

УДК 621.317.7

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ДЕСОРБЦИИ И РЕАКТИВАЦИИ

Половнева С.И., Ёлшин В.В., Носенко А.А.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет», Иркутск, e-mail: alexnosenco@rambler.ru

В работе изложены методика и результаты измерения удельной поверхности проб угольных сорбентов, используемых в гидрометаллургии золота. Получены данные об изменении удельной поверхности сорбента из скорлупы кокосового ореха в процессах десорбции и реактивации. Исследованы динамические параметры, установлено, что время анализа одной пробы составило от 1,55 до 2,14 часа. Выполнены измерения удельной поверхности по аттестованной методике (метод тепловой десорбции по БЭТ) на анализаторе удельной поверхности «СОРБИ-М», которые показали, что удельная поверхность угольного сорбента уменьшается по мере обработки его реагентами примерно на 17%, что подтверждает информативность данного параметра.

Ключевые слова: сорбция, сорбент, удельная поверхность, активированный уголь

THE SPECIFIC SURFACE OF ACTIVATED CARBON IN THE PROCESS DESORPTION AND REACTIVATION

Polovneva S.I., Elshin V.V., Nosenko A.A.

National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, e-mail: alexnosenco@rambler.ru

The paper presents the methodology and results of the measurement of the specific surface of samples of coal sorbents used in hydrometallurgy of gold. We obtain data on changes in the specific surface area of the sorbent from the coconut shell in the process desorption and reactivation. The dynamic parameters found that the analysis of one sample ranged from 1,55 to 2,14 hours. The measurements of specific surface certified procedure (thermal desorption method BET) specific surface analyzer «SORBI-M», which showed that the specific surface of the carbon sorbent decreases as treating it with reagents to approximately 17%, confirming the information content of this parameter.

Keywords: sorption, sorbent, specific surface, activated carbon

Эффективность работы золотоизвлекающей фабрики зависит от производительности каждого из её переделов, так как они составляют единую цепочку последовательной переработки исходного сырья и получения готового металла. При обработке золото-содержащих материалов, в которых имеются углистые вещества или другие минералы, затрудняющие процесс растворения золота, операцию предварительного цианирования не проводят, и тогда цианирование ведут в присутствии сорбентов, т.е. осуществляют прямой процесс сорбционного выщелачивания благородных металлов. Сорбцию золота из пульпы с применением сорбентов в настоящее время осуществляют двумя

путями: после операции предварительного цианирования или совмещением процессов цианирования и сорбции. И в том и другом случае в присутствии сорбента идут два совмещенных во времени процесса – растворение благородных металлов и сорбция их на активный уголь, т.е. процесс сорбционного выщелачивания [3].

Кинетика процесса сорбционного выщелачивания, как любого сорбционного процесса в гетерогенной среде, во многом определяется поверхностью сорбента. Оценка удельной поверхности и сорбционной способности углеродных сорбентов ископаемых углей выполнялась в работах В.В. Ёлшина (табл. 1) [2, 3].

Таблица 1

Свойства углеродных сорбентов, полученных парогазовой активацией

Углеродный сорбент	Гравиметрическая плотность, г/дм ³	Объем пор, см ³ /г			Сорбционная способность по:				Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, %
		$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ма}}$	водопоглощению V_{Σ} , см ³ /г	бензолу V_s , см ³ /г	йоду, %	золу, мг/г		
АПИ	470	0,22	0,02	0,52	0,76	0,24	57,1	5,2	540	52,0
АНП	420	0,10	0,06	0,76	0,92	0,16	32,5	4,0	350	43,3
АВП	490	0,23	0,03	0,40	0,66	0,26	59,2	5,9	580	55,1

Как видно из табл. 1, удельная поверхность углеродных сорбентов, полученных парогазовой активацией ангарского полукокса (АПИ – исходный полукокс; АВП и АНП – высокозольный и низкозольный полукоксы соответственно), составила от 350 до 580 м²/г, и она тесно коррелирована с сорбционной способностью по золоту. Значительный объем составляют микропоры (табл. 2).

