



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12587

Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения

Светлана Николаевна Салтыкова, Кирилл Гарегинович Карапетян, Александр Дмитриевич Коршунов[✉], Максим Юрьевич Назаренко, Инна Васильевна Дорош

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия, korshunov-a-d@mail.ru[✉]

Аннотация. Актуальность исследования определяется растущим интересом к переработке низкосортных твердых горючих ископаемых, таких как горючие сланцы. Этот интерес связан с возможностью увеличить общие запасы топливно-энергетических и химических ресурсов. Существенным препятствием для широкого использования горючих сланцев является большое количество отходов, образующихся при их переработке. Разработка методов получения товарной продукции из золы горючих сланцев позволит не только повысить экономический эффект процесса переработки сланцев, но и уменьшить общее число образующихся отходов. Целью исследований является определение возможности использования углезольных и зольных остатков горючих сланцев в качестве сорбентов. В работе применены следующие методы исследований: рентгенофлуоресцентный анализ, индикаторный метод определения кислотно-основных центров, определение сорбционной емкости по ионам никеля, определение удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера. Определено, что зольные остатки горючих сланцев состоят преимущественно из оксидов кальция, кремния, алюминия и железа. Удельная поверхность зольных остатков, определенная методом БЭТ, составила 27 м²/г и 2.5 м²/г для углезольного и зольного остатка соответственно. Зольные остатки являются плотным материалом, близким по значению насыпной плотности (0.75 г/см³) к бентонитам. Углезольные остатки менее плотные (0.5 г/см³) и по этому показателю близки к калий и железосодержащим алюмосиликатам. Зольные остатки имеют сорбционную емкость по ионам никеля (II) в диапазоне 46.8-59.6 мг/г. Определенная по модели Дубинина-Радушкевича величина свободной энергии адсорбции указывает на то, что процесс адсорбции происходит по ионообменному механизму. Установлено распределение кислотно-основных центров зольных и углезольных остатков. Наличие этих центров указывает на возможность применения зольных остатков в широком интервале значений величины сродства к водороду. Полученные экспериментальные данные по адсорбции ионов никеля (II) обработаны с применением моделей Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха. Полученное значение свободной энергии адсорбции указывает на химическую природу адсорбции ионов никеля (II). По совокупности полученных характеристик сделан вывод о перспективности использования зольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента.

Ключевые слова: горючий сланец, кероген, зольный остаток, адсорбция, сорбент, кислотно-основные центры, сорбционная емкость, термообработка, выщелачивание.

Для цитирования: Салтыкова С.Н., Карапетян К.Г., Коршунов А.Д., Назаренко М.Ю., Дорош И.В. Сорбция ионов никеля зольными остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 1003-1014. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>

Original article

Adsorption properties of oil shale ash residues of Leningradskoye field

Svetlana N. Saltykova, Kirill G. Karapetyan, Aleksandr D. Korshunov[✉], Maksim Yu. Nazarenko, Inna V. Dorosh

St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, korshunov-a-d@mail.ru[✉]

Abstract. The relevance of the study is determined by the growing interest in the processing of low-grade solid fuels, such as oil shale. This interest is related to the opportunity to increase the total reserves of fuel, energy and chemical resources. A significant obstacle to the widespread use of oil shales is the large amount of waste generated during their processing. The development of methods for obtaining marketable products from oil shale ash will not only increase the economic effect of the shale processing process, but also reduce the total amount of waste generated. The purpose of the research is to determine the possibility of using coal and ash residues of oil shales as sorbents. The following research methods were used in the work: X-ray fluorescence analysis, indicator method for determining acid-base centers, determination of sorption capacity by nickel ions, determination of specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method. It was determined that the ash residues of burning shales consist mainly of oxides of calcium, silicon, aluminum and iron. The specific surface area of ash residues, determined by the BET method, was 27 and 2.5 m²/g for coal-ash and ash residue, respectively. Ash residues are a dense material close to bentonites in terms of bulk density (0.75 g/cm³). Carbonaceous residues are less dense (0.5 g/cm³) and in this indicator are close to potassium and iron-containing aluminosilicates. The ash residues have a sorption capacity for nickel (II) ions in the range of 46.8-59.6 mg/g. The value of the free energy of adsorption determined by the Dubinin-Radushkevich model indicates that the adsorption process occurs by an ion-exchange mechanism. The distribution of acid-base centers of ash and carbonaceous residues has been established. The presence of these centers indicates the possibility of using ash residues in a wide range of values of affinity for hydrogen. The obtained experimental data on the adsorption of nickel (II) ions were processed using Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Freundlich models. The obtained value of the free energy of adsorption indicates the chemical nature of the adsorption of nickel (II) ions. Based on the totality of the obtained characteristics, it is concluded that the use of ash residues of oil shale as a sorbent is promising.

