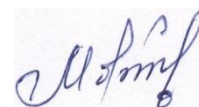


**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи



ДАВЛЯТНАЗАРОВА МОХИРА ДАВЛАТНАЗАРОВНА

**СОРБЕНТЫ ШИРОКОГО СПЕКТРА АКТИВНОСТИ ИЗ
ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕЙ ТАДЖИКИСТАНА И СКОРЛУПЫ
ГРЕЦКОГО ОРЕХА**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Исобеаев Музафар Джумаевич

Душанбе -2020

СОДЕРЖАНИЕ		стр.
	ВВЕДЕНИЕ	5
Глава I.	СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ (Литературный обзор)	11
1.1.	Переработка углей и их основные направления.....	11
1.2.	Термическая обработка угля и основные продукты термолиза.....	17
1.3.	Основное сырье (источники) для получения адсорбентов.....	23
1.4.	Обогащение углей и активация угольных адсорбентов.....	25
1.5.	Основные типы адсорбентов, применяемых для адсорбции тяжелых металлов.....	31
1.6.	Сельскохозяйственные отходы, как сырье для производства адсорбентов	37
	Заключение.....	44
Глава II.	ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	45
2.1.	Выбор объектов исследования.....	45
2.2.	Характеристика используемых реагентов.....	47
2.3.	Методы фракционирования образцов.....	47
2.4.	Лабораторная установка для термолиза пробы органического сырья.....	48
2.5.	Методика получения углеродных сорбентов из углей месторождений Зидды, Фон-Ягноб и отходов сельскохозяйственных культур.....	49

2.6.	Методики исследований адсорбционных свойств, полученных орбентов.....	50
2.6.1.	Определения адсорбционной ёмкости полукокса по йоду..	50
2.6.2.	Количественное определение адсорбированных полукоксом ионов свинца.....	51
2.6.3.	Методика извлечения урана из шахтных вод.....	52
2.6.4.	Деминерализация полукокса с использованием HNO_3	53
Глава III.	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА АКТИВНОСТИ ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ «ЗИДДИ», «ФОН-ЯГНОБ» И СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА.....	54
3.1.	Получение сорбентов из углей Зидды и Фон-	
3.2.	Ягноб.....	54
	Анализ сорбционной активности сорбентов, полученных из высокозольных углей Зидды и Фон-Ягноб.....	59
3.3.		
	Альтернативные источники углеводородного сырья для получения технических адсорбентов.....	66
3.4.		
	Адсорбционная активность угольных сорбентов по отношению к ионам свинца.....	72
3.5.		
	Извлечения солей урана образцами углеродных сорбентов.....	75
3.6.		
	Кислотная активация технических адсорбентов	77
3.7.		
	Результаты испытания способа извлечения солей урана из шахтных вод Таджикистана (Патент Республики Таджикистан № 1044).....	80
	Заклучение (по данным главы 3).....	85
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	86
	ЛИТЕРАТУРА.....	88
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	101

Список сокращений

АУ-активированный уголь

ТА-технические адсорбенты

СГО-скорлупа грецкого ореха

СКО-скорлупа кокосового ореха

КС-косточки сливы

САО-скорлупа арахисового ореха

ОМУ-органическая масса угля

ОС-окружающая среда

ГУ-газификация угля

СВ-сточные воды

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Наличие в Республике Таджикистан богатой сырьевой базы с разведанными запасами различных видов угля свыше 4,5 млрд. т. и отсутствие месторождений газа и нефти, предполагает увеличение выработки и использования угля.

В недрах Республики Таджикистан имеются значительные ресурсы промышленных запасов углей самого разного качества: от бурых углей Шураба до уникальных сверхчистых антрацитов Назар-Айлока. В настоящее время более интенсивно разрабатываются месторождения углей Зидды и Фон-Ягноб. Угли этих месторождений являются высокозольными: зольность углей Фон-Ягноба достигает до 38,81%, а зольность углей Зидды- до 41,02% [1].

В настоящее время большинство видов углей используются в качестве энергетического сырья для производства электроэнергии и тепла. Возрастают объемы его использования для получения полукокса, газа, жидкого топлива, высокоуглеродистых материалов, углещелочных реагентов, пластических масс, гуминовых удобрений.

Использование угля только в качестве энергетического сырья без использования возможностей современной технологии и глубокой переработки несет в себе огромный экономический ущерб и наносит существенный урон экологии.

В связи с этим представляет интерес развитие отдельных видов или направлений переработки углей в ценные полупродукты, которые могут найти применение в промышленности. В частности, одним из важнейших продуктов переработки угля могут быть углеродные сорбенты, применяемые для очистки различных веществ, что имеет важное значение для решения экологических проблем.

Углеродные сорбенты, благодаря своей структуры и развитой поверхности широко используются во многих процессах химической технологии, металлургии, медицинской промышленности и других отраслях.

В химической промышленности углеродные сорбенты применяются для очистки атмосферы от попутных газов и промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов и других загрязнителей.

Углеродные сорбенты так же используются в качестве катализатора или носителей катализаторов. Благодаря развитой поверхности углеродные сорбенты используются для очистки крови в процессах энтеро- и гемосорбции.

В настоящее время сорбенты производят из углеродсодержащего сырья: древесины, каменных и бурых углей, торфа, полимерных материалов и растительных отходов.

В связи с чем возникла данная проблема, т.е. разработка технологии получения адсорбентов из угля Фон-Ягноб и Зидды, а также скорлупы грецкого ореха.

Данная диссертационная работы выполнена в рамках госбюджетной научно-исследовательской работы на тему: «СИНТЕЗ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТАДЖИКИСТАНА», целью которой является изучение механизмов термического разложения угля и других углеводородных источников для разработки более рациональной технологии их использования.

Целью работы является разработка технологических основ получения адсорбентов широкого спектра активности из углей месторождений Зидды, Фон-Ягноба и скорлупы грецкого ореха и исследование их сорбционных свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование составов и свойств указанных углей и скорлупы грецкого ореха.
2. Исследование температурного режима переработки углей и скорлупы грецкого ореха для получения сорбентов.
3. Исследование адсорбционной активности сорбентов, полученных путем термолиза из углей месторождений Зидды, Фон-Ягноба и скорлупы грецкого ореха.
3. Проведение сравнительного анализа адсорбционной активности полукокса и кокса в зависимости от зольности углей
4. Повышение степени активности сорбентов путем кислотной деминерализации полукокса из углей Зидды и Фон-Ягноба.
5. Сравнительная оценка активности сорбентов из углей и скорлупы грецкого ореха

Научная новизна работы:

1. Разработаны технические условия получения сорбентов термолизом высокозольных углей месторождений Зидды и Фон-Ягноб Таджикистана. Вещественный состав сорбентов состоит из полукокса и кокса в сочетании с зольными минералами состава углей. Выход сорбента из углей Зидды составляет до 65,4%, а из углей Фон-Ягноба-76,9% от массы исходного сырья.

2. Установлено, что:

- адсорбционная активность сорбентов из угля Зидды соответствует до 77,15% наибольшего показателя активности промышленных сорбентов.

- со снижением размера фракции частиц исходного угля для термолиза активность полученного сорбента возрастает. Для фракций частиц размером меньше 0,063 мм угля Зидды активность сорбента по йодовому числу составляет 54, а для угля Фон-Ягноб-40. Снижение йодового числа сорбента

из угля Фон-Ягноб объясняется меньшим содержанием зольных минералов в его составе.

3. Проведены исследования адсорбционной активности полученных сорбентов по отношению к ионам свинца. Установлено, что:

- при использовании сорбента из угля Зидды остаточное содержание свинца составляет 12%, а при использовании сорбента из угля Фон-Ягноб - всего 5% от общего содержания ионов Pb^{2+} в растворе ацетата свинца.

- сорбенты из угля месторождения Фон-Ягноб показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана. Найдено, что извлечение U_3O_8 из шахтных вод урановых отвалов при использовании полученных угольных сорбентов достигает до 95%.

4. Разработаны технологические условия для кислотной деминерализации и активации полукокса, полученного термолизом угля. Показано, что использование азотной кислоты для этих целей приводит к снижению зольности до 3% для полукокса из углей месторождения Фон-Ягноба и до 10% для углей месторождения Зидды.

5. Предложены технические сорбенты на основе отходов сельскохозяйственных культур скорлупы грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточки урюка для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Показано, что при извлечении ионов свинца из ацетата свинца адсорбционная активность данных сорбентов зависит от размера частиц и концентрации агрессивного раствора.

Практическая значимость работы:

1. Полученные сорбенты на основе углей Зидды и Фон-Ягноб могут найти применения для очистки сточных промышленных вод горно-обогатительных предприятий.

2. Угольные адсорбенты показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана, поэтому их можно использовать для извлечения

солей урана из вод хранилищ отходов предприятий по обогащению урановых руд.

3. Получени малый патент Республики Таджикистан № 1044 «Способ извлечения урана из шахтных вод».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технологические условия получения сорбентов из углей месторождений Фон-Ягноб и Зидды, количественная оценка адсорбционной активности и их активации.

2. Данные, касающиеся адсорбционной активности угольных сорбентов по отношению к ионам свинца и солям урана.

3. Технические характеристики угольных сорбентов.

4. Технология получения сорбента из скорлупы грецкого ореха.

Степень достоверности и апробация работы Результаты работы представлены на Международной научной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойство и аспекты их применения» г. Душанбе, 2011г., Республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». Душанбе, 2012 г., Международной научной конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». Душанбе, 2012 г., Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе, 2013 г., International conference: “Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward” Dushanbe, 20-22 November-2012,

3 Всероссийском симпозиуме с международным участием «Углекислотная химия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного форума-2013», 2013г, на Международной научно-практической конференции посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закрия Рази. Душанбе, 2015г., Республиканской научной конференции «Состояние биологических ресурсов горных регионов в связи с изменениями климата», посвященной 75-летию Памирского ботанического сада и 100- летию экспедиции академика

Н.И. Вавилова, 2016. г. Хорог и на Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе. 2018г.

Публикации Основные результаты отражены в **17** научных работах, в том числе **5** статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, **12** материалах международных и республиканских конференций, получены **1 патент** Республики Таджикистан.

Вклад автора заключается в постановке темы исследования, составление литературного анализа, проведения экспериментов, анализе результатов экспериментальных исследований, написание статей и формулировке выводов работы.

Объем и структура работы. Диссертация написана 103 страницах компьютерного набора, состоит из введения и 3-х глав, посвящённых обзору литературы, результатам собственных исследований и их обсуждению, экспериментальной части, выводов и приложения, включающего акт испытаний полученных адсорбентов на адсорбционную активность. Иллюстрирована 13 рисунками и 15 таблицами. Список использованной литературы включает 119 наименований.

Глава I. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ (Литературный анализ)

1.1. Переработка углей и их основные направления

В настоящее время исследования по химии твёрдого топлива направлены на его глубокую переработку. Десятки наименований новых материалов, химических реактивов и нового вида топлив могут быть получены при комплексной переработке угля. Современные технологии позволяют производить из угля более 130 видов химических полупродуктов, которые в дальнейшем используются для производства свыше 5 тысяч видов продукции [2].

В последние годы возрастает интерес к углю как главному источнику энергии. Сегодня почти 70 % электроэнергии производится с использованием угля. Особое внимание уделяется технологии комплексной глубокой переработке угля с целью экологической безопасности и экономической эффективности угольной энергетики. Технологии направлены на газификацию углей для получения химических продуктов, сжигание угля в анаэробных условиях, коксование углей для получения продуктов коксохимической промышленности, как коксовый газ и металлургический кокс, которые далее используются как восстановительный агент. [3].

Использование угольных ресурсов и вовлечение его в комплексную переработку позволяет получать целый ряд химических компонентов, с помощью газификации и пиролиза вырабатывать электроэнергию и тепло, а также обогащением отходов угля извлекать ценные вещества, как металлы и утилизировать метан.

В работе [4], авторы провели анализ характеристик водоугольного топлива и особенностей его термической переработки, определили перспективные направления его использования в энергетике и металлургии. Принципиальная схема циклонного газификатора, а также технологическая схема установки для исследования процесса газификации водоугольного

топлива, приведенная авторами, используется для его переработки. Так, для исследования режимов газификации водоугольного топлива предлагается технологическая схема установки термической переработки топлива. КПД предложенной технологической схемы по переработке водоугольного топлива составляет 68 – 70 %. Основным элементом является циклонный газификатор, конструкция которого позволяет изменять некоторые геометрические размеры, а также регулировать количество подаваемого воздуха.

В настоящее время глубокая переработка угля является актуальной проблемой углепользования. Она осуществляется по пяти ключевым направлениям:

1. Угলেখимия (газификация угля с получением химических полупродуктов),
2. Коксохимия (коксование углей с получением металлургического кокса и химических полупродуктов)
3. Углеродные материалы (получение рентабельных наноматериалов из угля),
4. Получение электроэнергии (технология и оборудование для экологически чистого сжигания угля)
5. Переработка отходов (технология возврата техногенных отходов в хозяйственный оборот с получением спектра строительных материалов).

В работе [5] уделено особое внимание каталитическим процессам в угলেখимии. Отмечается, что хотя в современном мире, основным источником энергии являются запасы углей, в будущем уголь рассматривается как основное сырье производства энергоносителей и продуктов органического синтеза. Применение эффективных катализаторов и современных каталитических процессов позволит преодолеть основные недостатки, свойственные традиционным способам переработки угля.

В процессе переработке угля больше вредных побочных продуктов по сравнению с нефтью и газом, так как увеличение потребление ископаемых углей будет сопровождаться ростом экологической нагрузки на окружающую среду. Для того, чтобы снизить ущерба окружающей среде от угольной энергетике можно переходить к использованию экологически более безопасных видов топлива угольного происхождения. К ним относятся синтетические газообразные и жидкое топливо, облагороженный уголь, которые получены путем химической переработки угля. При использовании этих синтетических топлив выброс вредных веществ по сравнению с угля значительно ниже.

В работе [6] автором предложены основные технологии химической переработки угля, к которым относятся процессы пиролиза, газификация и гидрогенизация угля, при которых получают ряд компонентов, показанные на рисунке 1.1.

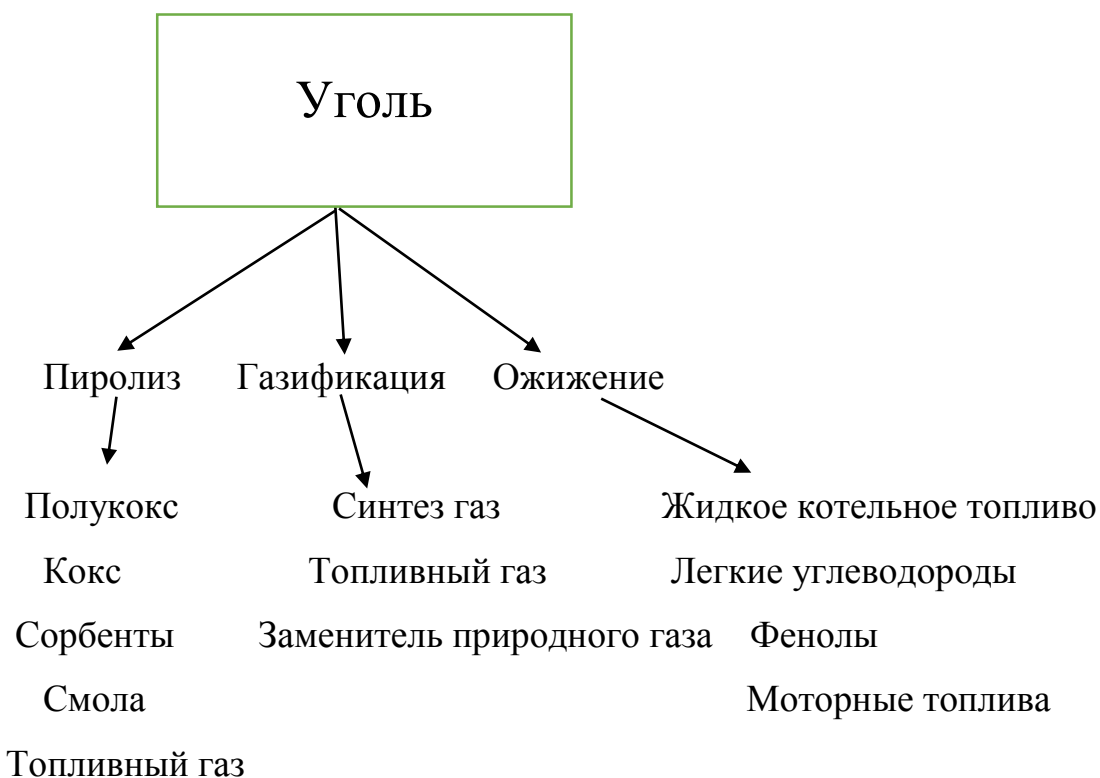


Рисунок 1.1 – Основные технологии переработки угля.

К настоящему времени существуют разнообразные способы переработки угля. Одним из этих методов также является каталитическое превращение угля с использованием различных катализаторов.

Целью большинства процессов химической переработки угля, за исключением получения углеродных материалов, является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты.

Большинство химических продуктов получают процессам пиролиза и коксованием. Эти процессы осуществляются путем нагревание угля без доступа кислорода с целью его термического деструкция[7]. Две основные химические реакции протекают: деполимеризации органической массы угля с образованием органических молекул с меньшей молекулярной массы и реакции вторичных превращений образующихся продуктов. В результате термохимических превращений образуются жидкие, газообразные и твердые продукты (рисунок 1.2):

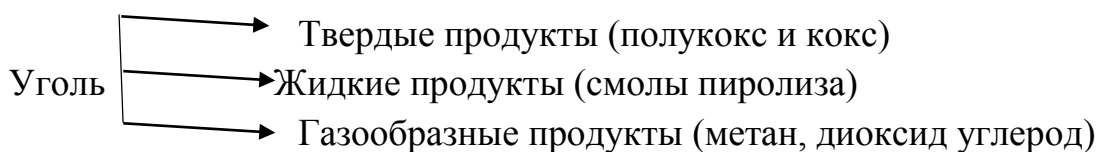


Рисунок 1.2. Переработка угля и образующиеся продукты

Пиролиз угля проводится в различных температурных интервалах в зависимости от назначения получаемого продукта. Если температурный интервал составляет до 600°C , то происходит полукоксование, а высокотемпературный пиролиз угля осуществляется при $900-1100^{\circ}\text{C}$.

Авторы работы [8] на примере угледобывающей промышленности бассейна Кузбасса отмечают, что технология переработка угля аналогичны технологиям, которые применяются для нефти и газа, в результате, которые являются углеводороды. Полученное синтетическое топливо из угля с применением современной технологий и новые оборудования оценивается с топливом, который получается из нефтепродуктов и био-топлива.

В работе [9] проведено исследование по термическому растворению Фан-Ягнобских углей. С химической точки зрения данный процесс является фактически высокотемпературным гидрированием угля.

Донором водорода в данном случае является тетралин, который проявляет активность в присутствии активных добавок - обогащенного сланца (кероген 70 или кероген 90) и кремний органического соединения октаметилциклотетрасилоксан. В работе [10] автором показаны работы о ожижение твердого топлива с возможным получением в качестве одного из продуктов органического вяжущего для дорожного строительства и электродного кокса. Процесс протекает в присутствии растворителей, в автоклавах под давлением 3-15 МПа и температуре 400-450⁰С. Получаются сырой бензин, растворитель с концентратом и концентрат твердых продуктов.

Опробованы угли 4 пластов как обогащенные, так и необогащенные. Эксперимент проводился во вращающихся стальных автоклавах емкостью 0.5 л (90 г) и 2 л (369 г) при температуре 420-425 ⁰С, добавляли 5-10% сланца и 0.4% активной добавки и растворитель, состоящий из тетралина и смолы полукоксования 1:1. Время растворения 40-50 мин, давление 60-75 атм. Увеличение содержание сланца увеличивает растворимость на 3%. Растворимость достигала 68-71%.

Угли Фан-Ягноба содержат значительное количество микрокомпонентов группы фюзинита, что затрудняет подбор оптимальных условий их растворения. Обогащение по золе и фюзиниту приводит к увеличению растворимости угля и препятствует образованию окатышей. Обогащенный уголь растворяется лучше, так как содержание фюзинита в нем меньше. [11,12].

Фон-Ягнобское каменноугольное месторождение – крупнейшее в Центральной Азии. Данное месторождение отличается своей характерной особенностью, т.е. высокая зльность и относительная выдержанность угля[13]. Пределы изменения состава данного угля показаны в таблице 1.1

Таблица 1.1. Пределы изменения состава углей Фон-Ягноба [14]

Влажность, %	Зольность, %	Летучие вещества, %	Соединения серы, %	Фосфор, %	Элементарный состав, %	
					С	Н
0,25-2,62	3,18-38,81	20,73-40,52	0,17-6,84	0,05-0,237	79,06-87,53	4,73-6,33

Согласно того же источника в составе смолы имеются фенолы фракции до 300 и 300-360⁰С в общей сумме от 3,21 до 18,15%, пиридиновые соединения (фракции 300 и 300-360⁰С) от 0,71 до 9,90%, и высокомолекулярные масла (остальное). Сырой бензол состоит из фракции бензола (35,30-57,70%), толуола (16,00 - 20,13%), ксилола (4,08-7,30%) и других компонентов данного семейства. Состав коксового газа CH₄(15,40-23,90%), C_nH_m-гомологи метана (1,90-3,06%), CO (8,30-10,10%) и H₂ (59,00-70,40%). Выяснено, что основная масса серы и фосфора в углях связана с угольным веществом, обычными методами обогащения не удастся снизить их содержание, поэтому они будут сопутствовать углероду в процессах сжигания или газификации угля.