ченного из скорлупы кокосового ореха, применяемого при сорбционном выщелачивании золотосодержащих руд, оценки его информативности и использования в качестве контролируемого параметра при автоматизированном управлении процессом методом низкотемпературной физической адсорбции азота (метод БЭТ) [2, 3].

В комплект анализатора входит станция SORBIPREP, предназначенная для

Таблица 2

Примерное распределение пор по размерам сорбентов ископаемых углей

Углеродный сорбент	Объем макропор, %	Объем мезопор, %	Объем микропор, %
1	2	3	4
АПИ	68,4	2,6	29
АНП	10,9	6,5	82,6
АВП	34,8	4,5	60,7

Представляет определенный интерес изучение характера изменения удельной поверхности активированного угля, полу-

проведения дегазации (термотренировки) проб, источники газа – адсорбата и газа-носителя и собственно сорбтометром (рис. 1).

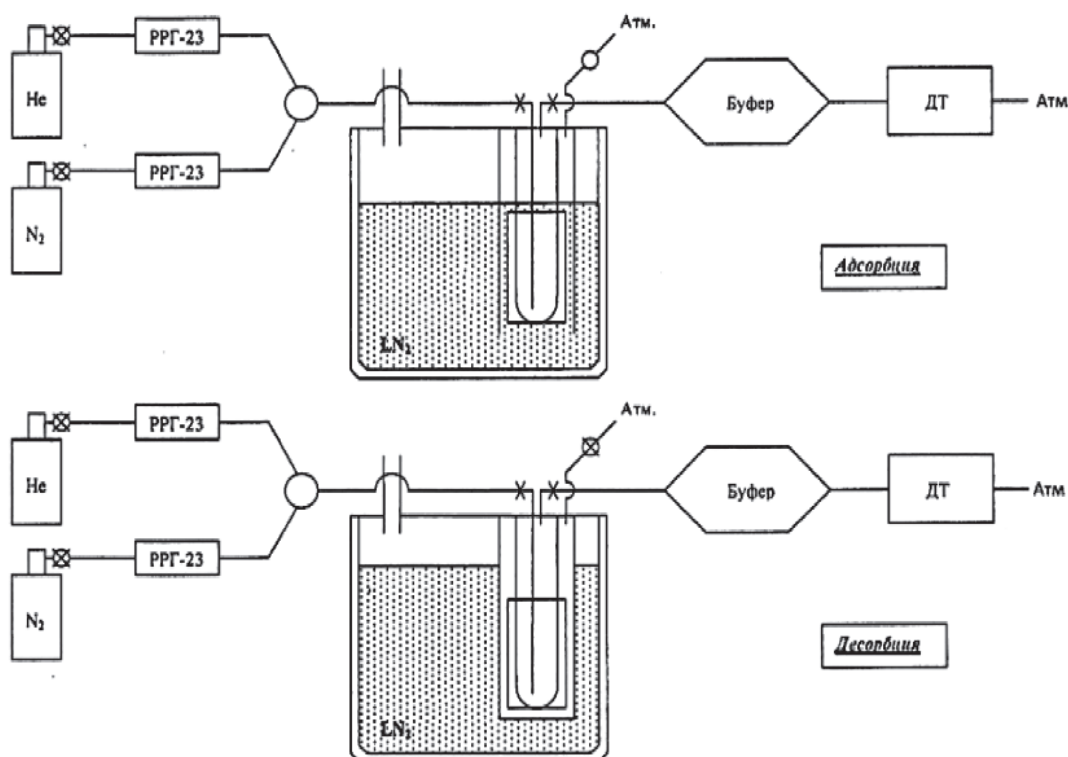


Рис. 1. Газовая схема анализатора в режимах «Адсорбция» и «Десорбция»:
He – баллон с газом-носителем; *N₂* – баллон с газом-адсорбатом;
РРГ-23 – регулятор расхода газов; *ДТ* – детектор по теплопроводности;
LN – уровень жидкого азота (хладоагент)

Адсорбат, динамически смешиваясь с газом-носителем, с постоянным расходом подается в адсорбер с пробой, где при температуре кипения жидкого азота происходит адсорбция. Определение величины удельной поверхности основано на измерении количества газа-адсорбата, сорбируемого на поверхности исследуемого образца при различных относительных парциальных давлениях P/P_0 (где P – парциальное давление адсорбата, P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре кипения жидкого азота $t = -196^\circ\text{C}$). Для расчетов удельной поверхности используется уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0},$$

где V – объем адсорбированного газа-адсорбата на грамм образца; V_m – удельная ёмкость монослоя – количество газа-адсорбата в нсм³ (в см³, приведенных к нормальным условиям) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей поверхности молекулами газа-адсорбата; C – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры.

