностью активированного угля на основе шунгита. Сорбционная активность активированного угля на основе сополимера фурфурола также зависит от более развитой пористой структуры сорбента по сравнению с сорбентом на основе шунгита.

На рисунке 3 представлена кинетика степени извлечения золота из цианистого раствора полученными сорбентами.

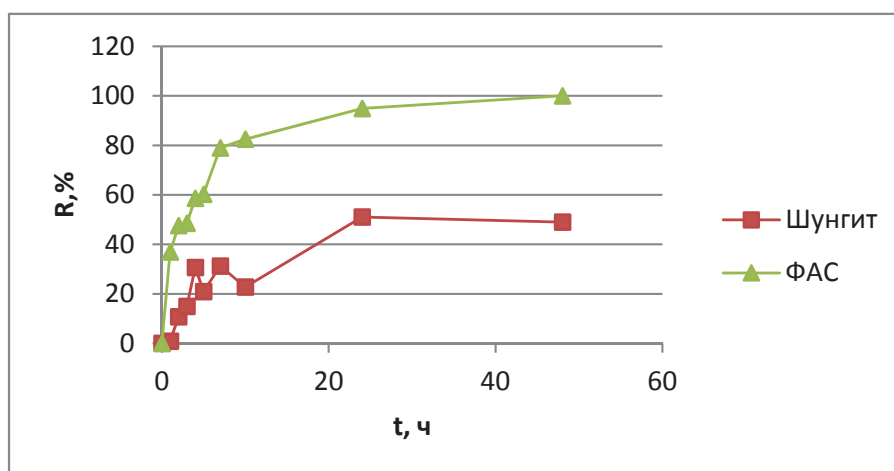


Рисунок 3 – Кинетическая кривая степени извлечения золота при сорбции на активированных углях

Из рисунка 3 видно, что степень извлечения золота из цианистых растворов на активированном угле на основе сополимера фурфурола быстрее и глубже, по сравнению с активированным углем на основе шунгита. Это можно объяснить развитой пористой структурой сорбента на основе сополимера фурфурола, а также высокой сорбционной активностью по извлечению золота. Извлечение золота через 48 часов на активированном угле на основе сополимера фурфурола достигло 99 %, а на активированном угле на основе шунгита за аналогичный период составило 50 %.

Заключение

Проведены исследования по определению физико-химических характеристик активированных углей на основе сополимера фурфурола и шунгита. По результатам исследования было установлено, что наибольшей удельной поверхностью обладает сорбент на основе сополимера

фурфурола 735 м²/г, на основе шунгита – 246 м²/г.

Электронно-микроскопическое исследование сорбентов показало, что структура представлена хлопьевидными включениями с большим количеством пор на поверхности. Установлено, что более развитой пористой поверхностью обладает сорбент на основе сополимера фурфурола по сравнению с сорбентом на основе шунгита.

Установлено, что наилучшей сорбционной способностью по отношению к золоту обладает сорбент на основе сополимера фурфурола, по сравнению с сорбентом на основе шунгита. Извлечение золота из цианистых растворов в течение 48 часов сорбентом на основе сополимера фурфурола достигает 99 %, сорбентом на основе шунгита за аналогичный период – 50 %.

По результатам исследования сорбционной активности полученных материалов показана возможность использования углеродных материалов в качестве сорбентов для извлечения золота из промышленных растворов.

Литература

- 1 Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. – 215 с.
- 2 Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин И.Г. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 2. – С. 159-179.
- 3 Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / под общ. ред. А.В.Тарасова. – М.: Металлургия, 2000. – С.103-144.
- 4 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород // Матер. II Всероссийской науч. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». – Белгород, 2006. – С. 170-173.
- 5 Тарасенко Ю.А. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями / Ю.А. Тарасенко, А.А. Багреев, В.В. Яценко // Журн. Физ. Химии. – 1993. – Т.67, №11. – С. 2328-2332.
- 6 Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1996. – С. 247. – 464 с.
- 7 Кишибаев К.К., Аккужиев А.С., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение и физико-химические характеристики активных углей на основе сополимеров фурфурола // Вестник Карагандинского университета, серия химическая, №3 (71). – 2013. – С. 23-25.
- 8 Ефремова С.В. Шунгитовый углерод как заменитель технического углерода при наполнении композиционных материалов. Дис. канд. хим. наук, Алматы, 1999. – С. 136.
- 9 Калинин Ю.К., Горлов В.И., Лазарев Т.Н. Литогенез и качество шунгитового сырья. – В кн.: Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. – С. 22-45.
- 10 Древинг В.П., Муттик Г.Г. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1990. – С. 160-164.
- 11 Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
- 12 Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин и др. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
- 13 ГОСТ 25699.4 Метод определения удельной адсорбционной поверхности.
- 14 ГОСТ 16188-70 Метод определения прочности.