Месторождение угля Зидды находится в 72 км к северу от г. Душанбе. Уголь данного месторождения представляет собой блестящими, полублестящими, матовыми и полуматовыми разностями. Данные угли по степени углефикации относятся к газовым, газовым-жирным и тяготеющим (Г и ГЖ). Непольный состав данного угля приведён в таблице 1.2

Общий состав углей данных месторождений приведен в таблице 1.1

Таблица 1.2 . – Непольный состав углей месторождения Зидды

Месторождение угля	Влага аналитическая, %	Выход летучих веществ, %	Высшая теплота сгорания, ккал/кг	Содержание серы, %	Зольность, %
Зидды	2,56 - 5,77	2,32-39,87	6708-7840	0,3-3,1	15,8-41,02

В работе [15] приведена оценка наиболее важных факторов размещения предприятий глубокой переработки угля: сырьевого, научного, водного, энергетического и экологического. Авторы отмечают, что научный и технологический факторы, являются серьезными показателями, способствующими реализации проектов предприятий глубокой переработки угля.

Получение синтетических моторных топлив при переработки угля имеет актуальное значение во всем мире [16,17].

1.2. Термическая обработка угля и основные продукты термолиза.

Уголь является перспективным источником органических соединений, которые могут быть трансформированы в ценные химические полупродукты и реагенты. По литературным данным в бурых углях содержатся до 200 индивидуальных органических соединений. Кроме этого, в углях содержатся значительное количество гуминовых кислот, которые могут быть выделены и использованы в сельском хозяйстве [18]. Одновременно, следует учитывать определённые ограничения, при термической переработки углей. Все они относительно мало селективно и особенно при переработке углей. Во всех случаях при термолизе получают твёрдые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, в большой мере предопределённого элементным составом исходного угля [19,20].

Особенности, присущие ОМУ твёрдых горючих ископаемых, различаются для гумусовых и сапропелитовых материалов, в силу различия в метаморфизме. Это различие наблюдается в широких пределах, зависящих от условий проведения термического разложения и состава этого объекта таких как, каустобиолиты, торфяные, буроугольные и каменноугольные угли [21].

При температурах выше 350 °С начинается разложение ОМУ. При этом процессы рекомбинации дегенерируют в двух направлениях: образование твердые продукты, которые высоко конденсированы, различающихся

повышенным содержанием углерода и низким содержанием водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащенных водородом. Между этими в ходе термического разложения группами продуктов и происходит перераспределение водорода [22].

При температуре около 550 °С завершается разложение органической массы угля и выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы). При этой температуре остаётся твёрдый остаток-полукокс. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также небольшого количества аммиака, метана, оксида углерода, азота [23,24].

Одним из важнейших продуктов промежуточной обработки угля является полукокс, который в зависимости от химического состава угля может использоваться для получения угольных электродов, кокса, адсорбентов и других, важных в практическом плане материалов. В качестве исходного сырья для производства технического адсорбента существует возможность использования углей ряда месторождений Республики Таджикистан [25,26].

Полученные данные [27,28] по химическому составу угля месторождения «Зидди» показывают содержание до 8 % влаги, более 20 % золы, 44.4 % полукокса, 1 9% горючего газа. Летучие вещества, выделяющиеся в виде свободных кислот и оснований, присутствуют в угле до 5%. Эта часть продуктов разложения представляет особый интерес для получения на их основе химических реактивов и препаратов.

В работе [29, 30] отмечается, что ископаемые угли являются сложным химическим соединением, которые включают в свой состав не только источник сырья для энергетики и коксохимии — углерод, но и другие попутные ценные компоненты, охватывающие практически всю таблицу Менделеева, включая золото, серебро, уран, алюминий, германий и т. д. Отдельные участки угольных месторождений могут характеризоваться

повышенной и даже аномальной концентрацией ценных компонентов, но ввиду их ограниченного проявления недостаточной для рентабельного извлечения. Отсюда, целесообразность извлечения редкоземельных и других ценных компонентов в рамках комплексного освоения месторождения и использования потенциала углей может представить большой практический интерес.

В работе [31] подтверждена принципиальная возможность безотходной пирогенетической переработки лигноуглеводных материалов древесного и недревесного происхождения. Сходство качественного и количественного состава пиролиза древесных отходов и отходов лущения семян, полученных в одинаковых технологических условиях, установлено с использованием метода газовой хроматографии и хромато-масс спектроскопии. Показано, что материалы древесного и не древесного состава дают близкий состав по набору продуктов пиролиза. Это по заявлению авторов, позволяет с одной стороны увеличить глубину переработки растительного сырья, а с другой стороны-уменьшить количество растительных отходов, направляемых в отвал.

Чистая и относительно недорогостоящая технология получения активированных углей из растительного (кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина сосны и саксаула) и углерод-минерального (шунгит) сырья описана в работе [32]. Морфология и структура углеродных материалов изучена с использованием методов элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Показано, что время защитного действия полученных сорбентов по отношению к аммиаку увеличивается после импрегнирования их солями никеля.

Получение сорбционных материалов на основе гидролизного лигнина на установке циркулирующего слоя, которое отличается пониженной энергоемкостью и металлоемкостью по сравнению с технологиями пиролиза считается существенным аспектом термической переработки угольного сырья. В работе [33] в качестве сырья для получения активированного угля

использовали гидролизный лигнин и определены их основные эксплуатационные и потребительские свойства. Выявлено, что сорбенты, на основе лигнин, полученные путем пиролиза, имеют высокую сорбционную способность, что являются эффективными и могут быть использованы в адсорбционных технологиях очистки сточных вод и газовых выбросов. Изучено, что полученные порошковые сорбенты близки по характеристикам к осветляющим активным углям типа ОУ и их известным аналогам. [34].

Важным продуктом переработки угля является кокс и полукокс, которые обладают высокой адсорбционной активностью. Однако, этот аспект переработки угля в нашей стране оставался до последнего времени без внимания специалистов. Помимо с углями месторождений Таджикистана, которые могут стать источником ценных продуктом для экологических нужд, существуют другие известные источники получения технических адсорбентов. Возобновляемые отходы включающие отходы сельскохозяйственных культур, таких как скорлупа грецкого ореха, корзинки подсолнечника, косточки урюка и.т.д являются эффективным сырьем для получения адсорбентов.

Автором [35] изучены сорбционные свойства сорбентов из скорлупы ореха, урюка, шишек туи, арчи и сосны при комнатной температуре в динамическом режиме. Показано, что данный тип сырье обладает хороший сорбционный свойств и концентрируют уран. Эта характеристика делает их одними из перспективных материалов для синтеза дешёвых сорбентов. Авторы исследовали сорбционные ёмкости сорбентов из растительного сырья и установили, высокую сорбционную емкость обладают шишки туи и арчи. В тоже время, сроки насыщения ураном шишек туи и арчи (90 дней) превышают сроки насыщения других природных сорбентов.

Другая работа этих авторов посвящена выработка сорбентов из растительных отходов, таких как скорлупы ореха, урюка, шишек арчи и сосны и изучению их сорбционных свойств в динамическом режиме. Показана эффективность данных сорбентов для очистки урансодержащих

вод от урана [36]. Измельчённые фракции (4.0 ± 2.5 мм) скорлупы ореха и урюка, а также шишек сосны и арчи применяли для очистки урансодержащих (уран – 22.5 мг/л) вод. Лабораторные испытания процесса сорбции проводились в динамическом режиме в широком диапазоне температур и pH среды. Полученные результаты испытания показывали эффективности биосорбентов для очистки урансодержащих вод от соединений урана и обнаружено, что в широком диапазоне pH водной среды скорлупа урюка является перспективной для очистки урансодержащих вод от урана [37].

Авторы работы [38] попытались разработать эффективный метод технология получения недорогого углеродного сорбента с высоким качеством для решения проблемы утилизации отходов (косточек). Для экспериментов использовали измельченные абрикосовые и персиковые косточки размерами гранул 0,3-3,0 мм. Карбонизацию проводили при температуре 500-950 °C в течение 1-3 часов. С использованием водяного пара и парогазовой смеси проводились активации при 800-850 °C в течение 1-5 часов. Авторы считают, что выполненные исследования переработки охарактеризованных отходов республики Кабардино-Балкария на углеродные адсорбенты демонстрируют целесообразность.

Технология биоминерализации в настоящее время – перспективное направление в науке, считают авторы работы [39]. На кафедре промышленной экологии в РХТУ им. Менделеева выделены сорбенты при переработке из плодов кокосовых пальм с целью сравнения их эффективности с активированным углем. Применение данного сорбента в технологии биоминерализации для исследований выбран штамм *Bacillus sphaericus* - палочковидные строго аэробные грамположительные спорообразующие уробактерии. По результатам исследований авторы делают заключение, что для данной технологии использование сорбента является актуальным, так как решает несколько важных проблем. С одной стороны – превращение оболочек плодов кокосовых пальм на углеродные адсорбенты уменьшает образование много тоннажных отходов, с другой стороны -

сорбент является защитного барьера для бактерий от агрессивной среды бетона. Следовательно, технологию биоминерализации можно считать настоящим прорывом в строительных технологиях.

Научные основы получения кокса и полукокса с высокими значениями реакционной способности, электросопротивления и развитой пористой структурой исследованы в работах [1,39], где установлены закономерности формирования этих свойств в зависимости от исходных углей и условий их пиролиза. Кроме того, здесь рассмотрены технологии производства углеродистых восстановителей для электротермических производств, их современное состояние и перспективы реализации в России.

Изучение различных вариантов активации мелкой фракции антрацита Горловского бассейна Новосибирской области, которая включает обработку в атмосфере воздуха, паровоздушной смеси (100-400 °С) и углекислого газа при 500 – 800 °С проведена в работе [2,39]. С использованием гравиметрического анализатора ТЕОМ 1500 РМА, авторы измеряли адсорбционную емкость активированных образцов по отношению к парам декана. Для исследования качественного состава функциональных групп на поверхности сорбента использован метод температурно-программируемого окисления (ТПО), которая совмещена с масс-спектрометрическим анализом, и определено их влияние на показатели статической и динамической адсорбционной емкости.

Возможности анализа наиболее крупных угольных месторождений России и использования добываемых углей в газификационных установках для получения химических продуктов и энергии проведен в работах [3,40], где сделан подробный обзор современного состояния технологий газификации в мире и производства химических продуктов на основе синтез-газа. Кроме того, здесь рассмотрены возможности получения метанола, аммиака и монооксида углерода из генераторного газа. Авторами получены результаты о проведение газификации угольной пыли и водоугольного топлива и показано содержания целевых компонентов в газе,

свидетельствующих о возможности применения их для производства метанола, монооксида углерода, аммиака.

1.3. Основное сырье (источники) для получения адсорбентов

Углеродные сорбенты получают главным образом из органических веществ, растительного происхождения. Источниками углерода для получения сорбента могут быть отходы сельскохозяйственных культур, В полимерные материалы торф, ископаемые угли разной стадии метаморфизма (бурые, каменные угли, антрациты), торфяной полукокс с небольшим содержанием золы, древесину различных пород, и полукокс и коксы на их основе и другие материалы, имеющие способности вступить в качестве сорбента.

В связи с накоплением вредных веществ в окружающую среду важным вопросом становится разработка технологических основ для решения экологических проблем, а также позволяют рационализировать возможности и ресурсы, ориентируясь на необходимый результат.

К наиболее опасным и вредным веществам, которые загрязняют природные воды, относятся тяжёлые металлы, нефть и нефтепродукты.

При переработки нефти его продукты попадают во водоисточники. Это не только влияет на глобальную загрязнению океанов, но и значительные количества нефтепродуктов могут загрязнять сточных вод.

В связи с этим важным вопросом становится создания эффективных материалов — сорбентов для очистки сточных вод от загрязнители нефти и нефтепродуктов. До настоящей времени разработаны более 300 видов сорбентов из различных видов сырья, отличающихся по методом получения, по характеристики и особенностям применения. Эффективным направлением для сбора нефтепродуктов из воды является разработка технологий получения сорбентов на основе использования отходов сельского хозяйства, которой экономически и технологически может быть оправданным. Проблема утилизации рисовой шелухи в регионах, где ежегодно скапливаются сотни тысяч тонн, возрастает.

В работе [41] показано, что получение сорбента на основе рисовая шелуха (РШ) является эффективным для очистки воды от нефтепродукты. Также изучена состав и свойства данного типа сырья и показана, что содержащиеся в нем органические соединения как: целлюлоза и лигнин, а также состоит из кремнезема, дают ему особый природы. По химическому составу в рисовой шелухе содержится более 35 % масс. углерода и около 20 % масс. диоксида кремния, это говорит о его сорбционной активности.

С целью повышения эффективности очистки воды и свойства сорбентов использованы два подхода: модификации сорбентов для улучшение их сорбционных свойств и использование природных сорбционных материалов для получения новых композитов; получение биосорбентов с улучшенными свойствами. Данные подходы изучены в работе [42].

Большое разнообразие растительного происхождения создает условия получения сорбентов на их основе обладающих высокой адсорбционной емкостью по отношению к различным компонентам. Поиск новых источников сырья для получения углеродных сорбентов с необходимыми свойствами является актуальной задачей для очистки питьевых вод от загрязнителей.

В работе [43] изучена сорбционные свойства активированных углей, полученных из древесины персикового дерева по отношению к ионам металлов таких как: Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ .

Известно, что углеродные сорбенты также можно получить из различных видов угля или углей разных стадий метаморфизма. Уголь может стать доступным и приемлемым сырьем для получения углеродных сорбентов.

По свойству угли делятся на каменные, бурые, антрациты. Для получения углеродных сорбентов используются наименее востребованные в коксовом производстве марки углей: слабоспекающийся, газовые, длиннопламенные.

В работе [44] изучена характеристика углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма. Получение сорбентов проводилась методом щелочной активации гидроксидом калия. Показано, что полученные сорбенты являются микропористыми и обладают высокой активностью для поглощения.

В результате термической обработке сырья увеличивается площадь поверхности пор. Для активации применяются два способа: парогазовая и химическая. В парогазовой активации проводят термообработки при 500-1000⁰ С в токе воздуха, паров воды или диоксид углерод. В химической активации используют специальные химические реагенты: кислоты, щелочи.

Авторами [45] изучен процесс активации методами карбонизации и парогазовой активации. Найден оптимальный режим для данных процессов, температура составила от 600-800⁰С для процесса карбонизации. При оптимальных режимных параметрах процесса парогазовой активации на лабораторной установке получены образцы сорбентов с выходом около 40%, которые по показателю адсорбционной активности по йоду ($X \geq 50\%$) можно отнести к качественным активным углям.

1.4. Обогащение углей и активация угольных адсорбентов

Одним из важнейших продуктов переработки угля являются углеродные сорбенты, которые имеют большие значения не только для решения экологических проблем, а также являются химическими очистителями, которые используются для адсорбирования газов и других веществ.

Углеродные сорбенты, благодаря своей структуре и активной поверхности широко используются во многих процессах химической технологии, металлургии, химической и медицинской промышленности и других предприятиях.

Одной из областей использования углеродных сорбентов является химическая промышленность, где они нашли применение для очистки попутных газов и сточных промышленных вод от ионов тяжелых металлов и

других загрязнителей. Об использовании углеродных сорбентов как катализаторов, а также в качестве поверхностей-носителей катализаторов, известно давно. В основном, благодаря своей сложно-структурной поверхности углеродные сорбенты широко используются в области медицины [46] с целью очистки крови в процессах энтеро- и гемосорбции.

Так, в работе [47] проведено подробное исследование зависимости температуры, продолжительности процесса и природы химического агента, которые варьируют при термической активации модифицированных антрацитов, бурых углей, древесины и лигнина. Детально изучены условия повышения адсорбционной активности углей различного происхождения, с получением пористых углеродных материалов различных размеров, вплоть до наносорбентов. Изучено развитие пористой структуры углеродных сорбентов. Для получения нанопористых углеродных сорбентов с высокой удельной поверхностью – до 2000–2900 м²/г. из выборочного сырья создан оптимальный условий. Кроме того, отмечается, что для утилизации отходов производства получение пористых углеродных материалов является основным эффективным путем.

Уголь представляющий собой как минеральное сырье используется для вовлечения в переработку для извлечения металлов и других химических веществ. Автором [48] показаны работы по глубокой утилизации хвостов обогащения угля, с помощью механохимической технологии извлечения до 80% металла из хвостов обогащения. После извлечения металлов из угля при его глубокой переработке, а также утилизации отходов дает возможность, получить из него материалы с высокой пористостью.

В данные работы [49] показаны получение активированный уголь из скорлупа грецкого ореха, модификациям соляной кислотой и окислению концентрированной азотной кислотой. Из-за отсутствие вредных примесей в скорлупе ореха, а также его отличие от других материалов с высокой механической прочностью делает этот вид сорбент идеальным для использования в пищевых и медицинских целях. Найдено, что при

модификации и карбонизации структуры поверхности образцов изменяется, при этом, образуются частицы различной морфологии. Данный продукт становится эффективным в качестве сорбента, благодаря своим сорбционным характеристикам. Авторы не исключают возможности того, что после высокотемпературной карбонизации увеличиваются число пор и активных сайтов на поверхности образца. По механизму сорбции сорбционные характеристики полученных образцов различаются по отношению к свинцу и кадмию.

Исследование влияния зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров играют важную роль для установления ряда физико-химических характеристик продуктов, полученных из углей [50]. Минеральные компоненты, содержащиеся в составе каменных углей в виде карбонатов, силикатов и глинистых материалов ограничивают их сорбционную активность и пористости в диапазоне $<970 \text{ см}^{-1}$ и это было показано сравнительным анализом ИК-спектров исходных и деминерализованных каменных углей. Обработка углей с использованием минеральных кислот приводит к снижению их зольности в 5-8 раз, которая естественно приводит к увеличению количества органической составляющей в деминерализованных углях. Это, в свою очередь, приводит к увеличению оптической плотности полос поглощения во всем диапазоне исследования, следовательно, способствует более точной идентификации результатов.

Следующее направление получения пористых углеродных материалов – пиролиз газообразных углеводородов. Проведение пиролиза углеводородов в газовой фазе – является сложным процессом, с многочисленными химическими реакциями. В результате пиролиза метана изучено и установлено, что основными первичными продуктами являются водород, атомарный углерод и ацетилен. Существуют этапы образования пироуглерода (сажи), которые включают следующие: образование молекул полиароматических соединений из ацетилена, их агрегация в кластеры – ядра первичных частиц сажи, агрегация кластеров в более крупные частицы, осаждение продуктов

пиролиза на поверхности образовавшихся частиц [51]. С оптимальными условиями пиролиза определяют свойства и химическое строение пироуглеродных материалов. Без доступа кислорода при пиролизе образуется термическая сажа, имеющий низкой пористостью. Сажа с большим объемом микропор и высокой удельной поверхностью образуется в присутствии кислорода (в условиях горения с коптящим пламенем) так называемая, канальная сажа. Для получения композиционных материалов широко используют пироуглерода осаждающий в пористой В псевдосжиженном слое модифицируемого материала нанесение пироуглерода является наиболее эффективно, с протеканием другие химические реакции пиролиза газообразных углеводородов.

Авторами работы [52] показан результат о использования стержневой кукурузных початков, как сырье для получения сорбента. Данный сорбент содержащей целлюлозу, имеет губчатую пространственно-каркасную структуру. Из-за обладание высокой гидрофобностью селективно впитывает только жира , когда контактирует с жирной пленкой, имеющий на поверхности воды. После обработке сорбент может быть использован как ценного корма для животноводства, и находит широкое применение в составе зерностержневых кормосмесей в качестве источника клетчатки, наполнителя премиксов и не требует затрат на регенерацию.

В работе [53] описано получение адсорбентов технологиям ультратонкой измельчение, которой является относительно низкоэнергозатратной. После данной операции получение углеродных сорбентов становится более приемлемым с особенными характеристиками с проведенем одну стадию карбонизации. Это приводит к снижению энергии на их производства. Полученный таким путем карбонизат из механоактивированного угля марки Д имеет высокую реакционную способность, с высокой удельной поверхности, содержащий большее количество мезопор, что по сравнению с традиционной технологией

приводить к снижению времени процесса окислительной обработки в 1,5 – 2,0 раза.

Авторы работы [54] утверждают, измельчение на роторном дезинтеграторе сорбенты, полученные из бурых углей несмотря на относительно невысокие пористые характеристики, их применение с точки зрения экономики весьма целесообразны даже при однократном использовании, поскольку для их получения используется доступное и относительно дешевое сырье. Авторы считают, что бурые угли Большесырского месторождения разреза «Балахтинский» доступное сырье для получения углеродных адсорбентов. При подготовке объекта исследования обратилось внимание на изучении влияния различных условий для предварительной измельчений бурых углей и выявлено, что углеродный сорбент, полученный в результате механообработки исходного угля в аппарате АГО-2 имеет максимальной удельной поверхности и адсорбционной активности по бензолу и йоду.