Для определения удельной ёмкости монослоя, которая используется для расчета величины удельной поверхности, измеряют количество адсорбированного газа при нескольких значениях относительного парциального давления P/P_0 в диапазоне от 0,05 до 0,3. На основании полученных данных строится график зависимости параметра

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$$

от величины относительного

парциального давления P/P_0 . Если уравнение БЭТ для исследуемого образца справедливо, график представляет собой прямую линию. В общем случае эта прямая не выходит из начала координат.

Газовая смесь пропускается до установления равновесия между концентрациями адсорбата в газовой и адсорбционной фазах. Затем образец нагревают от температуры кипения жидкого азота до температуры полной десорбции газа-адсорбата с поверхности образца. Изменение концентрации газа-адсорбата в потоке газовой смеси в ходе процессов «адсорбции – десорбции» регистрируется с помощью детектора состава газа (детектора по теплопроводности). Выходным рабочим сигналом детектора является десорбционный пик газа-адсорбата. Площадь этого пика прямо пропорциональна объёму десорбированного газа. Проба загружается в калиброванную ампулу, которая закрепляется в держателе ампулы

и помещается в адсорбер. Адсорбер снабжен встроенным нагревателем с датчиком температуры. Его конструкция позволяет многократно в автоматическом режиме охлаждать ампулу, калиброванную с пробой образца до температуры кипения жидкого азота, а затем нагревать до температуры десорбции. Уровень жидкого азота в адсорбере контролируется датчиком уровня, а температура адсорбера – термопарой. В качестве ПО прибора используется программа Sorbi-M, в состав которой входят два исполняемых модуля (UniSorbi.exe и GraphView.exe), а также набор вспомогательных и конфигурационных файлов.

По результатам измерений объёмов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырёх значениях парциального давления с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности.

Удельная ёмкость монослоя V_m может быть определена из измерения величины удельной адсорбции при одном значении парциального давления газа-адсорбата:

$$V_m = \frac{V(1 - P/P_0)(C - 1)}{C}.$$

Для градуировки прибора использован аттестованный стандартный образец ГСО 77 с удельной поверхностью, равной 77,00 м²/г. Из графиков процессов адсорбции и десорбции молекул азота с поверхности государственного стандартного образца (рис. 2, 3), полученных при четырех значениях относительного давления адсорбата следует, что суммарное время адсорбции составило 28 минут при охлаждении образца до температуры -190°C , время десорбции – 12 минут и полное время анализа без учета термотренировки составило 40 минут. Предварительная термотренировка образца выполнялась на автономной сушильной установке в течение 40 минут.

Термотренировке и измерению удельной поверхности и массы пробы подвергались пробы активированного угля скорлупы кокосового ореха, отобранные после технологического процесса десорбции золота, и пробы этого же сорбента после регенерации. Масса пробы измерялась до четвертого знака после сушки. Адсорбция азота протекала при температуре -190°C . Количество адсорбированного газа измерялось при нескольких значениях относительного парциального давления адсорбата ($P/P_s = 6, 9, 15, 20\%$).

Десорбция молекул азота с измеряемой поверхности осуществлялась путем автоматического отепления пробы до температуры -100°C (рис. 4–7). Расчет удельной поверхности и управление процессом осуществлялись с помощью бортового

контроллера и ПО SoftSorbi-II, в состав которого входят два исполняемых модуля (UniSorbi.exe и GraphView.exe), а также набор вспомогательных и конфигурационных файлов. Программа Sorbi-M предна-

значена для управления работой прибора, регистрации, обработки и представления в графическом виде результатов измерений. Результаты измерений и расчетов удельной поверхности представлены в табл. 3, 4.