Keywords: oil shale, kerogen, ash residue, adsorption, sorbent, acid-base centers, sorption tank, heat treatment, leaching.

For citation: Saltykova S.N., Karapetyan K.G., Korshunov A.D., Nazarenko M.Yu., Dorosh I.V. Adsorption properties of oil shale ash residues of Leningradskoye field. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 1003-1014. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12587>

Введение

Горючий сланец – природный энергоноситель, в котором кроме неорганических компонентов входит и органическая составляющая, называемая керогеном. Неорганическая часть представлена в основном оксидами кальция, алюминия и кремния. Данный вид топлива широко применяется в США, Эстонии и Китае. При его переработке образуется сланцевая смола, фенолы, газ с высоким содержанием водорода и котельное топливо [1]. Запасы месторождений горючих сланцев в России по массе сопоставимы с разведанными запасами нефти [2].

Основными отходами процесса переработки горючих сланцев являются зола и пыль [3]. Количество образующихся отходов весьма значительно, поскольку минеральная часть сланцев по своей массе сравнима с его органической частью. Для размещения образующихся отходов необходимо строительство золоотвалов, занимающих большие площади. Это представляет собой проблему, которая

ограничивает применение горючих сланцев, в том числе в качестве сырья для термохимических процессов.

В настоящее время зольные остатки чаще всего рассматривают как сырье или добавка для изготовления различных строительных материалов, таких как кирпичи [4], геополимеры, цемент [5]. Ввиду своего состава зольные остатки могут быть потенциальным сорбентом для углекислого газа и диоксида серы [6-8]. Проведено множество исследований по применению зольных остатков для очистки газов, однако их применения в водных средах изучается менее активно. Ученые из Марокко исследовали горючий сланец в качестве сорбента для никеля и доказали достаточно высокую его сорбционную емкость [9]. Использование горючего сланца в качестве сорбента может быть нецелесообразным, так как загрязненный сланец нельзя переработать в ценные продукты. Более эффективным является использование для улавливания никеля сланцевой золы. В Ленинградской



области, где находятся золоотвалы горючих сланцев, имеются предприятия, занимающиеся никелированием, где подобный сорбент можно было бы использовать для очистки сточных вод. Как было упомянуто выше, зольные остатки можно использовать в качестве строительных материалов, и отработанный сорбент вместе с никелем может быть переработан в строительный материал, что также позволит уменьшить площадь занимаемую золоотвалами.

Проведенный литературный анализ показал, что в основном для очистки сточный вод от тяжелых металлов, в том числе никеля, чаще всего применяют цеолиты и модифицированные активированные угли.

Целью данной работы является изучение процесса сорбции ионов никеля углезольными (УЗО) и зольными (ЗО) остатками горючих сланцев Ленинградского месторождения с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича и исследование распределения кислотно-основных центров на поверхности.

Экспериментальная часть

Объект исследования – УЗО, полученные в процессе их газификации. Исходные образцы предварительно нагревали в муфельной печи до температуры 950°C с последующей выдержкой в течение 2 часов. В результате термической обработки были получены зольные остатки (ЗО). Путем двукратной промывки в дистиллированной воде получены выщелоченные образцы УЗО и ЗО, из которых были удалены водорастворимые компоненты. На первом этапе соотношение массы образца к дистиллированной воде было подобрано экспериментально и составило 1:10, промывка производилась в течение 24 часов в статическом режиме. На втором этапе соотношение составляло 1:1 и промывка осуществлялась в проточном режиме. После промывки, образец су-

шили в течение 3-х часов при температуре 120°C. По истечении времени образцы взвешивались и сравнивались с массой исходного образца. Проведение данной операции привело к увеличению химической стойкости исследуемых образцов [10].

Состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) на спектрометре EDX-7000P [11], удельную поверхность – методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на Quantachrome NOVA 1000e, вакуумирование производилось при температуре 150°C в течение 4 часов. Истинную и насыпную плотности образцов определяли в соответствии по ГОСТ Р 51641-2000.

Кислотно-основные свойства поверхности горючих сланцев исследовали индикаторным методом, используя стандартные водные растворы индикаторов с концентрацией $C_{ind} \approx 10^{-4}$ моль/дм³. Каждый индикатор характеризовался длиной волны (λ_{max}) и величиной рK_a, определяющей степень сродства к водороду [12]. Список использованных индикаторов представлен в таблице 1.