В данную [55] работу автором удалось получить результаты проведенных исследований, которые свидетельствуют о том, что при предварительном просеиванием исходного сырья через сита различного размера частиц углей 1–2; 2,00–3,15 и 3,15–5,00 мм, марки 2Б Кангаласского угольного месторождения Ленского бассейна, позволяет получать ряд качественных порошковых активных углей. Сравнительные анализы показывали, что полученные активные угли соответствуют известными марками, которые применяются в промышленности, сельском хозяйстве и в экологических целях; При термообработке с повышением температуры до 800 °С исходного сырья выход качественного продукта при нагреве для размеров частиц порошка уменьшается в ряду 1-2; 2,00-3,15 и 3,15-5,00 мм. Оптимальные качественные и количественные показатели адсорбентов после термообработки с составляет величину 50 %.

Результаты изучения влияния предварительной деминерализации в микроволновом поле на взаимодействие бурого угля с использованием

бутилового спирта в присутствии кислотного катализатора приведены в работах [1, 56]. Эффективность применения предварительной деминерализации угля раствором соляной кислоты перед экстрактивным извлечением битуминозных веществ из углей возрастает. Кроме того, рассмотрено влияние мощности микроволнового облучения на процессы, протекающие при алкилировании угля. Процесс алкилирования угольного материала представлен совокупностью последовательно-параллельных реакций. Изучены индивидуальный и групповой составы модифицированных продуктов. В результате установлено, что алкилирующая активация угля в микроволновом поле способствует модификации его органических компонентов и получению восков без смол.

Для извлечения хрома (VI) из водных растворов в качестве сорбентов использованы пористые материалы (ПМ), которые были получены из бурого и каменного углей [2, 56]. Проведено их сопоставление с промышленным сорбентом АГ-3. В результате, установлено влияние кислотности реакционной среды на адсорбцию хрома (VI). Максимальное извлечение Cr(VI) из водных растворов было достигнуто в интервале pH 1.5–2.0. В результате кинетических исследований установлено время, необходимое для достижения равновесного состояния в системах “ПМ – раствор хрома (VI)”.

В работах [3, 56] отмечается, что для получения пористых углеродных материалов, полученные из древесины березы химическим активациям основные факторы, которые определяют удельную поверхность и выход ПУМ, являются природа модифицирующего агента и температура пиролиза. Для дополнительной раскрытия пористой структуры продукта, полученного путем химической активации проводят водную обработку, с целью удаления водорастворимых соединений. Изучено, что сорбенты с высокой удельной поверхности являются эффективными для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

1.5. Основные типы адсорбентов, применяемые для адсорбции тяжелых металлов

В настоящее время углеродные сорбенты широко распространены и увеличивается их применения, так как обладают уникальных физико-химических свойств (стабильная поглотительная способность, высокая адсорбционная емкость, минимальное каталитическое воздействие на очищаемые среды, прочность, гидрофобность). Благодаря своим вышеуказанных свойств их применяют в различных отраслях промышленности как химическая, пищевая, металлургическая, нефте- и газоперерабатывающая, медицине, сельском хозяйстве, при очистке питьевой воды и решении экологических вопросов. Для создания сорбентов, с особенными свойствами и характеристики используют различные углеродсодержащие материалы таких как: полимеры, угли разной степени метаморфизма – от бурых до антрацитов, древесина, скорлупа кокосовых орехов, торф, жидкие и газообразные углеводороды, промышленные, сельскохозяйственные и бытовые отходы.

Все адсорбенты можно разбить на два основных типа: гидрофильные, хорошо смачиваемые водой, и гидрофобные, которые не смачиваются водой, но смачиваются неполярными органическими жидкостями. К гидрофильным адсорбентам относятся силикагель, глины, пористое стекло. Их не применяют при адсорбции растворенных веществ из водных растворов, так как они лучше адсорбируют растворитель — воду. Эти адсорбенты целесообразнее использовать при адсорбции из неводных растворов. Гидрофобные адсорбенты — активный уголь, графит, тальк — хорошо адсорбируют вещества из водных растворов.

Для адсорбции тяжелых металлов, применяются в основном твердые адсорбенты угольного происхождения. Твердые адсорбенты представляют собой природные или синтетические вещества, имеющие развитой активной внутренней или наружной поверхностью, способствующую адсорбировать вещества из жидкой или газообразной фазы. Пористые вещества имеют

развитая внутренняя поверхность, вещества с порошкообразной состояни - наружная. Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов является их активная (удельная) поверхность (S_a), выражаемая в $\text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{м}^2/\text{г}$., например, активная поверхность активированного угля составляет $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, для сравнения – активная поверхность силикагеля равняется $465 \text{ м}^2/\text{г}$.

По своему происхождению угольные адсорбенты можно разбить на две основные группы:

1. адсорбенты, полученные из различных видов углей – продуктов угледобычи;
2. адсорбенты из продуктов переработки отходов сельхозпродуктов.

Если первая группа угольных адсорбентов в своем составе содержит широкий ряд минеральных составляющих и может применяться, в основном, для адсорбции полярных загрязнителей, ионов металлов и т.п., вторая группа может быть применена для очистки от органических загрязнителей и в медицинских целях.

Ниже рассмотрим технические адсорбенты различного происхождения, применяемые для адсорбции тяжелых металлов. С ростом использования углеродных сорбентов в различных областей требуются сорбенты со специфическим комплексом свойств: высокой удельной поверхности, степенью чистоты, определенной пористой структурой, специфическим составом поверхностных функциональных групп требуемой формы, прочностью. Гидрофильность (способность смачивание с водой) поверхности углеродного сорбента имеет важное значение для извлечения ценных металлов из растворов и адсорбционной очистки жидкостей. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов и газовых выбросов чистота сорбента (например, содержания золы) не играет существенной роль. Количество содержание минеральных примесей в сорбенте значима для извлечения благородных металлов, например, золота, регламентируется количество минеральных примесей в сорбенте. Следует отметить, что использования сорбента как пористой мембраны размер пор, прочность и форма углеродного сорбента имеют решающее значение.

Для сорбентов, используемых в хромато графических целях, важен состав поверхностных функциональных групп.

Применение адсорбентов для решения задач защиты биосферы и рационального использования природных ресурсов пресной воды завоевывает все более широкое признание в промышленности. В технологических процессах извлечения ценных и токсичных веществ все более широкое применение находит адсорбция углеродными материалами с развитой поверхностью с целью защиты гидросферы от загрязнений. Для выделения, очистки токсических веществ в традиционных областях углеродные сорбенты постепенно заменяют менее эффективные неорганические сорбционные материалы. Разработка технология получения пористых углеродных материалов с новыми свойствами является актуальной задачи в настоящем времени. Расширяются области применения углеродных материалов с адсорбционными характеристиками, которые получаются современными методами с особыми свойствами: углеродных композиционных материалов, молекулярных сит, волокон, фуллеренов, полых нанотрубок и т.д. [57].

С целью защиты окружающей среды от газовых выбросов, а также очистки сточных вод от примесей применяют нетрадиционные дешевые активированные угли. В работе [58] исследована адсорбция индивидуальных веществ на поверхности адсорбента. Для выбора оптимального по емкости и селективности адсорбента измерены процесс адсорбции при рН 2-4. При пропускании сточных вод через слой активированного угля поглощаются солей Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} . Найдены оптимальные условия очистка сточных вод от ионы металлов. Наряду с поглощением неорганических веществ, как ионы металлов активированным углем, также используют их для извлечения органических веществ как: лигнина и таннина из фильтратов завода сульфатной целлюлозы. Применен фильтр с загрузкой из мелкозернистого активированного угля с частицами диаметром 70 мкм, испытания проведены при разных рН-среды. В зависимости от времени обработки степень

поглощения увеличивается и достигает для лигнина 90% и таннина – 75 %. Для осветления фильтратов и отбеливание целлюлозы был предложен в качестве сорбента пористые активирование угли. Особенно эффективным становится применения порошкообразный активированный уголь для очистки сточных вод при производства сульфатной целлюлозы.

Работа [59] посвящена облагораживанию угля в двух основных этапах как энергетического топлива – механоактивационное измельчение и деминерализация. В данной работе исследована, что при использовании углей в энергетике применения процессов облагораживанию, открывают возможность повышению качества и энергосодержания, а также снижения энергии активации, увеличения их реакционной способности. Гранулирование сорбенты получают путем формирования тонкодисперсных частиц и их термической обработки. Форма гранула сохраняется при термообработки, но происходят изменения самих частиц как их масса, объем и плотности. Таким образом, на основании учета внутри- и межчастицных изменений в гранулах, можно получить данные о параметрах пористой структуры сформированных сорбентов.

Проблемы очистки воздушного и водного бассейна решается при использовании нетрадиционных и дешевых видов сырья. Низкая себестоимость, огромный запас, уникальность свойств представляют собой бурые угли. Доказана возможность получения на основе бурых углей различных типов углеродных сорбентов. Полученные из бурых углей адсорбенты превосходят развитой микропористой структурой и высокой адсорбционной способностью. Один из перспективных путей улучшения качества сорбента, является щелочная активация-термолиза при 600-900 °C.

В продолжение работ отражены данные по исследованию совершенствования адсорбента химической модификацией с использованием щелочной активации-термолиза (600 °C) из бурого угля, в результате которых получены образцы с различными размерами частиц угля: до 0,5 мм, 0,5-1,0 мм и 1,0-2,0 мм [60].

Обработан исходный угольный порошок с размерами частиц 0-2 мм с гидроксидом калия при весовом соотношении КОН/уголь 1 г/г подвергали пиролизу до 800 °С и в течение 1 час изотермически выдерживали. В процессе химической активации независимо от класса получены углеродные сорбенты с высокой адсорбционной активностью, анализирующие по отношению к молекулам йода, которые достигало до 96%, соответствующим лучшим маркам углей. При этом, выход углеродных сорбентов составил около 50 % при потере органической массы около 40 %.

Повсеместное нахождение и дешевизна природных сорбентов делают рентабельным их одноразовое применение в различных адсорбционных процессах, так как отпадает необходимость в их регенерации. Авторы работы [61], представляют адсорбент, полученный из косточек и семян различных плодов и фруктов. После извлечения ценных пищевых компонентов из данного сырья, подвергали карбонизации при температуре 250-300 °С а затем дополнительная активация с помощью окисляющих газов и водяного пара различных форм и размеров. Была изучена пористая структура полученных образцов. Установлено, что данные угли не выражают пористая структура. Однако, скорлупы косточки имеют такую структуру, которые дают возможность использовать их в качестве фильтров для извлечения высокомолекулярных соединений, для адсорбции макроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

В работах [62] отмечается, что на активированном угле, полученном из скорлупы кокосового ореха, исследована кинетика адсорбции типичного гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в водной среде без предварительной обработки. Также, изучена структура поверхности угля, которая определяет его адсорбционные свойства. Кроме того, определен порядок реакции процесса адсорбции, которая подтверждает высокую адсорбционную емкость активированных углей кокосового ореха АУКО.

Результаты исследований по окислению технического углерода и изменения пористости углей, представлены в работах [63]. Путем

варьирования природы активирующего агента и условий активации, можно получать материалы с различной пористостью. В работе, также, установлена корреляция между размерами кристаллитов углерода исходного образца, протяжённостью их границ, скоростями пироуплотнения и окисления этих образцов и удельной поверхностью материалов, получаемых при активации.

Исследование процесса адсорбции катионов Fe(III) сланцем Коцебинского месторождения Саратовской области и его золой из водных растворов концентраций 50-400 мг/л проведено в работах [64]. Построены изотермы сорбции и установлено, что адсорбционная емкость сланца и его минеральной составляющей по отношению к катионам Fe(III) составляет 16 и 5 мг/г, соответственно. Это делает возможность использования их в качестве адсорбентов при очистке сточных (промышленных) вод.

Термическая активация Кендырлыкского сланца (при температурах 700–800 °С) способствует получению пористого углеродного материала – активированного сланца. Авторы работ [65] использовали современные методы исследования такие, как электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, определение элементного состава для изучения морфологии образцов и выявления типа модификации углерода. Методом БЭТ, определены адсорбционные характеристики образцов. Установлено, что удельная поверхность и удельный объем пор существенно повышаются в результате высокотемпературной активации сланца. Проведены испытания по апробации полученного активированного сланца в качестве адсорбента.

Исследование процесса получения сорбента при карбонизации бурого низкосолевого угля в кипящем слое в диапазоне температур 700 – 850 °С провели авторы работ [66]. Кроме того, установлены зависимости основных характеристик сорбента от температуры и класса крупности перерабатываемого угля. Отмечается, что характеристики буроугольного сорбента, полученного по технологии ТЕРМОКОКС-КС, улучшаются в пределах 15 – 20 %.

1.6. Сельскохозяйственные отходы, как сырье для производства адсорбентов

В настоящем разделе рассмотрено получение отдельных видов промышленной продукции, которые могут быть получены путем термической обработки углеродсодержащих веществ. Среди многочисленного ассортимента конечных продуктов термолиза можно отметить жидкие смолы, включающие ароматические углеводороды, органические кислоты, фурфурол и другие компоненты твердые поверхностно активные вещества, активированные угли.

В промышленности одним из источников получения активных углей являются древесные опилки, ископаемые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов и фруктовые косточки.

При этом очевидно, что сырье, представленное растительными отходами, является наиболее дешевым и экологически чистым по сравнению с синтетическими полимерами и природными углями.

Весьма значительные и возобновляемые запасы растительных отходов на перерабатывающих предприятиях в виде фруктовых косточек и скорлупы орехов представляют серьезные сырьевые ресурсы для производства на их основе активных углей. Вместе с тем, доступная информация [67-70] не представляет исчерпывающих сведений по рациональной технологии активных углей на основе такого сырья.

В работе [71] представлены результаты исследований, ориентированных на получение активных углей путем пиролиза КС и СГО, САО и СКО орехов. Обнаружено, что продукты пиролиза имеют большой процент летучих соединений, малое количество содержания золы и высокий выход содержания углерода. Их истинная плотность составляет $\sim 1,3-1,5$ г/см³. Пиролиз сырья проводили в вертикальном стальном реакторе объемом 0,5 дм³, помещенном в муфельную печь с регулируемым электронагревом.

Продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре пиролиза варьировали в диапазоне 10-90 мин.

Проведенные расчеты свидетельствуют, что микропор углеродных сорбентов на основе скорлупа грецкого ореха и косточки слива составляет в пределах 0,31-0,35 нм. При конечной температуре карбонизации (900⁰C) выход кокса из КС, САО, СГО и СКО составляет соответственно 28,9; 30,5; 25,1 и 32,0 %.

В создании современных безотходных промышленных производств, в осуществлении мероприятий по защите окружающей среды от загрязнений вредными для жизнедеятельности веществами важную роль играют адсорбционные методы очистки технологических газов, сточных вод и целевых продуктов. В работе [72] представлено данные по разработке технологии и изучению свойств новых механически прочных водостойких гранулированных адсорбентов мелкого зёрнения на основе глин.

К настоящему времени имеются сведения, что для обесцвечивания органических растворов, сорбции тяжелых металлов, очистки газов применяются различные виды сорбенты. В пищевой и фармацевтической промышленности наибольшее распространение приобрели активные угли, традиционно получаемые из разнообразного углеродсодержащего сырья карбонизацией с химическими реагентами. Отмечено, что для создания сорбента с наилучшими качествами и свойств влияют природа сырья, оптимальная условия, продолжительность процесса. [73].

В последние годы оценивая уровень загрязнений и определения их источники, все чаще обращают внимание на утилизации веществ, попадавшие на природы, на их превращение. Благодаря высоким адсорбционным свойствам, повсеместному распространению и дешевизне, природные сорбенты находят все большее применение в различных природоохранных технологиях. Сырьем для производства сорбентов могут служить материалы, содержащие в состав углерод. Исследователи предлагают отходов сельскохозяйственных культур как: – скорлупы орехов [28-74], плодовых косточек [67-75], лузги зерновых культур [76]. Получение сорбента путем пиролиза из скорлупа кедрового ореха, также является

перспективным сырьем [72-77]. Совершенствование технологии получения сорбента с разнообразными свойствами имеют важное значение для сохранения окружающей среды. Для эффективного использования сорбентов необходимо узнать об их внутреннем строении и адсорбционных свойствах. В этом важную роль играют сорбенты, имеющие тонкие поры [78], макро- и мезапор. В промышленности, где имеют примеси с небольшими размерами молекул: например, водоподготовке преимущественно применяют сорбенты, на основе скорлупы кедрового ореха [79]. Сорбенты, имеющие макро-размеры более специфичны для сорбции комплексные примеси и белки в пищевой промышленности.

В работе [80] изучалось получения сорбента модифицированным способом, с целью повышения удельной поверхности. Представлено, что таким путем увеличивается площадь поверхности и долю макро- и мезапор в структуре материала. Отходом производства пищевого кедрового масла является его скорлупа, которая подвергалась переработку для получения сорбента. [81].

Первая стадия обработка скорлупа составляет- обезжиривание. Для этой использован спиртобензольный смесь. Далее скорлупа подвергнута делигнификации. Для того, чтобы сохранить целлюлозного каркаса и полифенолов процесс делигнификацию проводили в присутствии раствора едкого натра 4 % в автоклаве при температуре 140 °С Высушенный продукт измельчали и фракционировали. Для оценки сорбционных характеристик была отобрана фракция с размером частиц 0,5 - 0,8 мм (насыпная плотность 0,863 г/см³).

В работе [82] представлено, что текстура кокосового угля отличается высоким объёмом пор и специфическим их распределением, обнаруживает максимум объёма пор в области $R=0.2-0.5$ нм, что обуславливает их высокую эффективность в газоразделительных процессах в частности, очистки CH_4 от примесей He , CO_2 , H_2O .

Наличие в кедровой скорлупе трехмерного углеродсодержащего каркаса, образуемого стенками клеток и полых областей, соединенных каналами, позволяет предполагать возможность развития в процессе термообработки микропористой текстуры, однородной по всему объёму.

Другим перспективным материалом для получения микропористых сорбентов является гидролизный лигнин, повторяется в качестве сырья при получении микропористых сорбентов следует из специфических особенностей: высокого содержания углерода и развитой капиллярно-пористой поверхности [83]. Структура гидролизного лигнина способна разрушаться только при пиролизе или под действием сильных окислителей [84].

В интервале температур 400-600 °С протекают одновременно два основных процесса. Первый из них – реакции термической деструкции трехмерных полимерных структур. Второй процесс- поликонденсация остатков полимерных цепей, обусловленная, прежде всего наличием в макромолекулах лабильных замещенных пропильных остатков и фенольных групп. Для дальнейшего развития микропористой структуры лигниновых углей была проведена газификация (активация) лигниновых карбонизованных продуктов до различных степеней обгара [85].

Имеются ряд работ, в котором даны результаты о использовании лигнин как сырье для получения микропористых сорбентов [83-86]. Разработаны современные технологии и методики для производство сорбентов, которые основаны на различных методах: пиролизе древесины березы и химической активации полученного карбонизата в инертной среде, смешении исходного материала со вспененным полистиролом с дальнейшим авто гидролизом водяным паром, карбонизации сырья в присутствии щелочи; выдержкой и декомпрессией. В работе [87] авторами рассмотрен новый способ получения активированных углей на базе растительного сырья.

Адсорбционные процессы занимают важное место в системе мероприятий по защите окружающей среде от промышленных загрязнений.

Актуальной задачей является разработка новых технологий для получения сорбентов. Особый интерес представляют многотоннажные производства, такие как, например, лесоперерабатывающая и лесохимическая промышленности. Выбрать данного сырья объясняется двумя причинами. С одной стороны, технологии этих производств обременены значительными отходами. С другой – древесина и ее компоненты, природные соединения являются сырьем для получения сорбентов. Причем уникальным сорбентом является древесный активированный уголь.

Автором работы [88] рассмотрены направления применения древесного угля. Показано, что адсорбционная емкость этого адсорбента велика для решения экологических проблем. Переработка отходов древесины и получения активированных на их основе подвергались карбонизацию, их математическое моделирование описаны в работе [89]. Определены физико-химические константы реакции карбонизации, разработана математическая модель реакции карбонизации.

Существует проблема как с сырьем в производстве древесного угля, который необходим для получения активных углей, так и с увеличением выпуска, древесного и активированного углей [90]. Эта проблема решена в ряде работ путем расширения сырьевой базы и переработки растительного сырья различного вида, утилизацией лесомеханических и лесохимических отходов, совершенствованием технологических процессов и созданием аппаратуры для ее реализации [91, 92].

В соответствии с принятой технологией, в производстве углеродных адсорбентов используется парогазовая активация углеродсодержащего сырья, которая включает две стадии, пиролиз и карбонизацию сырья с образованием пористого на углероженного материала. Затем, производится активирование последнего окислителем при высокой температуре. В качестве окислителя чаще всего используется пар [93].

В работе [94] изучено формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей в совмещенном процессе пиролиза-активации технических лигносульфонатов на натриевом основании. Разработана оригинальная технология и аппаратура совмещенного способа пиролиза древесины и активации угля [95], которая отличается особой организацией движения парогазовых потоков, пиролиза и активации.

Устройство аппарата исключает использование перемешивающих устройств. Он характеризуется малой металлоемкостью, компактностью и малым потреблением энергии. Все это позволяет перемещать аппарат с одного места на другое, учитывая наличие сырья.