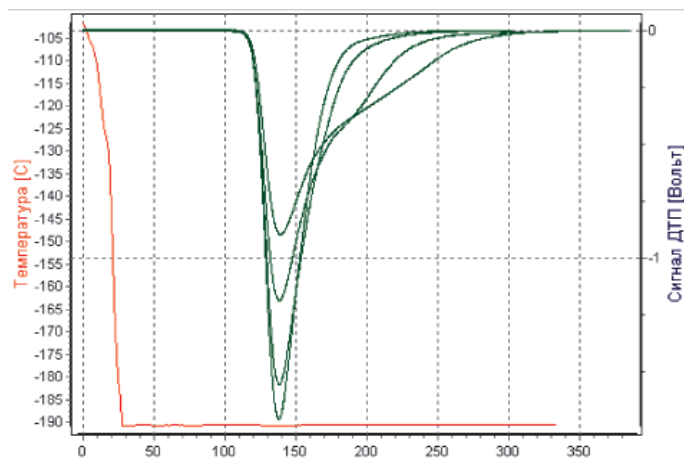


Рис. 2. График изотермы адсорбции азота на GCO 77 и температуры в адсорбере при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$

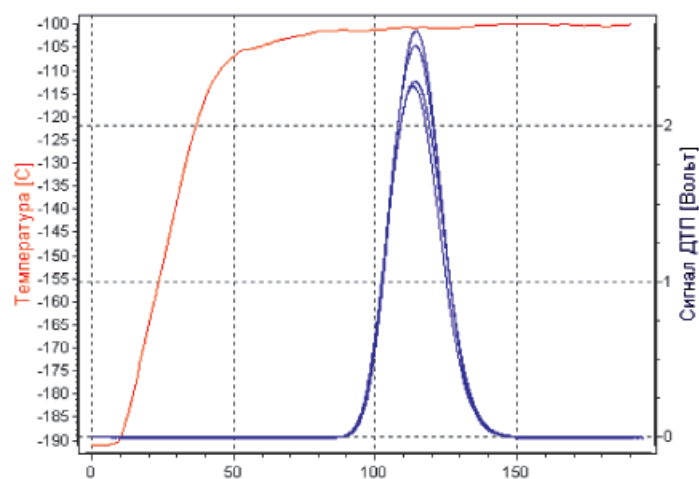


Рис. 3. График десорбции азота и изменения температуры (GCO 77 при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$)

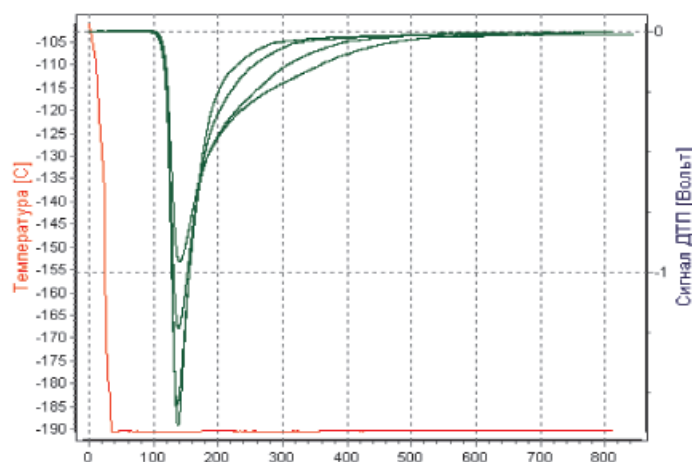


Рис. 4. Графики изотерм адсорбции на активированном угле (проба после десорбции золота) при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$