Для определения концентрации кислотно-основных центров использовали навеску исследуемого образца m_1 массой от 0.020 до 0.025 г. Навеску помещали в 5 см³ раствора индикатора и выдерживали 30 минут. После выдержки, раствор разбавляли до 10 см³ дистиллированной водой и на фотометре измеряли значение оптической плотности (D_1) в кювете с длиной сторон 1 см. Измерение производили при длине волны, при которой плотность для каждого раствора должна быть максимальна. Измерения проводились на спектрофотометре UNICO 2100.

Для исключения влияния водорастворимых компонентов и изменения оптической плотности растворов индикаторов за счет изменения рН навеску образца m_2 массой от 0.020 до 0.025 г помещали в 3 см³ дистиллированной воды на 30 минут. По истечении данного времени раствор декантировали и добавляли в него

Таблица 1. Индикаторы, использованные для анализа
 Table 1. Indicators used for the analysis

Индикатор	pK _a	λ _{max} , нм	Индикатор	pK _a	λ _{max} , нм
Индигокармин	12.80	610	Бромфеноловый синий	4.10	590
Тропеолин О	12.00	440	Метиловый оранжевый	3.46	460
Нильский синий	10.50	640	Метанитроанилин	2.50	340
Тимоловый синий	8.80	430	Фуксин	2.10	540
Бромтимоловый синий	7.30	430	Бриллиантовый зеленый	1.30	610
Бромкрезоловый пурпурный	6.40	540	Кристаллический фиолетовый	0.80	580
Метиловый красный	5.00	430	Орто-нитроанилин	-0.29	410

необходимое количество индикатора, потом доводили дистиллированной водой объем до 10 см³, выдерживали ещё 30 минут и после этого измеряли оптическую плотность (D₂).

Для определения оптической плотности индикатора до процессов сорбции (D₀) готовили 10 см³ раствора индикатора и после выдержки в течение 30 минут производили измерение оптической плотности на фотометре.

Содержание активных центров g_{ind} мкмоль/г для соответствующих значений pK_a рассчитывали по формуле (1):

$$g_{ind} = \frac{c_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \left(\frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right) \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем раствора индикатора, моль/дм³ и л; m₁ и m₂ – массы навесок образца при измерении D₁ и D₂ соответственно, г; знак «+» используется в случае однонаправленного изменения D₁ и D₂ относительно D₀, при разнонаправленном изменении используется знак «-».

Определение сорбционной емкости УЗО или ЗО проводили с использованием растворов Ni(NO₃)₂·6H₂O с концентрацией ионов Ni (II) 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 и 0.5 г/дм³. Растворы были приготовлены путем разбавления раствора Ni(NO₃)₂·6H₂O (чда) концентрацией 5 г/дм³ до необходимых концентраций. Для определения сорбционной емкости по никелю 1 г сорбента помещали в 100 см³ раствора с заранее известной концентрацией. Сорбент выдерживали в растворе в течение 24 часов. По истечении указанного времени сорбент с

поглощенным никелем отфильтровывали.

Оставшийся в растворе никель определяли гравиметрическим методом по Чугаеву. Никель осаждали, добавляя 1% спиртовой раствор диметилглиоксима, что приводило к выпадению нерастворимого красного остатка. Перед добавлением диметилглиоксима, в раствор добавляли 3-5 см³ 10% винной кислоты для удаления влияния ионов железа и несколько капель раствора аммиака до рН=8-9 по лакмусовой бумаге. Полученный осадок отфильтровывали, промывали небольшим объемом воды и сушили при температуре 90°C. Используя коэффициент перерасчета k=0.2032 и измеренную массу осадка, рассчитывали оставшийся в растворе никель. По изменению концентрации никеля в растворе до и после сорбции, определяли значение сорбционной емкости золы [13].

Обсуждение результатов

Химический состав образцов приведен в табл. 2. Как следует из приведенных данных, исследуемые образцы, за исключением выщелоченного УЗО, состоят преимущественно из оксидов кальция, кремния, алюминия, железа, калия и натрия. Известно, что оксид кальция активно используется в промышленности как сорбент для улавливания сернистого и углекислого газов, а оксид кремния – в качестве фильтров в водных средах, оксиды железа эффективно очищают газы

Таблица 2. Химический состав зольных и углезольных остатков

Table 2. Chemical composition of ash and coal ash residues

Компонент	ЗО	УЗО исходный	ЗО	УЗО выщелоченный
	исходный		выщелоченный	
	%			
CaO	35.31	41.37	71.37	62.80
Fe ₂ O ₃	4.63	4.18	15.66	16.93
SiO ₂	32.31	28.22	7.96	9.44
SO ₃	8.31	8.04	2.05	4.22
Al ₂ O ₃	13.01	12.01	1.1	0
Na ₂ O+K ₂ O	4.03	3.48	0.42	3.96
MgO	1.9	2.1	0.4	0.98
TiO ₂	0.36	0.34	0.86	1.09