Разработанная технология и аппаратура к ней предусматривают использование широких видов сырья для получения активных углей: лесосечных отходов хвойных и лиственных пород древесины, гидролизного лигнина, гранул из древесной пыли, бамбука, скорлупы кокосовых орехов, фруктовых косточек и других материалов.

Идея реализации совмещенных процессов при получении активных углей эксплуатируется в ряде работ. Предложена новая технология получения древесных активных углей методом совмещенного пиролиза-парогазовой активации с применением переменного электрического тока. Исследованы пути направленного регулирования параметров пористой структуры и адсорбционных свойств древесных активных углей [96].

Описан способ получения древесного угля из свежесрубленной древесины в совмещенном процессе [97]. Способ включает сушку и пиролиз древесины путем нагрева газообразным теплоносителем.

В работе [98] сообщается о проведенных исследованиях, в которых было показано, что на основе товарного древесного угля марки Б и печного березового древесного угля можно получить активный уголь марки А (сорбционная активность по йоду не менее 60 %, зольность не более 7 %).

Из гидролизного лигнина успешно получается активный уголь БАУ марки МФ (сорбционная активность по йоду не менее 70 %, зольность не более 10

%). Последнее позволяет расширить сырьевые источники для получения активных углей.

Разработано получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов и дана оценка условий синтеза окисленных активных лигнинных углей и в качестве сравнительного критерия использована величина удельной поверхности [99]. Показано, что адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом.

Разработано новое направление в переработке отходов растительного сырья. Установлено, что обработка опилок, коры и различных лигнинов сульфатом железа в определенных условиях позволяет получать адсорбенты с разноплановыми свойствами [100].

В работе [101] разработан способ формирования сорбционных и магнитных свойств и синтез ферромагнитных адсорбентов, который осуществляется при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа(III).

Если учесть, что ферромагнитные адсорбенты получают либо на основе активных углей, либо на основе металлополимеров, причем второй способ более дорогостоящий, то, очевидно, значение данных работы [102].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ доступных литературных источников, приведенных в литературном обзоре, свидетельствуют о том, что использование угля в качестве исходного сырья открывает широкие возможности для получения ценных продуктов и материалов.

Если учитывать поток информации, который обобщен в данном разделе, то он сводится в основном к получению продуктов путем термической обработке угля, с привлечением дополнительной стадии обогащения, которая является важным для повышения качество конечного продукта.

Из литературных данных следует, что применительно к углям месторождений Таджикистана, особенно многозольных углей Зидды и Фон-Ягноб, не проводились исследования их глубокой переработки, в частности, для получения продуктов, которые могут быть использованы в качестве адсорбентов вредных веществ, загрязняющих окружающую среду.

Таким образом, можно полагать, что поставленные цели и задачи диссертационной работы на данном этапе развития экономики являются актуальными и своевременными.

Глава II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Выбор объектов исследования

В качестве объектов исследований выбраны: угли месторождения Зидди и Фон-Ягноб, а также возобновляемые отходы как скорлупа грецкого ореха, косточки урюка и корзинки подсолнечника. Для исследований применялись в основном пробы органических веществ с размером частиц от 0.063 мм до 1.0 мм.

Зиддинский уголь является малосернистым, высокозольным, механически прочным. Минеральные вещества в данных углях содержатся от 15,8 до 41,02%, которые дают им ионогенный характер. Благодаря содержанию минеральных компонентов в пробе угля, из данного угля можно получить сорбенты, способные адсорбировать ионы металлов. Механизм сорбции в данном случае идет по ионному обмену.

Уголь месторождения «Фон-Ягноб» относится к качественным, который в основном подвергается газификацию в промышленности. Можно отметить, что уголь месторождения «Фон-Ягноб» является коксующим углем. Зольность составляет в пределах от 3,18 до 38,81%. При термической обработки уголь освобождается от компонентов, входящих в его составе и спекается. Можно предполагать, что после освобождения от попутных компонентов поверхность оставшегося углерода увеличивается и эта поверхность становится способной удерживать на себя загрязнителей сточных вод. В исследуемой пробе угля содержания минеральной золы составило до 9%.

В процессе производства продуктов питания из растительного сырья, происходит накопление огромных количеств органических отходов, которые могут быть использованы в качестве исходного сырья для производства ценных материалов.

С момента начала разработки и до закрытия урановых месторождений в Таджикистане накопились огромные объемы отходов уранового

производства, которые являются потенциальными загрязнителями окружающей среды (ОС) ОС и сточные воды загрязняются также отработанными техническими маслами, этилированным свинцом и другими отходами, которые повышают риск попадания ионов свинца в сточные воды. Эти и другие проблемы ОС требуют поиска новых сырьевых источников для производства технических адсорбентов.

Для производства адсорбентов помимо угля, древесных опилок и торфа используются и другие природные материалы – скорлупа грецкого ореха [103], плодовые косточки [104,105], лузга зерновых культур [106]. Скорлупа кедрового ореха, также рассматривается в качестве перспективного сырья для производства сорбентов пиролизом, однако по доступности эти источники уступают углю.

Другими объектами нашего исследования для получения сорбента были: скорлупа грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточек урюка. В отличие от угля растительные отходы превосходят более высокую активность, благодаря содержанию большего количества углерода и меньшего количества минеральных веществ.

При термообработки указанных отходов разлагаются летучие вещества их состава и выделяются, происходит увеличение поверхности твердого остатка, т.е. оставшегося углерода, что в свою очередь позволяет увеличить удельную поверхность сорбента. Температурный интервал для получения сорбента из данного вида сырья находится в пределах до 650°C. Полученные сорбенты являются эффективными для очистки сточных вод от загрязнителей.

2.2. Характеристика используемых реагентов

Твердый остаток после термического разложения углей Зидды и Фон-Ягноб, а также скорлупа грецкого ореха, были использованы в качестве сорбента. Была исследована их адсорбционная активность.

Для анализов по определению адсорбционной активности полученных сорбентов из угля месторождений Зидды и Фон-Ягноба, а также из скорлупы грецкого ореха, использован ряд реагентов, наименование которых приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1-Используемые реактивы для определение адсорбционной активности сорбентов

№ п/п	Наименование реактивов	ГОСТ	Конц, %
1	Йод	ГОСТ-4159	0.1н
2	Калий йодистый	ГОСТ-4232	
3	Крахмаль растворимый	ГОСТ-10163	0.5%
4	Натрия тиосульфат (5-водная)	ГОСТ-27068	0.1 н
5	Азотная кислота	ч.д.а	20/35%
6	Ацетат свинец (3-водная)	ГОСТ-1027-67	0.05м
7	Серная кислота	ч.д.а	0.1н

2.3. Методы фракционирования образцов

Технические адсорбенты получены из углей Зидды и Фон-Ягноба, скорлупы грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточек урюка.

Предварительная подготовка образцов в случае использования угля включала удаление мелких примесей минеральных веществ (пыли) путем просеивания сквозь набора сит размерами 1мм, 0.56мм, 0.25мм, 0.063мм.

Исследуемая фракция подвергалась кипячению в дистиллированной воде в течение 15 мин. Отмытая таким образом от минеральных примесей проба помещалась в чашкеи Петри и выдерживалась в сушильном шкафе при

температуре 110⁰ С в течение суток до достижения постоянной массы. Далее проба подвергалась термолизу в лабораторном реакторе до температурах 800⁰С.

2.4. Лабораторная установка для термолиза пробы органического сырья

На рисунке 2.1 показана лабораторная установка для проведения экспериментов по термолизу пробы угля.



Рисунок 2.1.- Лабораторная установка для термолиза пробы угля

В реакторе установки при нагревание до 800⁰С происходит термолиз пробы исходного органического сырья. Изменение температурного режима в реакторе проводилось с помощью лабораторного ЛАТР-а и печи внешнего нагрева.

Выделившиеся компоненты проходя холодильник, охлаждаются и собираются в стеклянных сосудах, причём жидкие компоненты остаются в первом сосуде, а газообразные органические компоненты- в последующих сосудах. Оставшийся твердый остаток в реакторе, после выделения всех

сопутствующих компонентов, охлаждается и испытывается на адсорбционную способность.

На рисунке 2.2 дана технологические стадии термоллиза органического сырья.

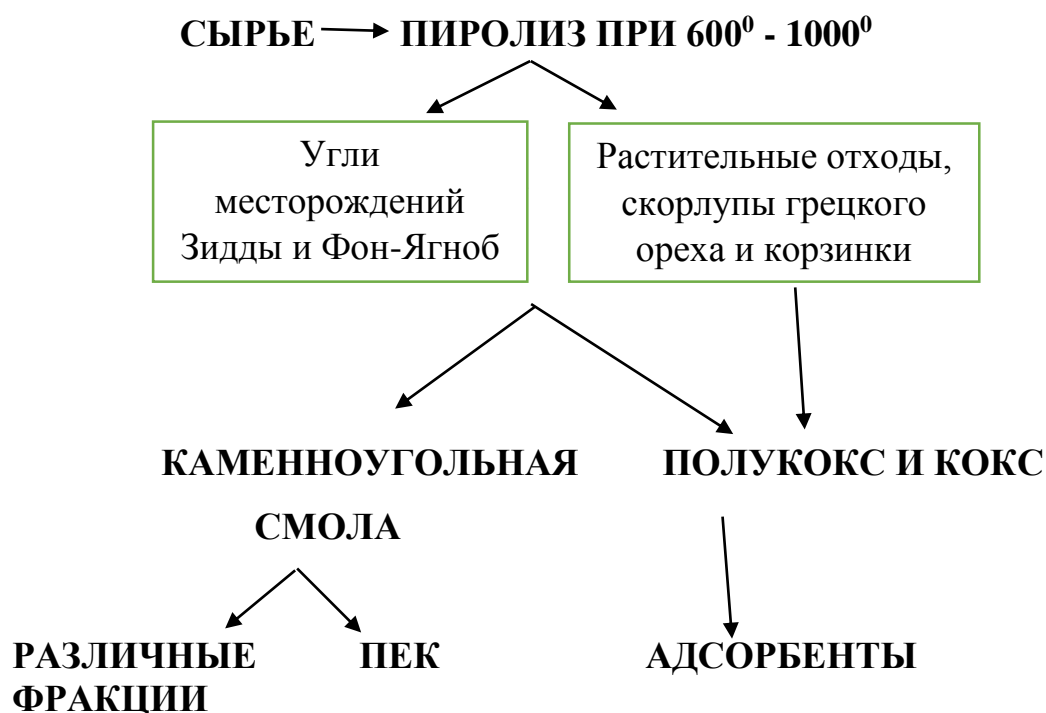


Рисунок 2.2. - Термическая переработка угля в лабораторных условиях

Полученные полукокс и кокс были испытаны в качестве адсорбента для улавливания вредных веществ.

2.5. Методика получения углеродных сорбентов из углей месторождений Зидды, Фон-Ягноб и отходов сельскохозяйственных культур

Сорбенты были получены по следующей методике. Измельченная навеска угля (100 г) помещалась в реактор, соединенный с водяным холодильником и приёмником для сбора выделяющейся адсорбционной воды и смолянистых фракций. Образующийся коксовый газ направлялся в газометр для измерения его объема. Смесь смолистых веществ и влаги

разделялась путем выпаривания, по окончании которого остаток взвешивали.

Пробы для исследования были подготовлены путем измельчения сырья до порошка и последующего просеивания через сито с отверстием 1мм. Далее эти пробы подвергались пиролизу для получения полукокса при температуре 650⁰С.

2.6. Методики исследований адсорбционных свойств полученных сорбентов

2.6.1. Определения адсорбционной ёмкости полукокса по йоду.

1г полукокса, предварительно измельченного в ступке и выдержанного в сушильном шкафу при температуре 120⁰С в течение 3час, помещают в коническую колбу ёмкостью 250мл.

К указанному количеству полукокса приливают 100мл раствора йодистого калия, содержащего определенный процент растворенного молекулярного йода.

Полученную суспензию перемешивают в течение 30 мин. По окончании перемешивания реакционную смесь переносят на фильтр, а из фильтрата отбирают 10 мл, для проведения количественного анализа на содержание остаточного йода.

Анализируемый раствор помещают в коническую колбу ёмкостью 50мл и титруют раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора использовали 1мл водного раствора крахмала.

Параллельно проводят контрольное испытание 10мл раствора йодистого калия, содержащего растворенный молекулярный йод, но не подвергнутого обработки полукоksom. По разности объемов раствора тиосульфата натрия, ушедшего на титрование контрольного и испытываемого раствора, подвергнутого обработке полукоksom, определяется йодное число.

2.6.2. Количественное определение адсорбированных полукоксом ионов свинца.

Определение остаточного количества ионов свинца после поглощения его части полукоксом основано на расчёте разнице в содержании ионов свинца в исходном растворе и после обработки раствора порошком полукоксом.

Расчет производится путём осаждения остаточного количества ионов свинца в виде труднорастворимой соли иодида свинца.

В сосуд емкостью 50 мл помещают 10 мл 0,05% раствора уксуснокислого свинца и вносят 0.2г полукокса, предварительно измельченного в ступке и выдержанного в сушильном шкафу при температуре 120⁰С в течение 3час. Полученную суспензию перемешивают на магнитной мешалке в течение 60мин. Суспензию переносят и отделяют на фильтре от твердых остатков полукокса. Полученный фильтрат обрабатывают йодистым калием. Образовавшийся осадок йодистого свинца отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Аналогичной процедуре подвергают контрольный образец, не обработанный порошком полукокса. По разности в содержание ионов свинца в исходном растворе ацетата свинца и в растворе обработанным полукоксом, сделаны выводы об адсорбционной активности полукокса по отношению к ионам свинца.

Анализы показывают, что 1г полукокса, полученного из угля месторождения Зидды, способен удерживать на своей поверхности 0.019г ионов свинца из 0.05% раствора ацетата свинца, что составляет 9.5% из первоначального количества свинца в ацетате свинца.

Адсорбционная емкость для полукокса, полученного из угля месторождения Фон-Ягноб составляет 0,005г ионов свинца на 1г адсорбента. Если принять величину адсорбционной активности полукокса, полученного из угля месторождения Зидды за 100%, то в пересчете адсорбционная активность для полукокса, полученного из угля месторождения Фон-Ягноб

составляет 26% от активности полукокса, полученного из угля месторождения «Зидды».

10 мл раствора 0.05 % ацетата свинца смешивали с 0.2 г измельченного и высушенного (120 °С, 3 ч) полукокса. Образовавшуюся суспензию выдерживали при перемешивании 1 ч. Суспензию переносили на фильтр. Полученный фильтрат обрабатывали раствором KI известной концентрации и отделяли осадок. Высушенный осадок PbI₂ взвешивали и сравнивали с весом осадка контрольного образца. По разности в массе осадков определяли количество адсорбированной полукоксом соли свинца.

Полукоксы из скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника получены путем термолиза измельченной массы растительных отходов при температуре 650 °С в реакторе по методу, описанному для термолиза угля. В результате термолиза происходит выделение газа, жидкой смеси воды и смолистых веществ и полукокса.

2.6.3. Методика извлечения урана из шахтных вод

Расчетное количество термообработанного угля месторождения Фон-Ягноба (3-5 г) измельчают до 0.25 мм и помещают в сорбционную колонку. После этого в колонку добавляют шахтную воду и выдерживают 4 часа. Далее через сорбционную колонку постоянно пропускают определённый объём (V=10мл/мин) шахтной воды, содержащей уран до 44-51 мг/л.

По завершении процесса сорбции, который контролируется содержанием урана в жидкости до 3.9-6.3 мг/л, шахтная вода переводится в другие емкости, а насыщенная урановым раствором термообработанный уголь обжигается до полного выгорания при температуре 200-350°С в муфельной печи.

Урансодержащую золу выщелачивают серной кислотой с добавлением окислителей -азотной кислоты и трехвалентного железа.

После выщелачивания массу фильтруют, получая фильтрат сульфата уранила. Далее уран из раствора осаждают аммиачной водой, получают

закись-окись урана, который сушат при температуре 100-150⁰ С в вакууме. Выход продукта составляет 90-95%

2.6.4. Деминерализация полукокса с использованием HNO₃

Для каждой серии экспериментов подготовлены три одинаковых навески полукокса. Первая навеска являлась контрольным образцом для сравнения, а две другие навески обрабатывались 20% и 35% растворами HNO₃. Образовавшуюся суспензию перемешивали на магнитной мешалке с обратным холодильником при температуре T=80⁰С течение 1 часа. По завершению процесса перемешивания реакцию массу многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при T=110⁰С до постоянной массы. Зольность определялась согласно методике ГОСТ 1102-95.

Найдено, что в исходном полукоксе из угля месторождения Зидды, зольность составляет 21%, а для угля месторождения Фон-Ягноб- 9%.

После обработки полукокса угля из месторождения Зидды 20% -ным раствором HNO₃ зольность снижается с 21% до 15%, а при использовании 35% -ного раствора HNO₃ зольность достигает 10%. Аналогичные показатели для полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб с начальной зольностью 9%, снижаются до 7% при 20%-ном растворе HNO₃) и 3% при 35%-ном растворе HNO₃ соответственно.

Глава III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА АКТИВНОСТИ ИЗ УГЛЕЙ И СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

3.1. Получение сорбентов из углей Зидды и Фон-Ягноб

Содержание высокомолекулярных соединений в углях зависит от качества угля. Для высококачественных углей выход газа невелик, что связано, по-видимому, с прочной структурой угля. Углерод, как известно, находится в составе угля в виде конденсированных ароматических колец, что придает углю особую прочность. Для низкосортных углей картина может иметь противоположную направленность. Степень упорядоченности здесь меньше, что соответственно приводит к снижению термостойкости угля. Помимо этого, низкосортные угли содержат различные вещества минерального и органического происхождения, что способствует их меньшей структурной стабильности. Доказательством такого предположения являются наши данные по изучению углей отдельных месторождений Таджикистана. Так, при анаэробном термолизе угля месторождения Зидды, удалось получить свыше 20% от общей массы летучих органических веществ. Одновременно в результате термолиза получаются прекрасные по своим техническим параметрам угольные адсорбенты.

Для проведения экспериментов по термолизу углей сконструирована лабораторная установка (см. рисунок 2.2), в которой реакционная камера установки оснащена насадкой с термометром на выходе и нисходящим холодильником, снабженным тройным аллонжем для фракционирования жидких продуктов, выделяющихся при пиролизе.

Для выделения легколетучих кислот и оснований были использованы растворы основания (для органических кислот) и кислоты (для органических оснований) с известной концентрацией.

Основные процессы в реакционной камере при анаэробном термоллизе включают десорбцию органических компонентов и термическую деструкцию высокомолекулярных соединений типа гуминовых кислот.

В тоже время, следует учитывать и определённые ограничения, накладываемые на процессы термической переработки углей. Все они относительно мало селективно и особенно при переработке углей. В любых вариантах процесса одновременно получают твёрдые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, в большой мере предопределённого элементным составом исходного угля [107,108].

Основными продуктами термической переработки углей являются кокс и полукокс, проявляющие свойства адсорбента.

Жидкие продукты термической переработки твердых горючих ископаемых содержат большое количество кислород-, азот-, и серасодержащих органических соединений, и поэтому могут быть использованы в качестве химических реагентов. Особенности, присущие ОМУ твёрдых горючих ископаемых, различаются для гумусовых и сапропелитовых материалов, в силу различия в метаморфизме. Это различие наблюдается в широких пределах, зависящих от условий проведения термического разложения и состава объекта термического разложения, таких как каустобиолиты, торфяные, буроугольные и каменноугольные угли [109].

Нами проведен анаэробный термоллиз углей двух месторождений, находящихся на севере Таджикистана и получены данные о содержании летучих компонентов. Процесс термоллиза проведен в пределах температур от комнатной до 650⁰С.

При нагревании до 120⁰С выделяются физически связанная влага, адсорбируемые углем газы- диоксид углерода, метан, компоненты воздуха.

Термическое разложение угля начинается при температуре выше 200⁰С. При использовании нисходящего холодильника удастся собрать ряд

фракций представляющей собой жидкие компоненты. Общий выход жидких продуктов составляют около 18%.

При анаэробном термоллизе угля большая часть органических субстанций, входящих в состав угля, разлагается и десорбируется, создавая на поверхности полукокса активные центры. С другой стороны, наличие в структуре полукокса определённого количества минеральных веществ допускает возможность хемосорбции ионов (Pb^{2+}) на поверхности полукокса. Данный механизм ионного обмена, в принципе, аналогичен функционированию ионообменных смол.

Выход легколетучих углеводородов, включая влагу 6-7%. Содержание органических веществ в виде смол угля месторождения Зидды, составляет 4-6%, легколетучих оснований около 1.5%, а кислот в пределах 3-5%. В диапазоне 250-325⁰С процессы разложения угольного вещества усиливаются, идет интенсивное выделение горючих газов, некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. Согласно литературным данным, на этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле особенно в угле ранней стадии метаморфизма. Однако, и в этом температурном интервале происходит расщепление химических связей лишь на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля еще не происходит.

При температурах выше 350⁰С начинается разложение ОМУ. При этом процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование высококонденсированных твердых продуктов, различающихся повышенным содержанием углерода и низким содержанием водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащенных водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения [110].

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около 650⁰С. При этой температуре остаётся твёрдый остаток-полукокс. Эти

процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также небольшое количество аммиака, метана, оксида углерода, азота [111,112].