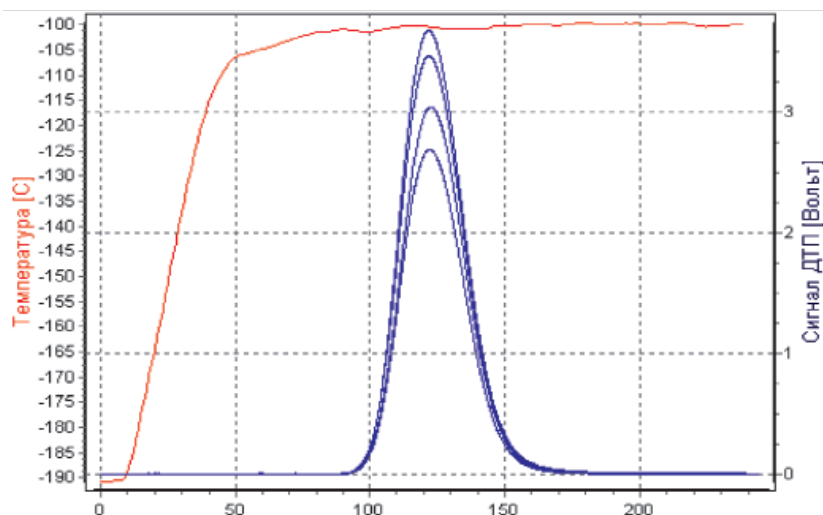


Рис. 5. Графики процесса десорбции и изменения температуры в адсорбере (сорбент после реактивации) при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$

Таблица 3

Результаты по проведенному измерению полной удельной поверхности угля после десорбции

Дата	Время	Оператор	
07.11.14	10:53 – 12:28 всего: 01:34	Половнева	
Образец			
		Атмосферное давление	724,0 мм рт.ст.
		Давление насыщ. пара	760,0 мм рт.ст.
Наименование	Уголь после десорбции 1.1		
Масса	0,0152 г		
Влажность	0,00 %		
Сухая масса	0,0152 г		
Адсорбат	Азот		
Использованная градуировка			
Наименование		ГСО77	
Аттестованная Ауд		77,00 м ² /г	

Полная удельная поверхность (модель БЭТ, многоточечное измерение)	
Полная удельная поверхность	685,14 ± 22,00 м ² /г
Удельный объем монослоя	157,3145 мл НТД/г
Константа БЭТ	95,80
Наклон k прямой $f = k \cdot h + b$	$6,423 \cdot 10^{-3} \pm 2,022 \cdot 10^{-4}$
Отсекаемый отрезок b прямой $f = k \cdot h + b$	$-6,635 \cdot 10^{-5} \pm 2,754 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент корреляции	0,99852

$h = P/P_0$	V , мл НТД/г	S , В·с	K , (мл·НТД)/(В·с)
0,06	188,76	91,486	0,0314
0,09	198,55	88,107	0,0343
0,15	202,03	77,070	0,0398
0,2	202,21	67,157	0,0458

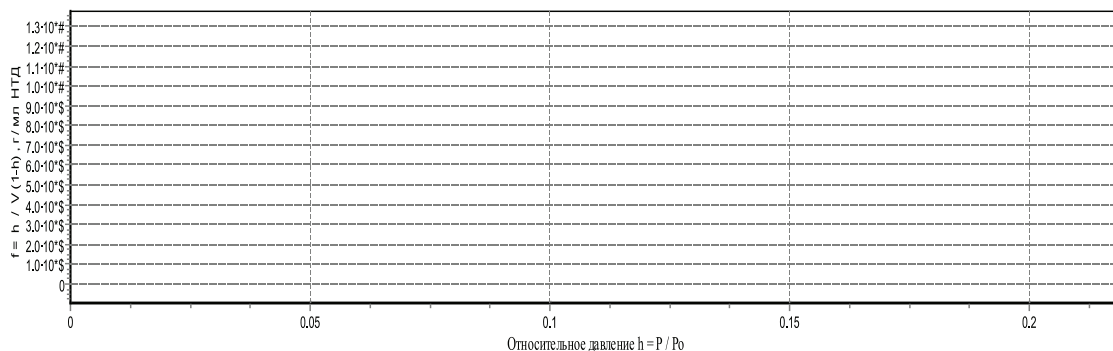


Рис. 6. График уравнения БЭТ (проба активированного угля после десорбции)