Таблица 3. Плотность и удельная поверхность сорбентов

Table 3. Density and specific surface area of the sorbents

Сорбент	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
ЗО исходный	0.75	3.64	2.5
УЗО исходный	0.5	2.55	27
ЗО выщелоченный	0.76	3.52	2
УЗО выщелоченный	0.52	2.54	12
Бентонит [18]	0.8	2.6	–
Кальцийсодержащий алюмосиликат [19]	0.52	2.70	–
Железосодержащий алюмосиликат [19]	0.75	2.5	–
Горючий сланец	–	–	30
Каолинит [20]	–	–	30-40
Сапонит [21]	–	–	35-40
Природные цеолиты [22]	–	–	4.5-39.3

от H₂S [14]. Присутствие перечисленных выше оксидов в УЗО и ЗО позволяет говорить о возможности их использования в качестве сорбентов для очистки газовых выбросов от H₂S, CO₂ и SO₂. Наличие алюминия в пробах указывает на возможность использования зольных остатков для производства цеолитов [15-17]. При выщелачивании из ЗО вымываются Si, Al, S, Na, K. В случае ЗО калий и натрий уходят почти полностью, а для УЗО их выход минимален. В процессе выщелачивания изменяется pH воды – для УЗО – 8.47, для ЗО – 9.68. Потери в массе при выщелачивании примерно равны 5%. Снижение кремния и алюминия объясняется образованием силикатов и алюминатов калия и натрия в ходе процесса газификации и обжига УЗО, которые растворяются при выщелачивании. Уменьшение содержания серы происходит за счет растворения MgSO₄. Истинная ($\rho_{\text{ист}}$) и

насыпная ($\rho_{\text{нас}}$) плотности зольных остатков определены пикнометрическим и гравиметрическим методами, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) зольных остатков – методом БЭТ (табл. 3).

Сравнение исходных данных показывает, что зольные остатки (исходный и выщелоченный) по насыпной плотности близки к бентониту, а УЗО по показателям истинной и насыпной плотности близки к кальций и железосодержащих алюмосиликатов. Удельная поверхность УЗО сравнима с природными цеолитами и несколько уступает горючим сланцам и каолиниту. После термической обработки наблюдается резкое снижение удельной поверхности, что связано с удалением углерода. Данный вывод подтверждается исследованиями в работе [9]. Снижение удельной поверхности выщелоченных остатков можно объяснить

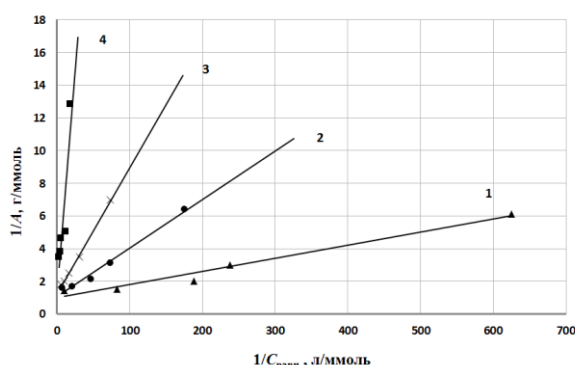


Рис.1. Изотерма адсорбции по модели Ленгмюра в линейном виде: 1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный

Fig. 1. The Langmuir adsorption isotherms in a linear form: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

Таблица 4. Параметры модели Ленгмюра
 Table 4. Parameters of the Langmuir model

Сорбент	A_{∞} , ммоль/г	A_{∞} , мг/г	K	R^2	R_L
ЗО исходный	1.015	59.6	122.72	0.97	0.002
УЗО исходный	0.936	55.0	36.02	0.99	0.007
ЗО выщелоченный	0.797	46.8	16.27	0.997	0.016
УЗО выщелоченный	0.808	47.4	2.26	0.85	0.101

снижением содержания Al и Si и возможностью частичного закупоривания пор УЗО и ЗО продуктами выщелачивания.

Адсорбция ионов никеля (II) исследована с применением изотерм адсорбции. Параметры процесса адсорбции определяли по изотерме Ленгмюра, представленной в линейном виде на рис.1.

Используя изотерму адсорбции, были подсчитаны константа уравнения Ленгмюра и предельная величина адсорбции (табл.4).