Очищенный уголь в процессе глубокой термической обработки угля месторождения Зидды составляет от 42 до 58% от общей массы. Путем окончательного сжигания определенной массы исследуемого угля была получена зола, которая составляет до 21% от общей массы, что позволяет делать заключение о высокой зольности углей, добытых в месторождении Зидды.

В процессе разложения органических примесей угля выделяются ряд веществ, перечень которых и количественное содержание в процентах по отношению к исходной массе угля, подвергнутого термолизу, представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1- Содержание основных компонентов в составе угля месторождения «Зидди» при его термолизе

Влага %	Смолистые вещества, %	Летучие вещества, %	Сопутствующие газы, %	Полукокс %	Зола, %
8	2.6	5	19	44.4	21

Данные табл. 3.1 показывают, что при термообработке 100 кг углей Зидды имеется возможность получить 65,4 кг смеси полукокса с минеральными веществами состава золы. Данное количество твердого остатка угля пригодно для использования в качестве сорбента. Данный сорбент можно назвать «полукокссодержащее минеральное вещество», поскольку состоит из полукокса и минеральных компонентов состава золы.

Продолжая цикл работ по получению адсорбентов из различных видов углей далее исследования проводились для угля месторождения Фон-Ягноб.

По типу осадков и растений угли Фан-Ягноба относятся к типу болотных фракций. Установлено, что степень обуглероживания в верхнем уровне пластей месторождения увеличивается, а петрографический состав ухудшается.

При проведении исследований по химическому составу возникли трудности, связанные с наличием минеральных примесей. Для повышения точности химического анализа угли Фан-Ягноба, содержащие большие количества минеральных примесей, предварительно обеззоливались 10% фтористо-водородной кислотой.

Из углей Фан-Ягноба получен промышленный кокс, который был низкого качества, т.к. имел в составе больше минеральные примеси. Было установлено, что зольность углей Фан-Ягноба колеблется в пределах от 3 до 37%, а содержание фосфора в угольных пачках оценивается в пределах от 0.017 до 0.24%. По последнему показателю угли Фан Ягноба несколько уступают углям наиболее известных месторождений России, в которых содержание фосфора не превышает 0.1%.

Важной характеристикой угля является спекаемость, влияющая на качество получаемого кокса. По петрографическому составу Фан-Ягнобские угли разделяются на 2 большие группы:

- 1) блестящие и полублестящие,
- 2) матовые и полуматовые.

Угли первой группы отличаются блеском, повышенной хрупкостью и раковистым изломом. Вторая группа характеризуется отсутствием блеска, зернистостью и вязкостью. Установлено, что спекаемость зависит от количественных соотношений блестящего и полуматового типа угля.

Характер кокса зависит от равномерного распределения полуматового угля в блестящем. При сравнении химических показателей выявлено, что в блестящих углях несколько выше содержание золы, в полуматовых снижение летучих веществ, понижен процент водорода и кислорода и немного увеличен процент углерода [113].

В лабораторных условиях проведена термообработка проб углей месторождения Фон-Ягноба при температурах от 600⁰ до 850⁰С без доступа кислорода. Данная работа направлена на получение технических сорбентов и изучению их адсорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам, а именно к солей урана и ионы свинца. Полученные данные о химическом составе свидетельствуют, что исследуемые пробы угля этого месторождения обладают высоким содержанием влаги, характерным для окисленных каменных углей, содержание золы в них не превышает 10%, летучих веществ 18%. Твердый остаток представляет собой спекшуюся массу, которую в дальнейшем используется в качестве сорбента.

Данные по соотношению продуктов термоллиза угля Фон-Ягноб представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.-Основные компоненты состава исследуемой пробы угля месторождения Фон-Ягноба при его термоллизе

Влага, %	Смолистые вещества, %	Летучие вещества, %	Полукоксы, %	Зола, %
1,4	2.2	17.5	67.9	9

В результате термообработки углей Фон-Ягноба получена смесь полукоксы и золы в количестве 76,9% от общей массы, что значительно больше, чем при термообработке угля Зидды. Прирост выхода адсорбента составляет 17,5%.

3.2. Анализ сорбционной активности сорбентов, полученных из высокозольных углей Зидды и Фон-Ягноб

Адсорбционными свойствами обладают продукты термической обработки угля в анаэробных условиях - кокс и полукоксы, смешанных с минеральными веществами состава золы. Условия получения указанных продуктов термообработки угля отличаются температурным режимом.

Для получения полукокса термообработка угля осуществляется при температурах до 600⁰С, а для получения кокса - до 850⁰С. Данное исследование посвящено получению преимущественно одного из продуктов термической деструкции угля – полукокса и изучению его адсорбционной активности по отношению к известным стандартным сорбентам и тяжелым металлам. Для сравнения получены также данные по адсорбционной активности конечного продукта термолиза - кокса.

Процесс термолиза углей месторождения Зидды проведен в температурном интервале от комнатной до 650⁰С. При нагревании до 120⁰С выделяются физически связанная влага, адсорбированные углем газы. Термическое разложение органической массы угля начинается при температуре выше 200⁰С. При использовании нисходящего холодильника удается собрать ряд фракций представляющие собой жидкие компоненты. Общий выход жидких продуктов составляют около 18%. Выход легколетучих углеводородов, включая влагу 6-7%. Содержание органических веществ в виде смол угля месторождения Зидди, составляет 4-6%, легколетучих оснований около 1.5%, а кислот в пределах 3-5%.

В диапазоне 250-325⁰С процессы разложения угольного вещества усиливаются. Идет интенсивное выделение горючих газов, некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. Согласно литературным данным, на этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле особенно в угле ранней стадии метаморфизма.

При температурах выше 350⁰С начинается разложение органической масса угля (ОМУ) и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения.

Из полученных данных следует, что более половины от исходной массы угля выделяется в виде летучих компонент и влаги, что ведёт к образованию высокой развитой активной поверхности образующегося полукокса. При рассмотрении под микроскопом можно отметить высокую

пористость внутренней структуры полукокса ровно, как и его наружной части. Полученный твердый остаток в виде сорбента показан на рисунке 3.1.

Угольные адсорбенты полученные из угля месторождений «Зидды» и «Фон-Ягноб»

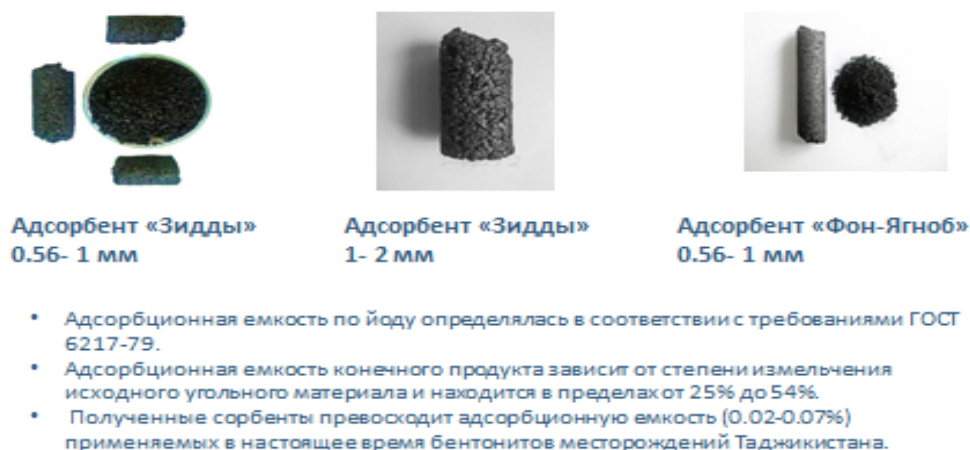


Рисунок 3.1-Полученные сорбенты из угля месторождений Зидды и Фон-Ягноб.

Так как для термолиза использован порошок угля, а конечный продукт представляет собой спекшуюся массу, можно полагать, что параллельно с деструкцией угля протекают процесс полимеризации образующихся мономеров и как следствие наблюдающееся структурирование угольной массы. Полученные адсорбенты имеют определенную способность к обмену ионов раствора с ионами минеральных примесей в составе полукокса по типу ионообменных смол.

Естественно, данный факт не является положительным в смысле влияния на адсорбционные свойства полукокса, тем не менее, данные свойства остаются высокими.

Эти выводы следуют из экспериментальных данных по определению адсорбционной емкости образцов полукокса по остаточному количеству ионов йода в растворе KI обработанного определенным количеством активированного угля (в данном случае полукоксом). Количественно расчет адсорбционной емкости проводился в процентах по формуле:

$$X(\%)=(V_1-V_2) \times 0,0127 \times 100 \times 100\%/10 \times m$$

где: V_1 - объём раствора тиосульфата натрия ($C=0.1$ моль/л), затраченный на титрование по определению содержания йода в образце сравнения, т.е. раствора образца, который не был, подвергнут обработке полукоксом;

V_2 -объём раствора тиосульфата натрия ($C=0.1$ моль/л), затраченного на титрование остаточного количества йода в растворе образца, который подвергнут обработке полукоксом;

0,0127-масса йода в соответствующая его содержанию в 1см^3 раствора KI концентрации 0,1моль/л;

100 мл-объём раствора KI используемый в экспериментах;

m- масса навески угля, г.

Данные по адсорбционной ёмкости полукокса, полученного из угля месторождения Зидди, представлены в таблице 3.3.

Эксперименты проводились в направлении выявления зависимости адсорбционной активности полукокса от степени измельчения образцов угольных порошков, из которых данный полукоккс был получен.

Степень измельчения угольного порошка контролировалась посредством использования сит различных размеров.

Оказалось, что полукоккс, полученный из исходного порошка угля с размеров частиц угля до 0,063мм, обладает наивысшей адсорбционной ёмкостью, соответствующей требованиям ГОСТ 6217-74 для активированных углей. Согласно ГОСТ 6217-74 для разных марок сорбентов адсорбционная активность по йоду варьируется от 30 до 70%. Как следует из данных таблицы 3.3 полученные сорбенты имеют до 77,15 % активности наибольшего показателя ГОСТа 6217-74.

Таблица 3.3 -Данные по зависимости адсорбционной ёмкости полукокса от степени измельчения исходного материала в (%)

Размер частиц, мм	0.56-1.00	0.25-0.56	0.063-0.25	Меньше 0.063
Йодное число, %	15-17	24	30	54

Как следует из представленных в таблицы 3.3 данных, адсорбционная активность, отраженная в йодном числе для различных образцов полукокса, отличающихся размером частиц угля в исходном материале, следует такой зависимости: с уменьшением размера частиц угля большей мере проявляется его адсорбционная активность, что объясняется увеличением удельной поверхности частиц в единице массы сорбента.

Практически прямая зависимость йодного числа от размера сит, с помощью которых получен исходный угольный порошок, имеет место.

На рисунке 3.1 представлена зависимость йодного числа в процентах от размера частиц угольного порошка Зидды, взятого для приготовления полукокса.

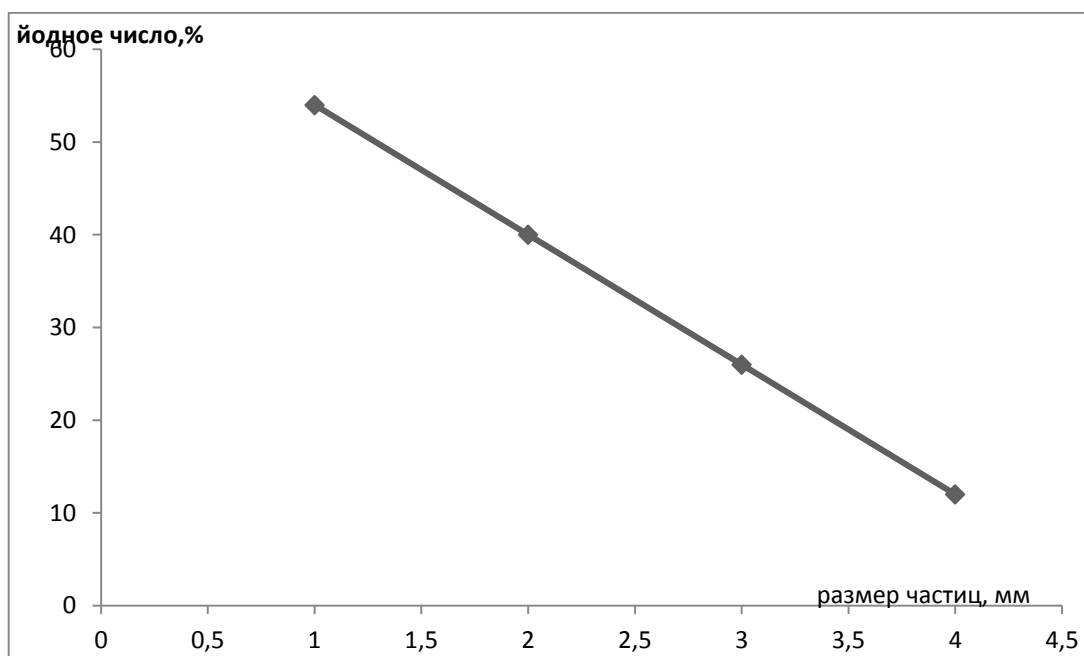


Рисунок 3.1- Зависимость йодного числа от размера частиц порошка полукокса из угля месторождения Зидды.

Прямая зависимость значения йодного числа от размера частиц подтверждает пропорциональность повышения активности сорбента при уменьшения размера частиц. Данная зависимость показывает, что один из путей повышения качества угольного адсорбента, содержащего довольно большой процент минеральной составляющей, является предварительная подготовка исходного угольного порошка, используемого для его производства. Найдена величина данной зависимости в степени измельчения образца. Выявлено, что с уменьшением размера частиц увеличивается площадь поверхности сорбента, характеризующая высокую сорбционную активность. В данном случаи адсорбционная активность полученного сорбента составляет до 54%, которая соответствует ГОСТ 6217-74.

В продолжение работы исследованы угли месторождения Фон-Ягноб на предмет получения на их основе сорбентов.

Пробы данных углей являются высококачественными, коксующимися с содержанием золы до 10%. Термолиз углей месторождения Фон-Ягноба проводился в температурном режиме, как и в случаи термолиза углей месторождения Зидды.

Для угля месторождения Фон-Ягноба показатели по зависимости величины йодного числа от размера гранул адсорбента представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4- Адсорбционная ёмкость полукокса угля Фон-Ягноб от степени измельчения исходного материала в (%)

Размер частиц полукокса, мм	0.56-1.00	0.25-0.56	0.063-0.25	Меньше 0.063
Йодное число, %	14	20	32	40

Исходя из приведенных данных можно отметить, что адсорбционная активность адсорбентов из угля месторождения Фон-Ягноба по йоду меньше активности адсорбентов из углей месторождения Зидди.

Возможно, что в данном случае минеральная составляющая углей является причиной различия в активности адсорбентов. При наличии минеральных веществ появляются большая вероятная и условия образования пористой структуры, что в свою очередь это способствует увеличению адсорбционной активности.

На рисунке 3.2 показана зависимость йодного числа от размера частиц сорбента, полученного из пробы угля Фон-Ягноб. Хотя эта зависимость имеет прямолинейный характер, однако конечное значение йодистого числа для данного угля меньше, чем для угля Зидды.

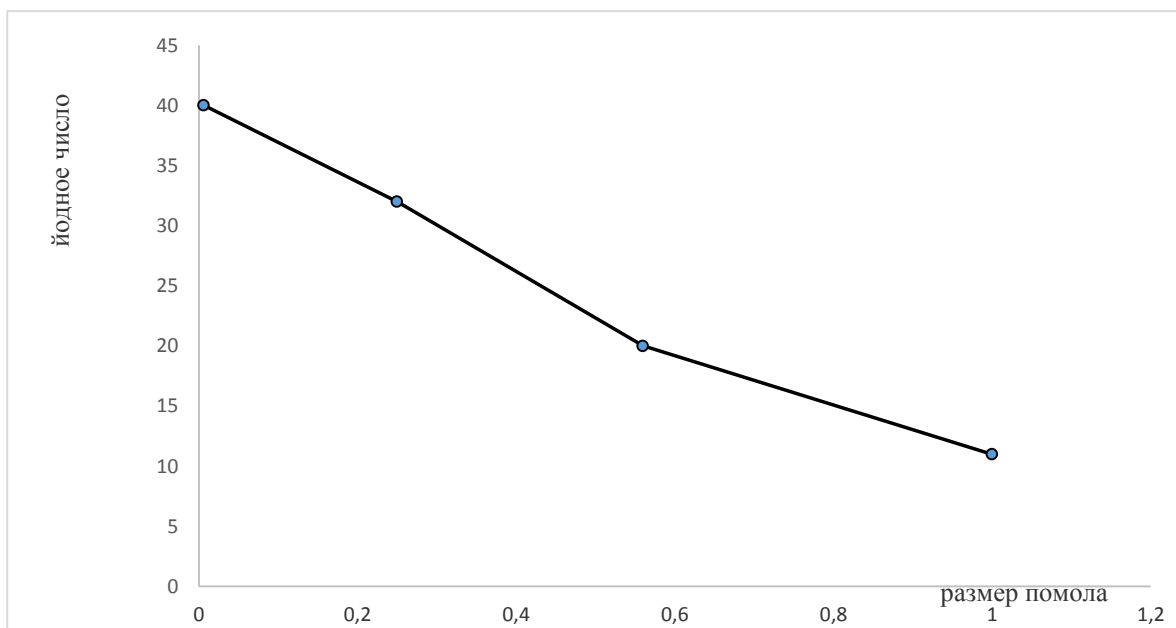


Рисунок 3.2. Зависимость йодного числа от размера частиц сорбента полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб.

3.3. Альтернативные источники углеводородного сырья для получения технических сорбентов

Проблема загрязнения ОС требуют поиска новых сырьевых источников для производства технических адсорбентов. Для производства адсорбентов помимо угля, древесных опилок и торфа используются и другие природные материалы – скорлупа ореха, плодовые косточки, лузга зерновых культур. Скорлупа кедрового ореха также рассматривается в качестве перспективного сырья для производства сорбентов пиролизом, однако по доступности эти источники уступают углю [114].

При создании сорбционных материалов следует руководствоваться такими параметрами как величина сорбции, стоимость, доступность, эффективность, возможность применения вторичных материальных ресурсов, экологическая безопасность утилизации насыщенных сорбентов.

Сорбенты на основе растительных отходов, как правило, обладают высокой сорбционной емкостью. Практически не ограниченные запасы этих материалов, их дешевизна, простая технология получения, экологическая безопасность процессов переработки использованных сорбентов, а также довольно высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья.

В продолжение исследований по поиску сырьевых источников для получения адсорбентов, проведен синтез полукокса из растительных отходов технических культур, таких как скорлупа грецкого ореха и корзинка подсолнечника с целью исследования их адсорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам.

Превращение растительных отходов в ценные продукты, такие как компост, биогаз и технические адсорбенты, имеет важное значение для экологически чистых технологий.

В данном разделе приведены данные, касающиеся исследований по адсорбционной активности по отношению к тяжелым металлам полукокса, полученного из отходов переработки технических сельскохозяйственных культур корзинки подсолнечника и скорлупы грецкого ореха. В процессе производства продуктов питания из растительного сырья, происходит накопление огромных количеств органических отходов, которые могут выступать в качестве исходного сырья для производства ценных материалов.

Имеются примеры получения адсорбентов по отношению к ионам урана из косточек урюка – отходов консервного производства. Примеров возможных исходных веществ, которые могут служить для получения из них ценных материалов много. В частности, таким материалом могут быть корзинки подсолнечника, которые после удаления из них семечек являются, по существу, отходом производства. Ежегодно в осенний период для коммунальной службы вывоз опавших листьев чинары становится «головной болью». С другой стороны, опавшие листья чинары могут служить исходным веществом для получения новых материалов.

В связи с вышеизложенным, целью дальнейшей работы, явилось возможности получения наугольных адсорбентов на основе технических органических отходов для очистки от водных растворов ионы тяжелых металлов.

Для реализации этих планов получен ряд адсорбентов из различных отходов растительного происхождения, в том числе скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника путем термолиза в пределах температур до 650⁰С.

Термолиз органических отходов широко применяется для утилизации твердых бытовых и промышленных отходов, однако, в нашей стране этот метод до последнего времени не нашел должного применения, тогда как миллионы тонн накопившихся органических отходов могут принести в казну значительный доход.

В условиях избытка электроэнергии летний период, термолиз угля и других углеводородных источников с использованием электропечей может быть одним из вариантов утилизации избытка электроэнергии для генерации горючего газа, дефицит которого ощущается постоянно.

В данной работе, приведены результаты термического разложения скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника, с целью выявления их газоносности т.е. потенциального количества горючего газа, которое может быть получено из исходного органического веществ, а также использования органических отходов для получения помимо горючего газа и других материалов.

Данные по содержанию основных продуктов термолиза отходов сельскохозяйственных технических культур приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Количественный состав продуктов термолиза растительных отходов

Растительные отходы	Вода, мл/кг	Смолистые вещества, г/кг	Коксовый газ, л/кг	Полукокс, г/кг
Скорлупа грецких орехов	300	60,5	414	230
Корзинка подсолнечника	130	80	460	280
Косточки урюка	125	235	510	115

Из показателей таблицы 3.5 следует, что скорлупа грецкого ореха выделяет в процессе термолиза количество воды, превышающей более чем вдвое аналогичный показатель для корзинки подсолнечника. Этот показатель является косвенным указанием на возможно большую адсорбционную активность скорлупы грецкого ореха, так как выделение из структуры скорлупы воды, т. е. дегидратации, связано с появлением

ненасыщенных углеродных центров, содержащих избыток электронной плотности.