Таблица 4

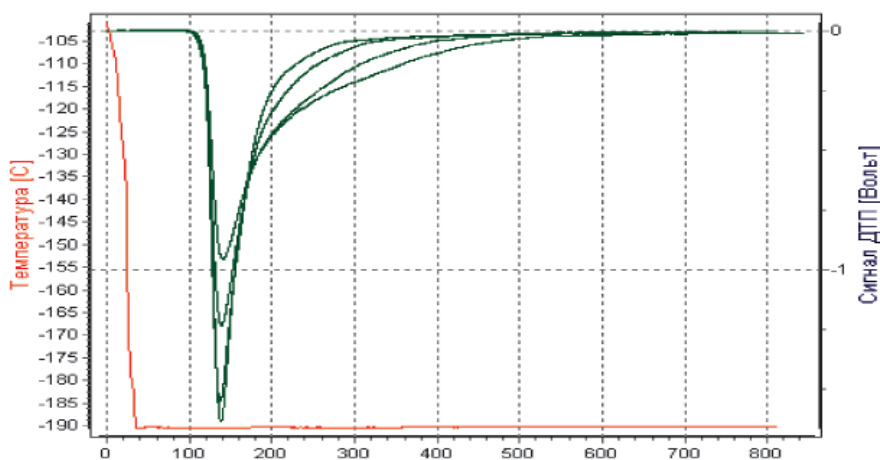
Результаты по проведенному измерению полной удельной поверхности активированного угля после реактивации

Дата	Время	Оператор
07.11.14	12:39 – 14:12 всего: 01:32	Половнева
Наименование	Образец 2 после реактивации	
Масса	0,0195 г	
Сухая масса	0,0195 г	
Полная удельная поверхность (модель БЭТ, многоточечное измерение)		
Полная удельная поверхность	568,56 ± 6,94 м²/г	
Удельный объем монослоя	130,5472 мл НТД/г	
Константа БЭТ	170,72	
Наклон k прямой $f = k \cdot h + b$	$7,705 \cdot 10^{-3} \pm 9,264 \cdot 10^{-5}$	
Отсекаемый отрезок b прямой $f = k \cdot h + b$	$4,487 \cdot 10^{-5} \pm 1,262 \cdot 10^{-5}$	
Коэффициент корреляции	0,99978	

Анализ результатов измерений и расчетов показал, что:

– время анализа одного образца с учетом времени термотренировки составило 2 часа 14 минут для пробы и 1 час 55 минут для эталона;

– удельная поверхность проб составила:
 – $76,95 \pm 0,33 \text{ м}^2/\text{г}$ (стандартный образец);
 – $685,14 \pm 22,00 \text{ м}^2/\text{г}$ (сорбента после десорбции золота);
 – $568,56 \pm 6,94 \text{ м}^2/\text{г}$ (сорбента после реактивации).

Рис. 7. Адсорбция азота при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$ на активированном угле (сорбент после реактивации)

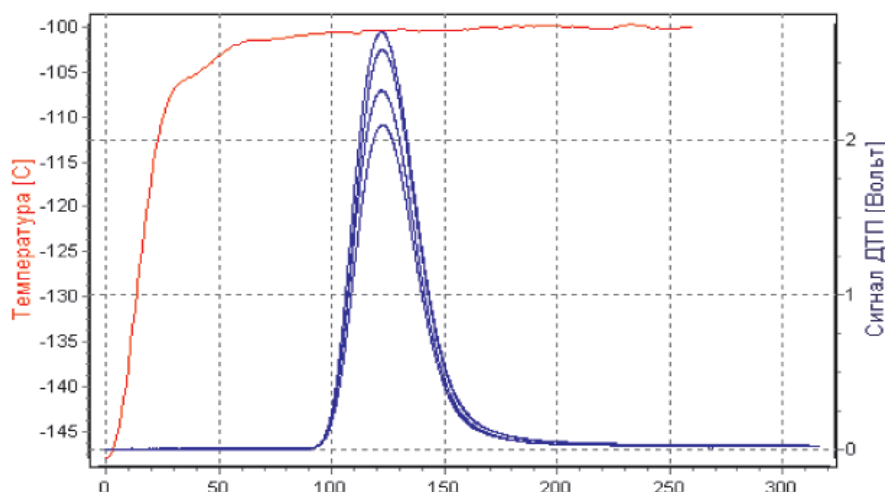


Рис. 8. Графики процесса десорбции при $P/P_s = 6; 9; 15; 20\%$ (сорбент после реактивации)