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C_{\text{равн}}}{1 + K \cdot C_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции (сорбционная емкость), ммоль/г; K – константа уравнения Ленгмюра; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

Высокое значение коэффициента детерминации (R^2) подтверждает, что процесс идет в соответствии с моделью Ленгмюра, следовательно, адсорбция монослойна. Степень извлечения никеля для концентраций 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 г/дм³ составила соответственно 94.4;

93.2; 90.3; 88.3; 73.1%. При приближении к максимальному значению сорбции степень извлечения уменьшается. Сравнение параметров модели, показывает, что наибольшей сорбционной емкостью обладают исходные остатки, не прошедшие выщелачивания. Константа K также указывает на наиболее сильное взаимодействие адсорбата с адсорбентами – исходными УЗО и ЗО. Характеристики изотермы Ленгмюра представлены в виде безразмерного коэффициента разделения R_L , определяемого выражением:

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0}, \quad (3)$$

где K – константа уравнения Ленгмюра; C_0 – исходная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

По величине коэффициента разделения оценивается является ли адсорбция вещества «благоприятной» или «неблагоприятной». Значения в диапазоне $0 \leq R_L \leq 1$ указывают на осуществление адсорбции в благоприятных условиях, причем представленные значения существенно смещены в сторону 0 (за исключением УЗО выщелоченного) и приближаются к той

Таблица 5. Сорбционная емкость различных сорбентов по ионам никеля
 Table 5. Sorption capacity of different sorbents with respect to nickel ions

Сорбент	A_{∞} , мг/г
УЗО/ЗО	46.8-59.6
Горючий сланец из Марокко [9]	14.28
Монтмориллонит модифицированный [23]	139-179
Монтмориллонит [23]	26-33
Цеолит [24]	0.738
Н-форма глины Луговского месторождения [25]	22.62
Модифицированный Сибайский цеолит [26]	2.35

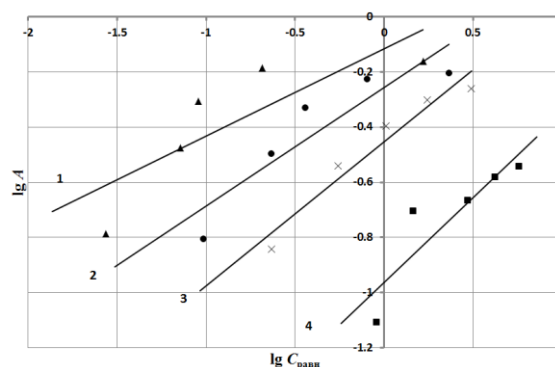


Рис.2. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Фрейндлиха: 1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный
 Fig.2. The Freundlich adsorption isotherms for nickel (II) ions: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

области, в которой (при $R_L=0$) адсорбция становится необратимой и адсорбированная частица не может ни диффундировать по поверхности, ни десорбироваться с поверхности.

Сравнение величины сорбционной емкости (A_{∞}) УЗО и ЗО с данными других сорбентов (табл.5) показало, что по сорбционной емкости УЗО превосходит большинство известных сорбентов, за исключением модифицированного монтмориллонита.

В работе [23] показано, что величина сорбции связана с наличием ионов кальция и натрия в материале, поэтому, большая сорбционная емкость глины в сравнении с цеолитами объясняется высоким содержанием кальция в глинах (2.0-3.5%). По той же причине, величина сорбции горючих сланцев Марокко [9] ниже, чем у глин и УЗО.

Данные по адсорбции ионов никеля (II) были проанализированы с применением модели Фрейндлиха. Логарифмический вид уравнения:

$$\lg A = \lg K_F + 1/n \cdot \log C_{\text{равн}}, \quad (4)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; K_F и n – константы; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов никеля (II), ммоль/дм³.

Изотермы адсорбции ионов никеля (II), построенные по модели Фрейндлиха, приведены на рис.2.

Параметр n является фактором, характеризующим квазигауссову энергетическую неоднородность адсорбционной системы. С уменьшением значения этого параметра увеличивается энергетическая неоднородность поверхности адсорбента. Данные, полученные при адсорбции ионов никеля (II), показывают, что наибольшая энергетическая однородность и, следовательно, наилучшие адсорбционные свойства проявляют исходные ЗО и УЗО (табл. 6). Полученные по

Таблица 6. Параметры модели Фрейндлиха
 Table 6. Parameters of the Freundlich model

Сорбент	K_F	n	R^2
ЗО исходный	0.765	3.165	0.68
УЗО исходный	0.553	2.333	0.82
ЗО выщелоченный	0.352	1.913	0.94
УЗО выщелоченный	0.109	1.629	0.80