По остальным параметрам наблюдается обратная направленность, т. е. количество выделяющейся смолы, полукокса и коксового газа при термоллизе корзинки подсолнечника выше. Этот факт свидетельствует о большей устойчивости первичной структуры скорлупы грецкого ореха к высоким температурам.

Основные результаты по адсорбционной активности полукокса из растительных отходов раздела суммированы в таблице 3.6.

Исследована зависимость количества адсорбированной соли свинца от размера гранул сорбента. Высушенный и измельченный полукокс из скорлупы грецкого ореха с помощью специальных сит разделен на три фракции, имеющие размер гранул 0.063-0.25мм, 0.25- 0.56мм и 0.56- 1.0 мм. В этом ряду наблюдается симбатное уменьшение количества адсорбированной соли в порядке 42.5–35–20 %.

Если сравнить адсорбционную ёмкость в идентичных условиях угольного полукокса и сорбентов из скорлупы грецкого ореха, то окажется, что последние намного превосходят адсорбционную ёмкость угольного полукокса.

Несколько неожиданным оказалось некоторое уменьшение количества адсорбированной соли из более концентрированных растворов.

Таблица 3.6-Зависимость адсорбционной активности полукокса от размера частиц адсорбента и концентрации раствора Pb (Ac)₂

Конц. раствора Pb(Ac) ₂ %	Размер гранул (мм)	Масса навески/ время обработки	Выход в граммах на 1г*10 ⁻¹	Ср. зн. адсорбции.	Расчет в процентах на 1г по массе	на 1 кг %/гр
0.25	0,063-	0.2/1ч	0,85	0,06825	42.5	85/425
0.5	0.25		0,74		37.5	75/375
0.75			0,63		30	60/300
1			0,51		25	50/250
0.25	0.25-	0.2/1ч	0,7	0,05	35	70/350
0.5	0.56		0,58		30	60/300
0.75			0,42		20	40/200
1			0,3		15	30/150
0.25	0.56-	0.2/1ч	0,4	0,03475	20	40/200
0.5	1.0		0,36		15	30/150
0.75			0,33		15	30/150
1			0,3		15	30/150

Примечание: Масса адсорбента 0.2 г, время нахождения адсорбента в растворе 1ч.

Причем более чувствительными к изменению концентрации раствора оказываются фракции полукокса, имеющие меньший размер гранул. Графически это показано на рисунках 3.3-3.5.

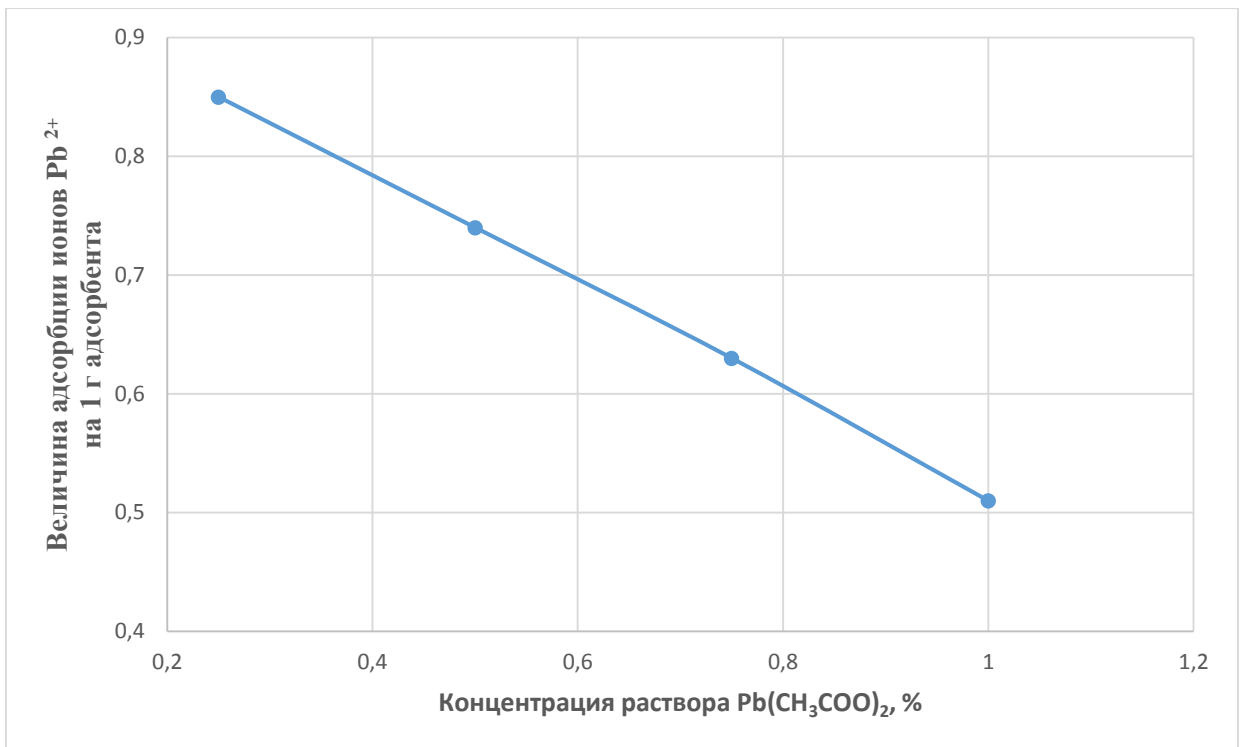


Рисунок 3.3.-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.063-0.25 мм.

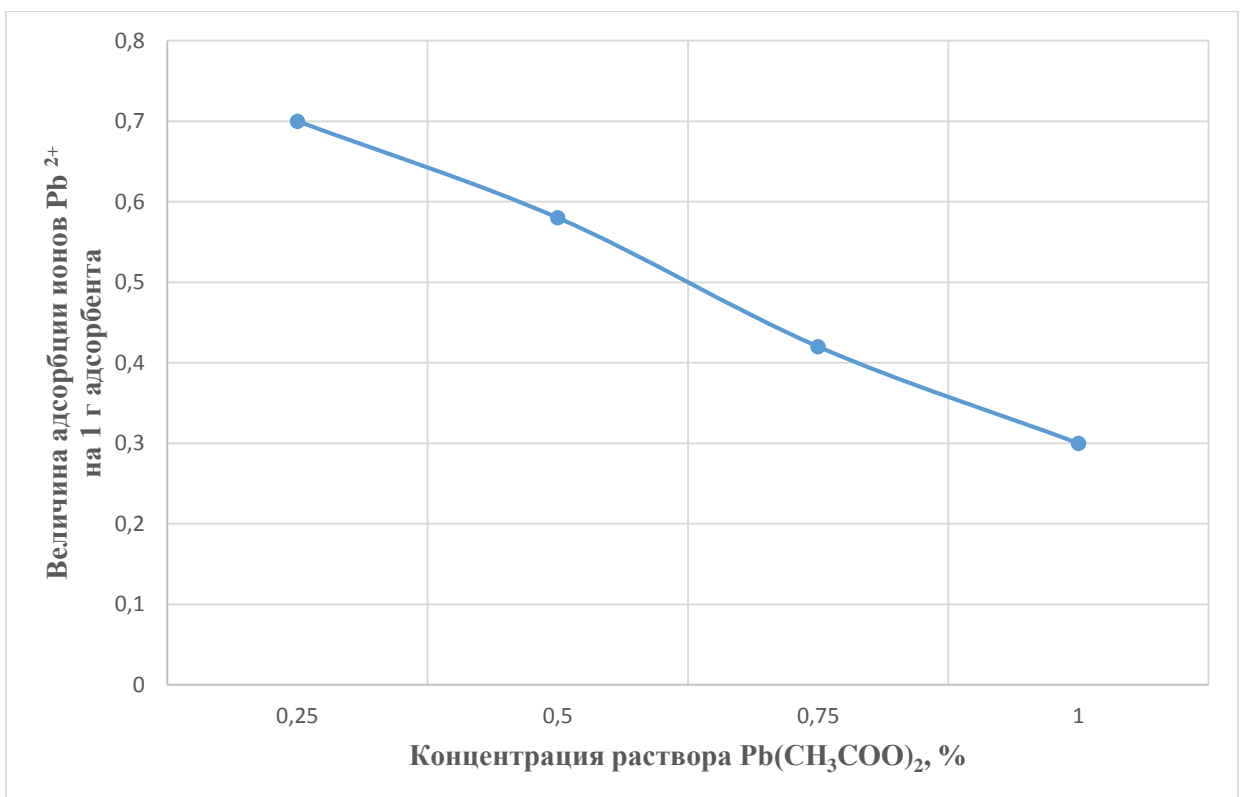


Рисунок 3.4.-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.25-0.56 мм.

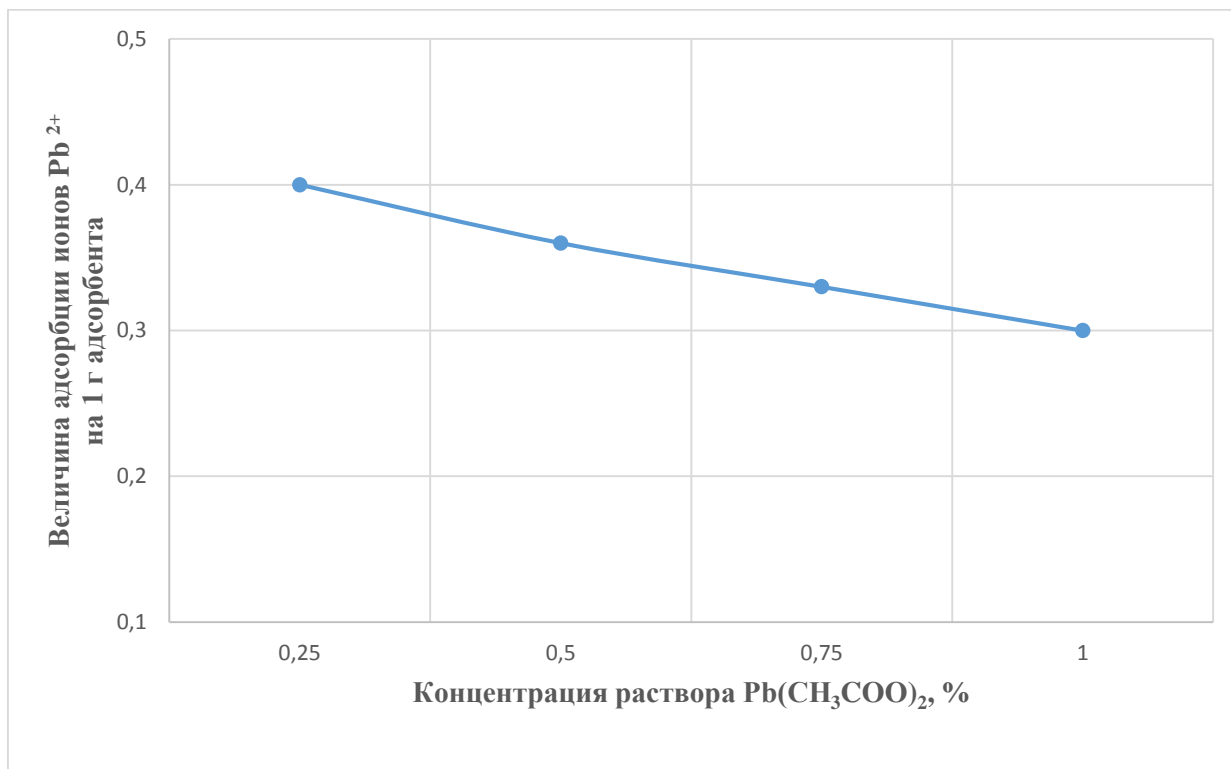


Рисунок 3.5-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.56-1.0 мм. .

Зависимости, приведённые в рисунках 3.3 - 3.5. еще раз подтверждают, что оптимальными фракциями углей для получения сорбентов являются фракции частиц от 0.063 до 0.25 мм. кроме того, для полноты извлечения агрессивного вещества из растворов важным является содержание этого вещества в растворе: сорбент при постоянном количестве более эффективен для малоконцентрированных агрессивных веществ. В случае концентрированных вредных веществ, возникает необходимость увеличения соотношения сорбента по отношению к агрессивному раствору.

3.4. Адсорбционная активность сорбентов по отношению к ионам свинца

Полученные в предыдущем разделе данные показывают, что полукокс из полученный из высокозольнистых углей месторождений северного Таджикистана обладают высокой адсорбционной активностью по

отношению к ионам тяжелых металлов и технических масел, а также по остаточному количеству йода в растворе йодид калия.

Эти данные стимулировали проведение исследований по выяснению возможной адсорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам.

Отправной точкой данного постулата служили данные по химическому составу углей месторождений Зидды и Фон Ягноб [115,116]. Поскольку, в них содержатся достаточное высокое количество минеральных веществ, то на поверхности полученных из этих углей сорбентов образуется ионогенный слой, который может удерживать ионы металлов.

Тяжелые металлы являются одним из наиболее опасных в биологическом отношении компонентами загрязняемых вод. Необходимо помнить, что во всех превращениях, происходящих в окружающей среде с различными веществами, металлы не исчезают, а вступают в различные взаимодействия, включающие и получение водорастворимых соединений [117].

Таким образом, целью исследований, обобщенных в данном разделе, явилось выявление возможной связи между адсорбционной способностью полученного полукокса по отношению к ионам тяжелых металлов и наличия минеральных примесей в его составе.

Зольность углей является фактором, отражающим количество минеральных веществ.

В таблице 1.2 представлены данные по зольности угля месторождения Зидды, составляющая до 41.81%. Ранее были получены данные о том, что в составе золы угля ряда месторождений Таджикистана, имеется довольно высокое содержание редких и рассеянных элементов, что является прямым подтверждением способности угля аккумулировать тяжелые металлы [118].

В данном разделе приведены результаты исследования по селективной адсорбции полукоксом ионов свинца из 0,05% раствора уксуснокислого свинца. В этих экспериментах использовался полукокк, с зольностью, превышающей 20%. Для выяснения роли минеральной составляющей полукокка к адсорбции тяжелых металлов проведен сравнительный анализ активности полукокка, полученного в аналогичных условиях из угля месторождения Фон-Ягноб.

Сопоставляя данные по зольности и адсорбционной ёмкости данных типов полукокка можно отметить наличие корреляции между параметрами зольности и адсорбционной ёмкости. Проведено сравнительное исследование по адсорбционной ёмкости полукокка и кокса, полученных из исследуемых проб углей Фон-Ягноб и Зидды (таблица 3.7).

Таблица 3.7- Сорбция ионов свинца коксом и полукоксом, полученных из углей месторождений Фон-Ягноб и Зидды

Образцы	Размер гранул, мм	Выход адсорбированных ионов Pb ²⁺ на 1 г адсорбента, г	Выход адсорбированных ионов Pb ²⁺ на 1г адсорбента, %	Конц. р-ра Pb(CH ₃ COO) ₂ , %
Полукокк угля Фон-Ягноб	До 1	0.007	3.5	0.5
Кокс угля Фон-Ягноб		0.009	4.5	
Полукокк угля Зидды		0.019	9.5	
Кокс угля Зидды		0.024	12	

Сравнивая адсорбционные свойства кокса и полукокса, полученных из угля, можно отметить, незначительное различие в их активности. Следовательно, при разработке технологии получения адсорбентов нет необходимости дополнительного обжига полукокса до кокса, поскольку это требует большого расхода энергии для повышения температуры термолитизации угля с 650° С до 850°С.

3.5. Извлечения солей урана образцами углеродных сорбентов

В период существования Советского союза Таджикистан являлся одним из основных центров добычи урана. В результате длительной эксплуатации урановых шахт образовались скопления отходов в виде твердых шламовых полей и шахтных вод.

После распада СССР в наследство нашей стране проблемы, связанные с утилизацией данных отходов.

Известно, что шахтные воды урановых разработок содержат от 10 до 80 мг/л урана. Предлагаемый нами подход к решению данной экологической проблемы включает использование активированных углей, проявивших активность как показано в предыдущем разделе активность по отношению к ионам свинца.

Имеются примеры получения адсорбентов по отношению к ионам урана, полученных из косточек урюка- отходов консервного производства. Примеров возможных исходных материалов, которые могут служить для получения из них ценных веществ много. В частности, таким материалом может быть корзинка подсолнечника, которая после удаления из нее семечек является, по существу, отходом производства.

Сорбционный метод является одним из способов выделения урана из урансодержащих вод с использованием синтетических и природных сорбентов таких как: скорлупы абрикоса, бентониты, природные цеолиты.

Исследования, проведенные в Агентстве по ядерной и радиационной безопасности Таджикистана, показали возможность использования шунгита или абрикосовой скорлупы для сорбции урана из шахтных вод.

Используя экспериментальные наработки сотрудников данного агентства, мы провели совместные исследования с использованием измельчённого до 0.25 мм термообработанного угля месторождения Фон-Ягноб.

Результаты проведенных испытания по извлечению ионов урана U_3O_8 из растворов шахтных вод приведены в таблице 3.8, откуда следует, что до 95% от изначального количества солей урана может быть утилизировано.

Следует отметить, что режим температуры реактора, в котором происходит отжиг угля определяет адсорбционную способность исследуемого сорбента. Анализ показывает, что оптимальной температурой при которой наблюдается максимальных выход солей урана из шахтных вод является $400^{\circ}C$.

Проведенные испытания показали, что образец сорбента из угля месторождения «Фон-Ягноба» по сравнению с аналогичным образцом, полученным из угля месторождения проявляет более высокую сорбционную активность по отношению к солям урана, входящих в состав шахтных и подземных вод.

По данным результатам получен патент совместно с Агентством по ядерной и радиационной безопасности. Для выяснения полной механизм действия адсорбентов и оптимизации процесса выделения солей урана, аналогичные работы продолжаются на адсорбентах, полученных из других месторождений.

Таблица 3.8 - Условия проведения анализов и полученные результаты по сорбции U_3O_8 на поверхности технических адсорбентов

Характеристика	Показатели
Размер частиц сорбента, мм	до 0,25
Концентрация урана в исходном растворе, мг/л	44-51
Вес сорбента в колонке, г	5
Высота слоя сорбента в колонке, мм	25-30
Объём шахтной воды, пропущенной через колонку, л	10
Степень извлечения урана из шахтной воды, %	90-95

Данный способ переработки шахтных вод урановых рудников позволяет использовать сорбент из доступного природного угля для выделения ценного продукта U_3O_8 и тем самым предотвращает загрязнение водного бассейна данной местности радионуклидами. Степень очистки урансодержащих вод достигает до 95%, что показывает на высокую эффективность полученного сорбента. Его эффективность возрастает ещё тем, что для его производства используется более доступное сырьё- уголь месторождения Фон-Ягноб.

3.6. Кислотная активация технических адсорбентов

Ранее нами было показано, что полукокс, полученный из угля месторождений Зидды и Фон-Ягноб обладает способностью к адсорбции на своей поверхности ионов свинца из водных растворов ацетата свинца. Было отмечено, что содержание минеральных веществ (зольность) влияет на специфическую активность полукокса, что объяснялось образованием ионогенного слоя, способствующего удержанию ионов свинца по поверхности адсорбента.

Проведенные исследования показали так же, что полукокс и кокс, полученные из высокозольных углей месторождения Зидды могут быть использованы для очистки сточных вод от загрязнения моторным маслом и другими органическими загрязнителями. Таким образом, в определенной мере переработка высокозольных углей в сорбенты широкой направленности может быть альтернативным использованием угля месторождений Таджикистана.

Целью настоящей части работы является анализ характера изменений адсорбционной активности сорбента после стадий термической обработки и химической активации. Химическая активация сорбента проведена его обработкой раствором азотной кислоты.

Наличие адсорбционных свойств у продуктов пиролиза угля месторождений Зидды и Фон-Ягноба свидетельствуют данные по определению «Йодного числа», представленные в таблице 3.9.

Таблица 3.9- Йодное число исходного угля и полукокса

№	До и после обработки угля	Йодное число %		Размер частиц (мм)
		Зидди	Фон-Ягноб	
1	Исходный уголь	0	0	до 1
2	Полукокс после пиролиза угля ^{А)}	17	14	до 1

Примечание: Пиролиз пробы угля проведен при температуре 610⁰С

Образцы для исследования были подготовлены путем измельчения угля до порошка и последующего просеивания через сито с отверстием 1мм. Далее эти образцы подвергали пиролизу для получения полукокса при температуре 700⁰С. Для каждой серии экспериментов подготовлены три одинаковых навески полукокса. Первая навеска являлась контрольным образцом сравнения, а две другие обрабатывались 20% и 35% растворами HNO₃. Образовавшуюся суспензию перемешивали при небольшом нагревании на магнитной мешалке с обратным холодильником течение 1

часа. По завершению реакцию массу многократно промывали водой до нейтральной реакции. Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при $T=110^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Зольность определялась по ГОСТу 1102-95. Полученные данные по содержанию золы в контрольном и обработанных HNO_3 образцах представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10- Результаты деминерализация полукокса

Полукоксы месторождения	Зольность контрольного образца (%)	Зольность полукоксов после обработки HNO_3	
		20% HNO_3	35% HNO_3
Зидды	21	15	10
Фон-Ягноб	9	7	3

Как следует из данных, представленных в таблице 3.10, обработка полукоксов приводит к заметному уменьшению содержания минеральных веществ в исследуемом образце, двукратного в случае полукоксов, полученного из угля месторождения Зидды и трехкратного для полукоксов из угля Фон-Ягноб.