References

- 1 Kienle Kh., Bazer E. Active carbons and their industrial application. [*Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye.*], Leningrad., 1984. 215 p.
- 2 Melikhov I.V., Berdonosova D.G., Sigeikin I.G. Sorption mechanism and predicting the behavior of sorbents in physicochemical systems. [*Mekhanizm sorbtsii i prognozirovaniye povedeniya sorbentov v fiziko-khimicheskikh sistemakh*]. *Uspekhi khimii – Successes of chemistry* – 2002. 71(2). P.159 – 179.
- 3 Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Active carbons Russia. [*Aktivnye ugli Rossii*]. *Metallurgiya – Metallurgy*, Moscow, 2000. P.103-144.
- 4 Nechipurenko S.V., Duhnitsky V.N., Yefremov S.A., Nauryzbaev M.K. Production of carbon-mineral sorbents based schungite rocks. [*Proizvodstvo uglerod-mineralnykh sorbentov na osnove shungitovykh porod*]. Proceedings of II the All-Russian scientific conf. “Sorbents as a factor in of life quality and health”, Belgorod, 2006, P. 170-173.
- 5 Tarasenko Y.A. Selectivity reductive sorption of noble metals active carbons. [*Selektivnost vosstanovitel'noy sorbtsii blagorodnykh metallov aktivnymi uglyami*]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*. 1993, 67(11). P. 2328-2332.
- 6 Gilchrist T. Chemistry of Heterocyclic Compounds. [*Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy*]. Moscow: World, 1996. P. 247. – 464.
- 7 Kishibayev K.K., Akkuzhiev A.S., Kaboulov A.T., Tokpaev R.R., Nechipurenko S.V., Yefremov S.A., Nauryzbaev M.K. Obtaining and physico-chemical characteristics of active carbons based on copolymers of furfural. [*Poluchenie i fiziko-khimicheskie kharakteristiki aktivnykh ugley na osnove sopolimerov furfurola*]. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta – Bulletin of the University of Karaganda, chemical series*, 2013, 3 (71) P. 23-25.
- 8 Yefremova S. Schungite carbon as a substitute of technical carbon when filling composite materials. [*Shungitovy uglerod kak zamenitel' tekhnicheskogo ugleroda pri napolnenii kompozitsionnykh materialov*]. Dissertation. Almaty, 1999. P. 136.
- 9 Kalinin Y.K., Gorlov V.I., Lazarev T.N. Lithogenesis and quality Schungite of raw materials. [*Litogenez i kachestvo shungizitovogo syr'ya*]. In the book.: Schungite rocks Karelia. Petrozavodsk, 1981. P. 22-45.
- 10 Dreving V.P., Muttik G.G. Experimental methods in adsorption and molecular chromatography. [*Ekspperimental'nye metody v adsorbtsii i molekulyarnoy khromatografii*]. Moscow: Moscow State University. 1990. P. 160-164.
- 11 Gouldsteyn J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Fiori Ch., Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. [*Rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya i rentgenovskiy mikroanaliz*]: In 2 books. Book 1. Lane. from English. – Moscow: World, 1984. 303 p.
- 12 Krishtal M.M. Scanning electron microscopy and ray spectral microanalysis in examples of practical application. [*Skanirovushchaya elektronnyaya mikroskopiya i rentgenospektral'nyi mikroanaliz v primerakh prakticheskogo primeneniya*]. – Moscow: Tekhnosfera, 2009. 208 p.
- 13 SST 25699.4 The method of determining the specific adsorption surface. [*GOST 25699.4 Metod opredeleniya udel'noy adsorbtsionnoy poverkhnosti*].
- 14 SST 16188-70 Method for determination of strength. [*GOST 16188-70 Metod opredeleniya prochnosti*].