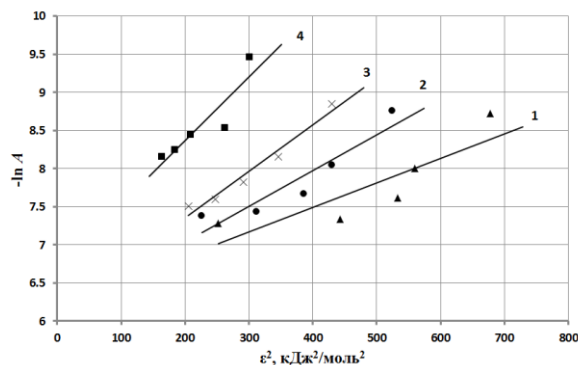


Рис.3. Изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Дубинина-Радушкевича:
 1 – ЗО исходный; 2 – УЗО исходный; 3 – ЗО выщелоченный; 4 – УЗО выщелоченный
 Fig.3. The Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms for nickel (II) ions: 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

модели Фрейндлиха значения коэффициента детерминации (R^2) несколько уступают аналогичным значениям в модели Ленгмюра, из чего следует, что модель Ленгмюра более точно описывает процесс адсорбции ионов Ni (II).

Для выяснения механизма адсорбции данные о равновесии были проверены по изотермической модели Дубинина-Радушкевича. Модель Дубинина-Радушкевича позволяет определить механизм сорбции адсорбата на адсорбенте и используется для расчета средней свободной энергии сорбции.

Уравнение Дубинина-Радушкевича в логарифмической форме можно записать как:

$$\ln A = \ln A_m - k \cdot \varepsilon^2, \quad (5)$$

где A_m – предельная адсорбция, ммоль/г; k – константа, моль²/кДж²; ε – потенциал Поляни, кДж/моль, определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\text{равн}}} \right), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная (кДж/моль); T – температура (К); $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбата.

На рис.3 представлены изотермы адсорбции ионов никеля (II) по модели Дубинина-Радушкевича в виде $\ln A = f(\varepsilon^2)$.

По уравнению (4) определены константы A_m и k (табл.7), а также рассчитана величина свободной энергии адсорбции:

$$E = (2k)^{-0.5} \quad (7)$$

Величина свободной энергии адсорбции указывает на характер процесса адсорбции. В случае, если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то процесс протекает по ионообменному механизму, если значение меньше 8 кДж/моль, то характер адсорбции – физический [27]. Для всех исследуемых образцов, кроме выщелоченного углезольного остатка, значение свободной энергии адсорбции выше 8 кДж/моль, что указывает на ионообменный механизм сорбции. Для выщелоченного углезольного остатка значение E чуть ниже 8 кДж/моль, что говорит о физическом характере адсорбции.

Используя индикаторный метод, определяли реакционную способность зольных остатков (рис.4).

Индикаторным методом показано присутствие в ЗО и УЗО как кислотных, так

Таблица 7. Параметры модели Дубинина-Радушкевича
 Table 7. Parameters of the Dubinin-Radushkevich model

Сорбент	A_m , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2
ЗО исходный	2.026	0.0032	12.45	0.75
УЗО исходный	2.255	0.0047	10.32	0.87
ЗО выщелоченный	2.157	0.0061	9.07	0.96
УЗО выщелоченный	1.230	0.0083	7.75	0.82

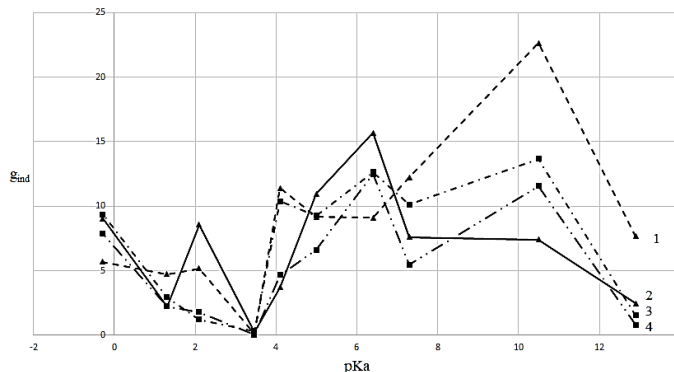


Рис. 4. Распределение кислотно-основных центров (g_{ind}): 1 – ЗО исходный; 2 – ЗО выщелоченный; 3 – УЗО исходный; 4 – УЗО выщелоченный

Fig. 4. Distribution of the acid-base sites (g_{ind}): 1 – initial ash residue; 2 – initial coal ash residue; 3 – leached ash residue; 4 – leached coal ash residue

и основных центров Бренстеда. Проведенные эксперименты показали, что выщелачивание УЗО приводит к уменьшению количества кислотных центров. У ЗО после процесса выщелачивания количество основных центров увеличиваются. Ионы никеля лучше всего поглощаются при значениях $pH=8-10$. Наблюдается прямая зависимость содержания центров в этой области и количества сорбированного никеля. У ЗО самая высокая концентрация центров в этой области и самая высокая емкость по никелю. У УЗО концентрация центров меньше, чем у ЗО, как и емкость по никелю. После выщелачивания УЗО уменьшается значение и емкости и содержания центров. На основе этих данных можно говорить о том, что основные центры Бренстеда играют важную роль при сорбции никеля.