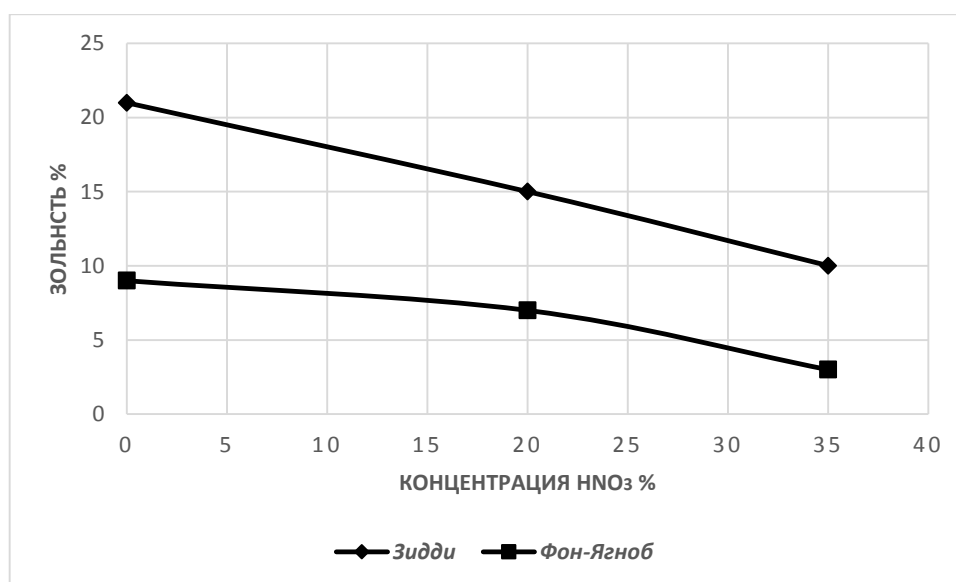


Рисунок 3.6.- Зависимость остаточной зольности полукоксов от концентрации азотной кислоты (коэффициент корреляции $R=0.67$ и 0.64 соот.)

Графическое представление зависимости содержания золы от концентрации азотной кислоты показывает линейную функцию. Численное значение коэффициента корреляции представлено соответствующим рисунком и находится в пределах 0.64-0.67.

В работе Валиева Ю.Я. [119] приведены данные о наличии в составе углей месторождений Таджикистана ряда металлов таких как: Fe, Mn, Sr, Ba, Ga, Ti, Cr, Ni, Co, V, Pb, Zn, Cu, Sn, Ge, Mo, As, Be, Te др. Эти данные позволяют сделать предположение о том, что основной процесс, обуславливающий потерю массы полукокса при обработке азотной кислотой связан с переводом ряда металлов в водорастворимые нитраты.

Следует заметить, что параллельно с образованием водорастворимых солей азотной кислоты с щелочноземельными и тяжелыми металлами протекает нитрование ароматических соединений, входящих в состав угля. Свидетельством этого является появление способности к самопроизвольному взрыву полукокса после нитрования и температурной обработке при температуре выше 300⁰С без доступа кислорода.

Возможно так же, что нитрование ароматического кольца приводит к изменению микроструктуры адсорбента и это в свою очередь влияет на адсорбционные свойства полукокса.

Полученный нами обезоленный полукокс из угля месторождений «Зидди» и «Фон-Ягноб» проявляют значительно большую активность при обработке азотной кислотой. Ниже приведены в виде табличных данных изменения в адсорбционной активности угля, происходящие при изменении химического состава. Два принципиальных момента в этом процессе связано с удалением с поверхности угля примесных веществ.

В первом случае при пиролизе удаляются летучие органические вещества, что приводит к увеличению йодного числа до 14-17%.

Во втором случае изменения в составе угля связаны с удалением с поверхности полукокса минеральных веществ. Степень деминерализации

представляет величину, достигающую в среднем 50% при использовании 35% азотной кислоты и способствует 4 кратного увеличения адсорбционной активности полукокса

Данные по адсорбционной активности полукокса представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11- Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой

Полукокс из угля месторождения ^{A)}	Йодное число (%)		
	Исходный полукокс	Концентрация HNO ₃ (%)	
		20	35
Зидды	17	39	69.7
Фон Ягноб	14	32	58.2

Примечание: Размер помола полукокса до 1 мм.

Как следует из графического представления данных, представленных в таблице 3.11, зависимость йодного числа от концентрации азотной кислоты так же может быть описана как линейная с коэффициентом корреляции R=0.66 и R=0.65.

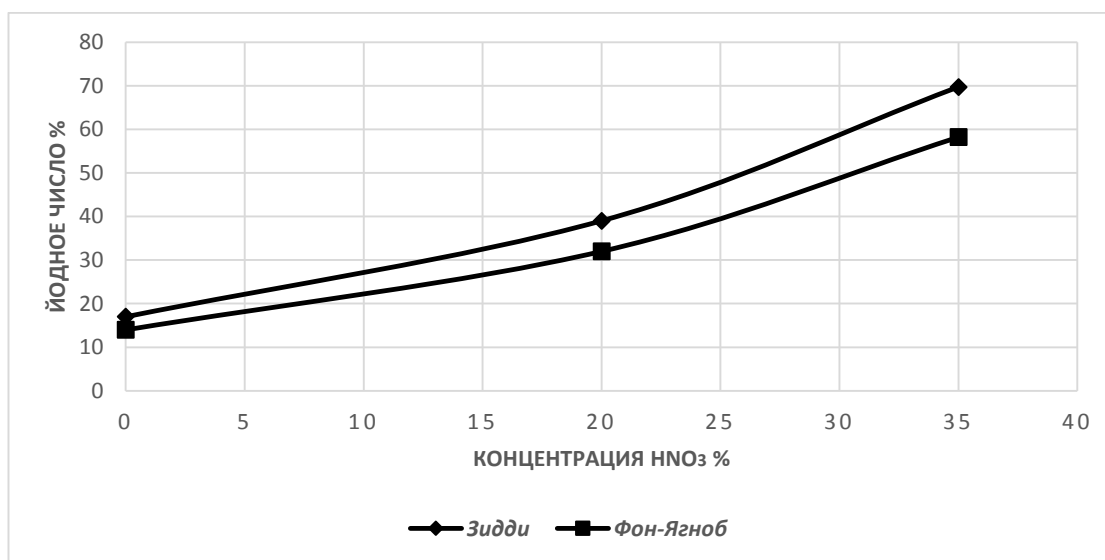


Рисунок 3.6- Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой (коэффициент корреляции R=0.66 и 0.65 соответственно).

С повышением концентрации обрабатываемой кислоты йодное число, следовательно, активность сорбентов возрастает.

Как показали наши исследования по адсорбционной активности полукокса и кокса месторождений углей Фон-Ягноб и Зидды они являются привлекательными в качестве технических адсорбентов, в частности они проявляют высокую активность по отношению к сорбции ионов свинца из ацетатного раствора. Для уменьшения показателя зольности конечного продукта, проведено предварительное обогащение угля. Однако на тот момент анализ физико-химических свойств и, в частности, адсорбционных свойств кокса не проводилось.

Для повышения активности адсорбентов мы попытались провести предварительное обогащение угля путем обработки минеральными кислотами. Исходя из параметра зольности было рассчитано необходимое количество выбранной в качестве наиболее удобной и доступной азотной кислоты.

Таким образом можно констатировать, что деминерализации активированных углей является эффективным способом повышения качества технических адсорбентов.

3.7. Результаты испытания способа извлечения солей урана из шахтных вод Таджикистана (Патент Республики Таджикистан № 1044).

Для проведения испытаний использованы пробы подземных и шахтных вод хвостохранилищ бывших урановых разработок, содержащих от 40 до 60 мг/л урана в виде соответствующих солей, вблизи г.Истиклол, Согдийской области.

Испытания проводились при комнатной температуре (25⁰С), среда пробы воды рН= 6.8-7.8. Для испытания подготовлены образцы путем разделения порошка сорбента на фракции с использованием специальных сит.

Расчет адсорбционной емкости проводился путем сравнения содержания солей урана в эталонном образце с содержанием солей урана в образцах, обработанных угольными сорбентами. Количественное содержание солей урана определялось объемным методом.

Цель изобретения –разработка способа извлечения урана из шахтной воды, обеспечивающего повышение извлечения урана в сорбента.

Поставленная цель достигается, тем, что вместо химически активированного шунгита, модифицированного гидроксидом цинка или абрикосовой скорлупы для сорбции урана из шахтных вод, используют измельченный до 025 мм термообработанный уголь месторождения Фон-Ягноба, который является активным сорбентом. Для заявляемого способа использовался термообработанный уголь месторождения Фон-Ягноба с размером частиц до 0.25 мм и составом золы, который показан на таблице 3.12.

Таблица 3.12-Содержания золы в составе угля месторождения Фон-Ягноба

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O/K ₂ O	Прочие
57.04	25.45	3.85	0.55	1.45	2.48	8.34

Предлагаемый способ переработки шахтных вод урановых рудников позволяет использовать доступный природный уголь для выделения ценного продукта U₃O₈ и тем самым предотвращает загрязнения водного бассейна данной местности радионуклидами.

Принципиальная технологическая схема предложенного способа очистки шахтных вод представлена на рисунке 3.7.

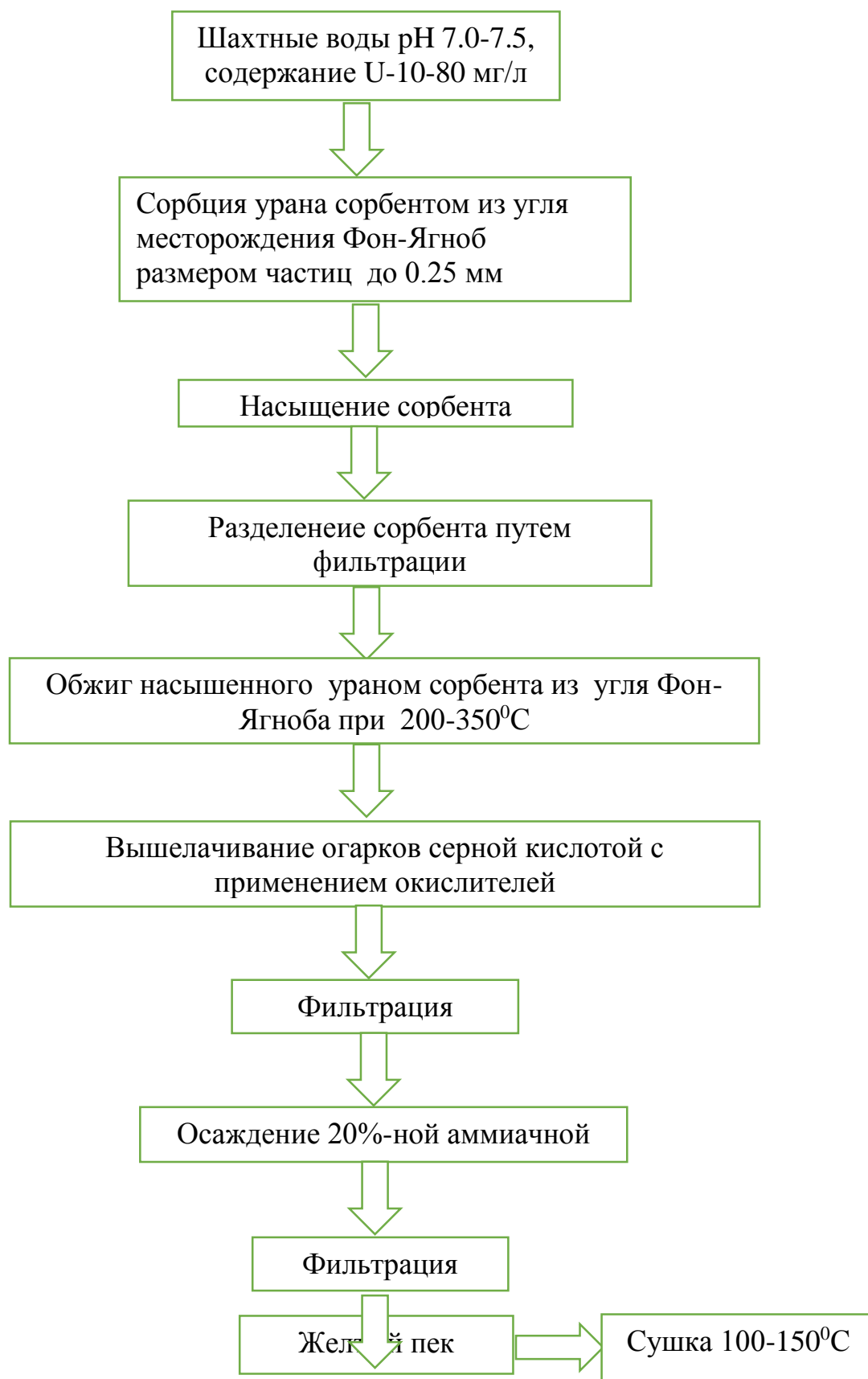


Рисунок 3.7-Технологическая схема очистки шахтных вод сорбентом из угля Фон-Ягноб

Заключение (по данным главы 3):

Методом термоллиза высокозольных углей Таджикистана получены смеси полукокса и кокса с минеральными веществами состава золы, которые испытаны на предмет использования сорбентов агрессивных веществ промышленных сточных вод и шахтных вод отвалов уранового производства. Аналогичные сорбенты получены также из скорлупы грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточки урюка. Наибольшее адсорбционное качество имеют сорбенты, полученные из углей месторождения Зидды, что объясняется по видимому высоким содержанием золы до 41,81%, которая оставаясь в составах кокса и полукокса, увеличивает степень их минерализации и поризации для повышения удельной поверхности частиц.

Предложены варианты использования отходов сельскохозяйственных культур для получения эффективных сорбентов тяжёлых металлов. Результаты работы могут быть использованы для получения промышленных сорбентов для очистки сточных и шахтных вод от вредных окружающей среде компонентов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны технические условия получения сорбентов термоллизом высокозольных углей месторождений Зидды и Фон-Ягноб Таджикистана. Вещественный состав сорбентов состоит из полукокса и кокса в сочетании с зольными минералами состава углей. Выход сорбента из углей Зидды составляет до 65,4%, а из углей Фон-Ягноба-76,9% от массы исходного сырья.
1. Проведена оценка адсорбционной активности полученных сорбентов по значению йодного числа. Установлено, что адсорбционная активность сорбентов из угля Зидды соответствует до 77,15% наибольшего показателя активности промышленных сорбентов.
2. Установлено, что со снижением размера фракции частиц исходного угля для термолиза активность полученного сорбента возрастает. Для фракций частиц размером меньше 0.063 мм угля Зидды активность сорбента по йодовому числу составляет 54, а для угля Фон-Ягноб-40. Снижение йодового числа сорбента из угля Фон-Ягноб объясняется меньшим содержанием зольных минералов в его составе.
3. Проведены исследования адсорбционной активности полученных сорбентов по отношению к ионам свинца. Установлено, что при использовании сорбента из угля Зидды остаточное содержание свинца составляет 12%, а при использовании сорбента из угля Фон-Ягноб - всего 5% от общего содержания ионов Pb^{2+} в растворе ацетата свинца. Разработана методика определения остаточного количества ионов свинца применительно к данным объектам исследования.
4. Сорбенты из угля месторождения Фон-Ягноб показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана. Найдено, что извлечение U_3O_8 из шахтных вод урановых отвалов при использовании полученных угольных сорбентов достигает до 95%.
5. Разработаны технологические условия для кислотной деминерализации и активации полукокса, полученного термоллизом угля. Использование азотной

кислоты для этих целей приводит к снижению зольности до 3% для полукокса из углей месторождения Фон-Ягноба и до 10% для углей месторождения Зидды.

6. Предложены технические сорбенты на основе отходов сельскохозяйственных культур скорлупы грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточки урюка для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Показано, что при извлечении ионов свинца из ацетата свинца адсорбционная активность данных сорбентов зависит от размера частиц и концентрации агрессивного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Охунов.Р.В. Абдурахимов.Б.А Угольная промышленность Таджикистана: сырьевая база, состояние и развития перспективы. Душанбе: «Недра» - 2011. - С 153.
2. Патраков Ю. Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей. / Патраков Ю. Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - № 13. - С.581-585.
3. Пинчук В.А. Использование водоугольного топлива и продуктов его переработки в энергетике и металлургии // Пинчук В.А., Губинский М.В., Потапов Б.Б. / © 2008.
4. Алексеев К.Ю. Состояние и перспективы создания в России производства СЖТ из твердых горючих ископаемых (уголь, горючие сланцы, торф) / Алексеев К.Ю., Горлов Е.Г., Шумовский А.В. // «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика». Вип. 5. – 2013. -С. 15-24.
5. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей. / Кузнецов Б.Н. // Сорровский образовательный журнал. - №6. -1996. - С. 50-57.
6. Ремезов А. В. Новые технологии переработки угля. / Ремезов А. В, Жаров А. И. Геотехнология. С. 1-2.
7. Калечиц И.В. Химические вещества из угля. Под. ред. Фальбе Ю.М. М.: Химия. -1984. - С. 616.
8. Исобаев М.Д. Получение низкотемпературного синтез-газа высокой степени чистоты из высокозольнистых углей и экологические аспекты его применения. / Исобаев М.Д., ПулатовЭ.Х., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш. // III- Всероссийский симпозиум с международным участием «Углекимия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного форума-2013», 2-4 октября 2013г. С. 24.

9. Негматов И.И. Особенности отработки угольных месторождений Республики Таджикистан. // Зиёев А.А, Земсков А.Н, Кабаков А.С, Лапаев В.Н. // “Уголь”. январь. - 2017. - С. 52-56.
10. Румянцева З.А. Горючие ископаемые и их химическая переработка / Румянцева З.А. Липучин Н.А.-
11. Полежайкин И.А. Анализ целесообразности размещения предприятий глубокой переработки каменного угля на юге Кемеровской области // Мат. III Межд. науч.-практич. конф. «Современные проблемы географии и геологии» с элементами школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых учёных 11–12 ноября 2014 г. - С. 233-237.
12. Липович В.Г. Химия и переработка угля / Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и [др.]; под ред. В.Г. Липовича. М. : Химия, 1988. - 336 с.: ил.
13. Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья / С. П. Гориславец, Д. Н. Тменов, В. И. Майоров; АН. УССР, Ин-т газа. –Киев: «Наук. Думка», 1977. - 307 с.: ил.
14. Караваяев Н.М., Румянцева З.А., Певзнер З.И., Фейгин, С.А. Бондарь В.П. Пути промышленного использования ископаемых углей Зеравшанской долины и их технико-экономическая оценка. –Душанбе: Тип. Изд. АН Тадж. ССР, -1963. - С. 158.
15. Мухина Т. Н.. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и [др.]; – М.: Химия, 1987. – 238с.: ил.
16. Харлампович Г. Д. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: Уч-к для вузов / Под ред. Г. Н. Макарова и - М.: Химия, 1968. – С. 496.
17. Исобаев М.Д. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля / Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдалиев М.З., Давлатназарова М.Д., Ш.А. Мингбоев. / Изв. АН РТ. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и техн. н., 2013, №3 (152), - С.52-58.
18. Исобаев М.Д. Ионогенные адсорбенты на основе угля месторождений «Зидди», «Фон-Ягноб» и экологические аспекты их применения / М.Д. Исобаев., М.Д. Давлатназарова., Э.Х. Пулатов., Т.Х. Абдуллаев., М.З

- Турдиалиев., И. У. Файзилов. // Изв. АН РТ. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и техн. н., -2014. -№4(157). - С.76-81.
19. Турдиалиев М.З. Фракционный состав продукты анаэробного термолиза углей месторождений Таджикистана / Турдиалиев М.З., Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х. // Респ. научно-практ. конф. Душанбе. 2011. - С.150.
 20. Галькеева А.А. Анализ применения углей различных марок для производства энергии и химических продуктов / А.А. Галькеева, Г.Р. Мингалеева, С.Ю. Горбунов // Проблемы энергетики. - 2015. - № 11-12. С. 69-79.
 21. Твердов А. А. Перспективные направления использования углей / Твердов А. А., Жура А. В., Никишичев С. Б. // Глобус. № 2. (05) май 2009. - С. 16-19.
 22. Кузьмина Р.И. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян / Р.И Кузьмина, С.Н. Штыков, К.Е. Панкин, Ю.В. Иванова, Т.Г. Панина // Химия растительного сырья. – 2010. - №3. - С. 61-65
 23. Ефремов С.А. Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газоздушных смесей / Ефремов С.А., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В. // Журнал Труды Кольского научного центра РАН. -2015. - С. 527-531.
 24. Кузнецов Б.Н. Термическая обработка гидролизного лигнина в реакторе с циркулирующим слоем / Кузнецов Б.Н, Головин Ю.Г, Винк В.А, Головина В.В. // Химия растительного сырья. -1999. -№2. - С.53–59.
 25. Твердов А.А. Современное состояние теории и практики переработки углей с получением жидких и газообразных топлив / А.А. Твердов, А.В. Жура, С.Б. Никишичев // Глюкауф. – 2009. - №1. - С. 67-71.
 26. Мирсаидов И.У. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из растительного сырья / И.У. Мирсаидов, Х.М. Назаров, Н.Н. Рахматов, Ф.Дж. Саломов, Ш.Б. Назаров // Докл. АН Респ. Таджикистан, 2013. том 56. - №8. - С. 634-638.
 27. Мирсаидов И.У. Природные сорбенты для очистки урансодержащих вод / Мирсаидов И.У. Рахматов Н.Н. Назаров Х.М, Саломов Ф.Дж, академик АН