Заключение

В работе исследованы динамические параметры метода тепловой десорбции азота на промышленных пробах угольного сорбента, применяемого в сорбционной гидрометаллургии золота. Выполнены измерения удельной поверхности по аттестованной методике (метод тепловой десорбции по БЭТ) на анализаторе удельной поверхности «СОРБИ-М», которые показали, что удельная поверхность угольного сорбента уменьшается по мере обработки его реагентами примерно на 17%, что подтверждает информативность данного параметра. Измерение удельной поверхности высокопористых сорбентов низкотемпературный метод тепловой десорбции занимает достаточно длительное время (от 1,55 до 2,14 часа), что создает большое запаздывание при выработывании корректирующего воздействия в системе управления.

Работа выполнялась на базе НИЛ «Системы измерения и АСУ ТП» кафедры АПП и при финансовой поддержке проекта № 02. G25.31. 0075 в рамках постановления Правительства Российской Федерации № 218 от 9 апреля 2010 года. Для выполнения исследований освоена методика и выполнены измерения удельной поверхности проб сорбентов, применяемых в технологии ЗИФ ОАО «Южуралзолото. Группа компаний», на установке «СОРБИ-М» (свидетельство о поверке от 27.07.2014).

Список литературы

1. Ёлшин В.В., Колодин А.А., Овсюков А.Е., Мальчихин А.С. Особенности цианистого выщелачивания золота в цикле измельчения // *Металлург.* – М., 2013. – № 7. – С. 86–90.
2. Леонов С.Б., Ёлшин В.В., Дударев В.И., Рандин О.И., Оздобихин Л.М., Домрачева В.А. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей: монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. – 268 с.

3. Минеев Г.Г., Минеева Т.С., Жучков И.А., Зелинская Е.В. Теория металлургических процессов: учебник. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. – 524 с.

4. Патент РФ № 2489508, 10.08.2013. Ёлшин В.В., Ращенко А.Ф., Кольцов В.П., Колодин А.А., Овсюков А.Е. Линия извлечения благородных металлов из цианистых растворов и/или пульпы по угольно-сорбционной технологии.

5. Половнева С.И., Ёлшин В.В., Захаров А.М. Анализаторы состава и качества: учебное пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. – 120 с.

6. Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии Сорби®. Руководство по эксплуатации. – Новосибирск: МЕТА, 2007. – 40 с.

References

1. Elshin V.V., Kolodin A.A., Ovsyukov A.E., Malchikhin A.S. Features cyanide leaching of gold in the grinding circuit. *Metallurgist* no. 7, M., 2013, pp. 86–90.
2. Leonov S.B., Elshin V.V., Dudarev V.I., Randin O.I., Ozdobikhin L.M., Domracheva V.A. Carbon sorbents based on fossil coals. Monography. Irkutsk: Publ. Irkutsk State Technical University, 2000. 268 p.
3. Mineev G.G., Mineeva T.S., Zhychkov I.A., Zelinskaya E.V. Theory of metallurgical processes. Textbook. Irkutsk: Publ. Irkutsk State Technical University, 2010. 524 p.
4. Patent no. (RU) 2489508, 10.08.2013. Elshin V.V., Raschenko A.F., Koltsov V.P., Kolodin A.A., Ovsyukov A.E. Line recovery of precious metals from cyanide solutions and/or slurries by coal-sorption technology.
5. Polovneva S.I., Elshin V.V., Zaharov A.M. Analyzers of composition and quality: textbook, Irkutsk: publ. ISTU, 2014. 120 p.
6. Device for measuring the specific surface area of dispersed and porous materials series Sorbi®. Instruction manual. Novosibirsk: META, 2007. 40 p.

Рецензенты:

Баранов А.Н., д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет», г. Иркутск;

Хапусов В.Г., д.т.н., профессор кафедры автоматизации производственных процессов, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет», г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 06.03.2015.