Заключение

Адсорбция ионов никеля (II) на зольных и углезольных остатках изучена с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Наилучшим образом процесс адсорбции описывает

модель Ленгмюра. Зольные и углезольные остатки имеют сорбционную емкость по ионам никеля (II) в диапазоне 46.8-59.6 мг/г. Наибольшей сорбционной емкостью обладают исходные зольные и углезольные остатки. Более высокая сорбционная емкость исходных зольных и углезольных остатков в сравнении с модифицированными цеолитами и глиной свидетельствует об их высокой эффективности при сорбции ионов никеля. Определенная по модели Дубинина-Радушкевича величина свободной энергии адсорбции E указывает на то, что процесс адсорбции происходит по ионообменному механизму поскольку её значение лежит между 8 и 16 кДж/моль, а для УЗО выщелоченного значение немного ниже 8 кДж/моль, что говорит о возможном физическом характере сорбции. Так как концентрация кислотно-основных центров в большинстве значений pK_a выше 0, то можно говорить о том, что сорбенты можно использовать в широком диапазоне значений pK_a (от -0.29 до 12.80), ввиду наличия соответствующих цен-

тров, которые могут положительно сказаться при сорбции различных загрязнителей. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования зольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента и необходимости дальнейшего изучения их сорбционных свойств.

Список литературы/References

1. Petrovich N.I., Ostroukhov N.N., Vasilyev V.V., Salamatova E.V., Strakhov V.M. Comparison of light fuel-oil fractions produced by semicoking of kukersite shale in a gas generator and in a solid-fuel system. *Coke and Chemistry*, 2019; 62(6): 249-257. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1906005X>
2. Korolev E.A., Eskin A.A., Korolev A.E., Barieva E.R., Khuzin I.A. Oil shale of the Middle Volga region: Composition, structure, energy properties. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021; 808(1): 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/808/1/012025>
3. Bazhin V.Y., Kuskov V.B., Kuskova Y.V. Problems of using unclaimed coal and other carbon-containing materials as energy briquettes. *Ugol*, 2019; 4: 50-54. <https://doi.org/10.18796/0041-5790-2019-4-50-54>
4. Hadi N.A.R.A., Abdelhadi M. Characterization and utilization of oil shale ash mixed with granitic and marble wastes to produce lightweight bricks. *Oil Shale*, 2018; 35(1): 56-69. <https://doi.org/10.3176/oil.2018.1.04>
5. Salah Alaloul W., Al Salaheen M., Malkawi A.B., Alzubi K., Al-Sabaeei A.M., Ali Musarat M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review. *Construction and Building Materials*, 2021; 299: 123844 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123844>
6. Lu H., Jia F., Guo C., Pan H., Long X., Liu G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale. *Catalysts*, 2019; 9(11): 900 <https://doi.org/10.3390/catal9110900>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

7. Uibu M., Tamm K., Viires R., Reinik J., Somelar P., Raado L., Hain T., Kuusik R., Trikkel A. The composition and properties of ash in the context of the modernization of oil shale industry. *Oil Shale*, 2021; 38(2): 155-176. <https://doi.org/10.3176/oil.2021.2.04>
8. Alsafasfeh A., Alawabdeh, M., Alfuqara, D., Gougazeh, M., Amaireh, M.N. Oil Shale Ash as a Substitutional Green Component in Cement Production. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2022; 16(4): 157-162. <https://doi.org/10.12913/22998624/152464>
9. Saoiabi S., Latifi S., Gouza A., Hammari L. El, Boukra O., Saoiabi A. Elimination of heavy metal Ni²⁺ from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent. *Material Today: proceedings*. 2022; 58: 987-993. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.457>
10. Korshunov A.D., Saltykova S.N., Dmitriev I.M. Evaluation of the possibility of use of coal-ash residues of oil shales as a sorbent. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*, 2023; 14(1): 127-131.
11. Sverchkov I.P., Gembitskaya I.M., Povarov V.G., Chukaeva M. A. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis. *Talanta*, 2023; 252. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123820>
12. Yakushova N.D., Krupkin E.I., Pronin I.A., Sychev M.M., Maraeva E.V., Moshnikov V.A., Karmanov A.A., Averin I.A. Study of the distribution of adsorption centers by the indicator method using the example of zinc oxide. *Proceedings of the international symposium Reliability and quality*. 2018; 1: 234-236.