- Респ. Таджикистан Мирсаидов У.М. // Докл. АН Респ. Таджикистан. - 2015. том 58. - №12. -С. 1119-1129.
28. Текуева К.М. Экспериментальная оценка рациональных условий получения активных углей из фрагментов косточек абрикосов и персиков – отходов пищевых предприятий Республики Кабардино-Балкария / К.М. Текуева, В.Н. Клушин, О.В. Антипова // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII. 2013. №9, С. 31-34.
29. Уханова А.А. Исследование возможности использования сорбента, полученного из отходов переработки плодов кокоса, в технологии биоминерализации / Уханова А.А., Со Вин Мьинт, Градова Н.Б., Клушин В.Н. // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXI. – 2017, № 9, - С. 75-76.
30. Мирсаидов У.М. Физико-химические основы получения урановых концентратов из местных сырьевых материалов Таджикистана. Сахаровские чтения 2017 года: экологические проблемы XXI века: материалы 17-й международной научной конференции, 18–19 мая 2017 г., г. Минск, Республика Беларусь : в 2 ч. / Междунар. гос. экол. ин-т им. А. Д. Сахарова Бел. гос. ун-та; редкол. : С. Е. Головатый [и др.] ; под ред. д-ра ф.-м. н., проф. С. А. Маскевича, д-ра с.-х. н., проф. С. С. Позняка. – Минск : ИВЦ Минфина, 2017. – Ч. 2. – С. 96-97.
31. Страхов В.М. Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса для электротермических производств / Страхов В.М. – М; Кокс и Химия, Metallurgizdat № 9 Год: 2008. - С. 44-49.
32. Тертышный О.А. получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов. / Тертышный О.А., Тертышная Е.В, Гура Д.В. // Химия-химтехнология. Труды Одесского политехнического университета, 2013, Вып. 3 (42). – С. 306
33. Заболотских В.В. Разработка новых сорбентов с улучшенными свойствами для эффективной очистки ливневых вод. / Заболотских В.В, Сольдатова В.Ю, Мудрякова А.В, Кутмина С.В. // Экология и безопасность жизнедеятельности

- промышленно-транспортных комплексов ELPIT 2019. Сборник трудов седьмого межд. экологического конгресса (девятой межд.науч.-тех. конф). Том 5. Научный симпозиум «Урбоэкология». Самара, Россия, - 2019. -С 78-81.
34. Рабаданова Д.И. К вопросу получения активированных углей из растительного сырья Республики Дагестана. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. 2019. Том 34. Вып. 4. –С. 86.
35. Зыков И.Ю. Текстурные характеристики углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма. / Зыков И.Ю. Звекон А.А, Дудникова Ю.Н и [др]. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2019. -№ 4. - С. 64-69.
36. Ворсина Е.В. Экспериментальные исследования процесса получения сорбентов парогазовой активацией Харанорского бурого угля. / Ворсина Е.В, Москаленко Т.В, Михеев В.А.// ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2019. (11). –С. 152-159.
37. Ведягин А.А. Влияние термической обработки антрацита горловского бассейна на его адсорбционные характеристики / Ведягин А.А., Мишаков И.В. // Химия Твёрдого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва), - №1. 2016. -С. 36.
38. Суровикин В.Ф. Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов / Суровикин В.Ф, Пьянова Л.Г, Лузянина Л.С. // Рос.хим.ж Ж. Рос. Хим.об-ва им. Д.И.Менделеева. 2007. Т.ЛІ. №5. –С 159-165.
39. А.А. Галькеева, Г.Р Анализ применения углей различных марок для производства энергии и химических продуктов / А.А. Галькеева, Г.Р. Мингалеева, С.Ю. Горбунов // Проблемы энергетики, 2015, №5. –С. 11-12.
40. Чеснокова Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. / Чеснокова Н.В, Микова Н.М. Иванов И.П, Кузнецова Б.Н. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1. 2014. №7. - С.42-53.

41. Габрук Н.Г. Получение, активация и модификация углеродного материала из скорлупы грецкого ореха / Олейникова И.И., Шутеева Т.А, Смальченко Д.Е. // Научные Ведомости БелГУ, Сер. естеств. науки, 2013, №7 (160), вып. 24. - С. 114-116.
42. Федорова Н.И. Влияние зольности каменных углей на качественные характеристики и спектров их ИК-спектров. / Малышева В.Ю., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. // Вестник Кузбасского Гос. Техн. Университета, 2016. №2. -С. 111-116.
43. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Кузнецов // Соровский образовательный журнал, -№ 12. -1999. - С. 29-34.
44. Пирузян А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / Пирузян А.В., Боковикова Т.Н., Найденов Ю.В. // Научн. Журн. "Фундаментальные исследования" Российская Академия Естествознания, №10. 2008. –С. 52-57.
45. Патраков Ю.Ф. Получение и исследование углеродных сорбентов из длиннопламенного угля / Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Гладкова О.С. // Химическая технология. - №3 (67). - 2008. - С. 88-90.
46. Лапсина П.В. Формирование наночастиц металлического серебра при химическом восстановлении микрокристаллов AgHal / Лапсина П.В, Кагакин Е.И., Додонов В.Г. // Химическая технология, - №6 (82). - 2010. - С. 130-136.
47. Данилов О.С. Влияние класса крупности бурого угля на качественные характеристики углеродных адсорбентов / Данилов О.С, Михеев В.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень. «Химия», - № 7, - 2010. - №7. - С. 347-353.
48. Фазылов С.Д Влияние предварительной деминерализации на алкилирование бурого угля в микроволновом поле / Фазылов С.Д, Сатпаева Ж.Б., Карипова Г.Ж., Животова Т.С., Ахметкаримова Ж.С., Аринова А.Е. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва) -№ 3. -2018. -С. 61-65.
49. Головина В.В. Термоактивированные бурый и каменный угли как сорбенты хрома (VI) из водных растворов / Головина В.В., Еремина А.О., Чесноков

- Н.В., Соболев А.А. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва), № 4 (4). - 2018. -С. 34-40.
50. Кузнецов Б.Н. Пористые углеродные материалы, полученные химической активацией древесины березы / Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Цыганова С.И., Микова Н.М., Иванов И.П., Иванченко Н.М. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва). - №1. - 2016. - С. 25.
51. Кузнецов, Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, В.Е. Тарабанько // Соросовский образовательный журнал, 1999. - №12. - С. 29-34.
- 52.. Беляев Е.Ю / Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья, 2000. -№2. - С. 5–15.
53. А.П. Бурдуков Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А.П. Бурдуков, В.И. Попов, В.А. Фалеев, Т.С. Юсупов // Ползуновский вестник, № 1. – 2010. - С. 93-98.
54. Ворсина Е.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией бурого угля Харанорского месторождения/ Ворсина Е.В., Москаленко Т.В., Михеев В.А. // Современные проблемы науки и образования, -2015, -№ 2, (часть 3). –С. 8 (эл. журнал).
55. Пирузян А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / Пирузян А.В., Боковинова Т.Н., НайденовЮ.В. // Российская Академия Естествознания, Научный журнал "Фундаментальные исследования", - №10, -2008 (www.rae.ru).
56. Веденяпина М.Д. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле / Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Лapidус А.Л. // Журнал: Химия твердого топлива, -№ 2. -2017, -С. 51-57.
57. Пешнев Б.В. Получение углеродных материалов с заданной пористостью / Пешнев Б.В., Филимонов А.С., Гаврилова Н.Н., Николаев А.И., Нгуен В.Х. // Журнал: Химия твердого топлива, -№ 3. -2018. - С. 35-40.
58. Темирханов Б.А /Синтез высокоэффективных сорбентов из скорлупы грецкого ореха. // Темирханов Б.А, Султыгова З.Х, Аргакова Р.Д, Медова

- З.А. /Сорбционные и хроматографические процессы. -2012. -Т.12. вып.6. – С.1025-1032.
59. Цикарев Д. А. Кокс и химия, -№ 9 (2004) -С. 42.
60. Ромаденкина С.Б. Сорбция катионов железа (III) горючим сланцем Коцебинского месторождения и его золой из водных растворов / Ромаденкина С.Б., Шестопалова Н.Б., Кружалов А.В., Лобанков Е.В. Химия твердого топлива // Российская академия наук (Москва) -№3. - 2018. - С. 31-34.
61. Ермагамбет Б.Т. Получение адсорбента из горючего сланца кендырлыкского месторождения / Ермагамбет Б.Т., Касеновб.К., Нургалиев Н.У., Казанкапова М.К., Касенова Ж. М., Зикирина А.М. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва) -№5, -2018. - С. 27-32.
62. Логинов Д.А. Получение сорбента из низкозольного бурого угля / Логинов Д.А., Исламов С.Р., Степанов С.Г., Кочетков В.Н. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва), № XX, 2016. - С.46.
63. Laine J. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium./ Laine J., Calafat A. // Carbon, -1991. -vol. 29. -№ 7. -р. 949- 953.
64. Патент РФ №2111923. Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов. 1998, бюлл. №15.
65. Галушко Л.Я. Получение активированных углей из фруктовых косточек /Галушко Л.Я., Пащенко Л.В., Хазипов В.А. и др. // Химия твердого топлива, -1998. -№3 -С. 33-38.
66. Ставицкая С.С. Оптимизация процесса окисления активированного угля КАУ кислородом воздуха / Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Петренко Т.П. // Журнал прикладной химии, 1999, т. 72. - №9. - С.1451-1455.
67. Wu F.C. Pore structure and adsorption performance of activated carbons prepared from plum Kernels/ Wu F.C., Tseng R.-L., Juang R.-S. // J. Hazardous Mater. - 1999. -v. -63. -№ 3. -р. 287-302.

68. Лупашку Т. Изучение процессов получения косточковых активных углей и механизм адсорбции ими вредных веществ/ Лупашку Т, Монахова Л, Чиобану М, и др. // Тезисы докладов IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии «Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции» // Изд-во ИФХ РАН, 2001. - С. 113.
69. Шарафутдинов У.З. Получение и сорбционные свойства косточковых углеродных сорбентов. / Шарафутдинов У.З., Колпакова Н.А. // В сб. материалов научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» // г. Томск, 2000, ч. 2, - С.290-294.
70. Ануров С.А. Получение углеродных адсорбентов из растительных отходов. карбонизация сырья / Ануров С.А, Анурова Т.В, Клушин В.Н, Мухин В.М, Мышкин В.Е. //Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» 199// <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/017>.
71. Пирузян А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод. / Пирузян А.В, Боковикова Т.Н, Найденов Ю.В. //Фундаментальные исследования. - № 10. - 2008.- С. 28-35.
72. Егорова. Е.Ю.. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки. / Р.Ю. Митрофанов, А.А. Лебедева. // Ползуновский вестник. - № 3. – 2007.- С. 35-39.
73. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Монография. – Нсб.: Институт катализа, 1995. – С.518.
74. Багреев А.А. Влияние окислительной обработки скорлупы грецкого ореха на свойства активированного угля / А.А. Багреев, А.П. Брошник, В.В. Стрелко, Ю.А. Тарасенко // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 1413-1416.
75. Касьянов Г.И. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур, и его регенерация / Г.И. Касьянов, И. Нематулаев, И.А. Палагина,

- С.В. Золотокопова // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1996. – № 5-6. – С. 87-88.
76. Пат. 2259874 РФ. В01J20/24, С02F1/28. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов и способ его получения из шелухи гречихи / И.Г. Гафаров, М.Т. Мухаметзянов, Ю.И. Расторгуев, В.С. Тимофеев, О.Н. Тёмкин (Россия). №2003127907/15; Заявлено 18.09.2003; Оpubл. 10.09.2005.
77. Пат. 2154603 РФ. С01В31/08, С01В31/10. Способ получения активного угля / Т.Н. Поборончук, В.С. Петров, Л.П. Рубчевская (Россия). –№99102933/12; Заявлено 15.02.1999; Оpubл.20.08.2000.
78. Савельева Ю.Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха / Ю.Р. Савельева, А.Н. Кряжов, М.С. Богомоллов, В.Л. Ивасенко, В.Т. Новиков // Химия растительного сырья. – 2003. - №4. - С. 61-64.
79. Епифанцева Н.С. Угольные материалы из низкокачественного древесного сырья / Н.С. Епифанцева, Т.Н. Поборончук, Е.В. Мазурова, В.С. Петров //Химия и химическая технология. – 2006.– Т. 49. – Вып. 8. – С. 73-77.
80. Бакланова О.Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / Бакланова О.Н, Плаксин Г.В., Дроздов В.А.//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим.об-ва им. Д.И. Менделеева), -2004. - № 3. –С 37-40.
81. Плаченнов Т.Г., Получение углеродных сорбентов из гидролизного лигнина с использованием отходов производства / Т.Г. Плаченнов, Е.И. Ахмина, Г.И. Бойкова и др. Химия в интересах устойчивого развития, -1994. - № 2-3, С. 559-580.
82. Пат. России №2391290. Способ получения активного угля Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. // 2009.
83. Пат. России № 2393111. Способ получения микропористого углеродного материала из лигноцеллюлозного сырья. // 2009. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н.
- 84.Пат. России № 2435641. Способ получения сорбента. Ееприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чунарев Е.Н., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н 2010.

85. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение/ Х. Кинле, Э. Бадер. Л.: «Химия», 1984. – С.216.
86. Пат. России № 2436625 Способ получения углеродного адсорбента. Иванов И.П. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. 2010.
87. Тунакова, Ю.А. Оценка орбционной емкости биополимерных сорбентов на основе лигнина в отношении металлов / Ю.А. Тунакова, Е.С. Мухаметшина, Ю.А. Шмакова //Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - №6. – С. 74-79.
88. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях/ Беляев Е.Ю. //Химия растительного сырья. 2000. №2. - С.5–15
89. Kumar M. Gupta R.C. // Energy Sources. -1998. -V. 20. - №7. - P. 575-589.
- 90.Самойлова Н.А. 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. Процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. С. 176-177.
91. Юрьев Ю.Л., Ничков Н.А. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. -1991. -№8.- С. 10.
92. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: - 1984. С. 512.
93. Богданович Н.И. Получение сорбентов на основе растительного сырья Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. -1998. -№2-3. -С.153-166.
94. Пат. 2039078 РФ. Петров В.С. Оpubл. 09.07.95. БИ №43.
95. Щекотова И.А., Ивахнюк Г.К. // ЖПХ -1996. 69, - №6. - С. 1050-1052.
96. Пат. 2042704 Россия. Лебедев Е.А., Сенников Л.К., Лисов В.И. Оpubл. 27.08.95. БИ №24.
97. Rodriguez-Mirasd J., Cordero T. // Carbon 94, Granada, 3-8, July, 1994: Extend. Abstr. and Programne. Cranada, 1994. P. 444-445.
98. Петров Е.В. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. / Петров Е.В, Григорьев Л.Н, Черкашин А.Г., Буренина Т.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. -1996. -№1-2. -С. 86-93.

99. Dobele G., Bogdanovich N., Dizhbite T. et al. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. Pergamon Oxford. -1994. -Vol. 3.- P. 1848-1852.
100. Шевченко Р.С. Формировании сорбционных и магнитных свойств ферромагнитных адсорбентов при пиролизе отходов переработки древесины. / Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Добеле Г.В. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал -1999. -№ 2-3. - С. 142-150.
101. Козлов А.П. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качество жизни. / Козлов А.П. Зыков И.Ю. Дудникова Ю.Н. и [др]. Вестник Кузбасского государственного технического университета. -2018. –№ 3. –С 93-100.
102. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. - Рос. хим. журнал им Д.И. Менделеева. - 2004. - т. 19. -№ 3. - С 116.
103. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. М.: Недра, 1975. С. 405.
104. Сторобинец А.С. –Угли Средней Азии и пути их использования. Ташкент: ФАН, -1968.- С. 158.
105. Химия и переработка угля. Под ред. В.Г. Липовича. –М.: Химия,1988. 36с.
106. Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдиалиев М.З., Давлатназарова М.Д., Ш.А. Мингбоев. «Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля». Изв. АН РТ. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и техн. Н. -2013. - №3 (152). - С. 52-58.
107. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия. -1996. -С. 105.
108. Крейнин Е. В. Глубокая переработка угля в моторные топлива при его подземной газификации // Крейнин Е. В. Журнал: Химия твердого топлива. - № 9 (1026). -2011. -С. 57-59
109. Пачаджанов Д.Н. Геохимия красноцветных меловых отложений Таджикской депрессии. Изд. «Наука». -1981.- С. 243.
110. Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Пулатов Э.Х., Халиков Б.Д., Турдиалиев М.З., Сохибов Н.Б., Юнусов М. –Комплексный подход к

- использованию и переработке угля. Тезисы докл. Межд. конф. Душанбе. - 2013, - С.112.
111. Исобаев М.Д. Ионогенные адсорбенты на основе местного сырья для решения экологических проблем. / М.Д. Давлатназарова, Э.Х. Пулатов, Т.Х. Абдуллаев, М.З Турдиалиев, И.У. Файзилов // Изв. АН РТ. отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2014, - Т. 157, - № 4.- С. 76.
112. Турдиалиев М.З. Фракционный состав продукты анаэробного термолиза углей месторождений Таджикистана. / Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х // Респ. научно-практ. конф. Душанбе. - 2011, - С.150.
113. Isobaev M.D. Ionogenic adsorbents based on local Raw materials for radiation protection Davlatnazarova M.D., Turdialiev M.Z., Abdullayev T.H., Pulatov E.H. - Coll. papers, Int. conf. "Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward".-Dushanbe. - 2012. - p. 151.
114. Исобаев М.Д. Использование продуктов термической обработки угля в качестве технических адсорбентов / Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А., // Химия твердого топлива. – 2020. -№ 2, - С. 30-40.
115. Исобаев М.Д. Динамика образования коксового газа из бурого угля при изменении технологического режима/ Исобаев М.Д., Мингбоев Ш.А., Давлатназарова М.Д // Химия твердого топлива, 2019, № 4, - С. 67-70.
116. Липовича В.Г. Химия и переработка угля. Под ред. В.Г.Липовича. –М.: Химия,- 1988. С. 36.
117. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500⁰С / К.Б. Оффан, В.С. Петров, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 61-64.
118. Пат. РФ. RU 2172209. Способ получения сорбента. // Савватеева Л.Ю, Каменев А.В, Каменев в.Ф.
119. Ю.Я.Валиев. Угли Таджикистана как комплексное энергетическое сырье / Ю.Я.Валиев. // Горный журнал. -2009. -№8. – С. 37.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН			ИДОРАИ ПАТЕНТИ	
ШАҲОДАТНОМА				
Шаҳрванд	Давлатназарова М. Д.			
муаллифи ихтирои	<i>ТАРЗИ ҶУДОКУНИИ УРАН АЗ ОБҲОИ КОНИ</i>			
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ Т.Ҷ.	1044	дода шудааст.	
Дорандаи нахустпатент	Агентии амнияти ядрои ва радиатсионии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон			
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон			
Ҳаммуаллиф(он)	Бобоёров М. Д., Баратов Б. Б., Мирсаидов У., Ҳамидов Ф. А., Муминов С. В., Исобоев М. Д.			
Аввалияти ихтироъ	05.07.2019			
Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза	05.07.2019			
Аризаи №	1901331			
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	4 декабри с. 2019 ба кайд гирифта шуд			
Нахустпатент этибор дорад аз	5 июли	с. 2019	то	5 июли с. 2029
Ин шаҳодатнома хангоми амали гардоцидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад				
ДИРЕКТОР			М. Исмоилзода	

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора по науке и
обучению Агентства по ядерной
и радиационной безопасности
Академии наук Республики
Таджикистан

Ахмедов М.З.

«15» июля 2019 г.

АКТ

**лабораторных испытаний пробы сорбента, полученного из
угля месторождения «Фон-Ягноб»**

Цель испытаний.

Определение сорбционной активности угля месторождения «Фон-Ягноба», подвергнутого специальной обработке по отношению к солям урана, входящих в состав шахтных и подземных вод. Указанный сорбент представлен для испытаний лабораторией «Органического синтеза» Института химии им. В.И. Никитина АН РТ.

Состав комиссии:

Председатель - заведующий научно-исследовательским отделом Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ (АЯРБ АН РТ), к.т.н. Баротов Б.Б.

Члены комиссии – заведующий сектором контроля облучения пациентов и населения АЯРБ АН РТ – к.т.н. Хамидов Ф.А., научные сотрудники АЯРБ АН РТ – Бобоёров М.Д. и Муродов Ш.

Члены комиссии составили настоящий акт о проведенных в течении первого квартала 2019 года лабораторных испытаниях образца сорбента полученного из угля месторождения «Фон-Ягноб», предоставленного лабораторией «Органического синтеза» Института химии им. В.И. Никитина АН на предмет его сорбционной активности по отношению к солям урана, входящих в состав шахтных и подземных вод.