13. Kozhina L.F., Kosyreva I.V., Li E.P. Nickel and its compounds: properties and methods of determination. Study guide for the direction "Pedagogical education" profile "Chemistry". Saratov. Electronic resource. 2017, 62 p. (In Russ.)
14. Lebedev A.B., Utkov V.A., Khalifa A.A. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol.237, pp.292–297. doi.org/10.31897/pmi.2019.3.292.
15. Bai S., Chu M., Zhou L., Chang Z., Zhang C., Guo H., Liu B., Wang S. Modified oil shale ash and oil shale ash zeolite for the removal of Cd²⁺ ion from aqueous solutions. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2019; 40(11): 1485-1493. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1537311
16. Miyah Y., Lahrichi A., Mejbar F., Khalil A., Idrissi M., Zerrouq F. Elaboration and Characterization of New Adsorbent Using Oil Shale Ash for Dyes Removal from Aqueous Solutions. *Advances in Science, Technology and Innovation*. 2018; 105-107. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01665-4_25
17. Jia L. Preparation method of oil shale ash-based adsorbent and method thereof for recycling nitrogen and phosphorus in biogas slurry. Patent CN106955662A, 2017.
18. Abdullaev A.M., Abdullaev M.A., Abdullaev R.M. Issledovanie granulometrii prirodnogo bentonite mestorozhdeniya Chchenskoj respubliki [Study of the granulometry of natural bentonite deposits in the Chechen Republic]. *Innovacii. Nauka. Obrazovanie*, 2021; 36: 1349-1357. (In Russ.)
19. Khatsrinov A.I., Mezhevich Z.V., Kornilov A.V., Lygina T.Z. Inorganic sorbents based on modified natural calcium- and iron-containing aluminosilicates. *Inorganic Materials*, 2019; 55(11): 1204-1212.
20. Gerasimov A.M., Ustinov I.D., Zyryanova O.V. Use of clay-containing waste as pozzolanic additives. *Journal of Mining Institute*, 2023; 260: 313-320. https://doi.org/10.31897/PMI.2023.33
21. Zubkova O.S., Pyagay I.N., Pankratieva K.A., Toropchina M.A. Development of composition and study of sorbent properties based on saponite. *Journal of Mining Institute*, 2023; 259: 21-29. https://doi.org/10.31897/PMI.2023.1
22. Seilkhanova G., Rakhym A., Kan A., Kenessova A., Mastai Y. The use of natural zeolite and chamotte clay-based sorbents for the extraction of sodium and potassium ions from saline water: a preliminary study. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2022; 105(2): 44-53. https://doi.org/https://doi.org/10.15328/cb1276
23. Sviridov A.V., Yurchenko V.V., Sviridov V.V., Ganebnykh E.V. Sorption of copper and nickel cations in the layered aluminosilicates. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2016; 16(1): 78-86. (In Russ.)
24. Belova T.P. Sorption kinetics of copper, nickel and cobalt ions under their compresence from aqueous solutions by zeolites. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2018; 18(3): 324-331. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/535 (In Russ.)
25. Ivanova E.S., Gavronskaya Yu.Yu., Pak V.N. Struktura i sorbcionnye svojstva H-formy gliny Lugovskogo mestorozhdeniya Pskovskoj oblasti [Structure and sorption properties of the H-form clay from the Lugovskoye deposit, Pskov region]. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2014; 14(2): 254-259. (In Russ.)
26. Marchenkova T.G., Kunilova I.V. Issledovanie sorbcii medi, nikelya, cinka i serebra na modificirovannom Sibajskom ceolite [Study of sorption of copper, nickel, zinc and silver on modified Sibay zeolite]. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2004; 11: 298-301. (In Russ.)
27. Filatova E.G., Matienko O.I. Investigation of the adsorption of nickel(II) ions by natural sorbents. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2023; 23(1): 116-128. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10999 (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

С.Н. Салтыкова – к.т.н., доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

К.Г. Карапетян – д.т.н., заведующий кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

А.Д. Коршунов – аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

М.Ю. Назаренко – к.т.н., доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

И.В. Дорош – аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Россия

S.N. Saltykova – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, ssn_58@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-3753-7675

K.G. Karapetyan K – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Chemical Technologies and Energy Processing, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, Karapetyan_KG@pers.spmi.ru, ORCID ID: 0000-0002-7305-403X

A.D. Korshunov – postgraduate student of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University St. Petersburg, Russian Federation, korshunov-a-d@mail.ru

M.Yu. Nazarenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, max.nazarenko@mail.ru, ORCID ID:0000-0002-1684-4828

I.V. Dorosh – postgraduate student of the Department of Chemical Technologies and Energy Recycling, St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation, inna.doroshv@yandex.ru, ORCID ID:0000-0003-0116-9898

Статья поступила в редакцию 26.06.2024; одобрена после рецензирования 25.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 25.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.