НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАН
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

ДАВЛЯТНАЗАРОВА МОХИРА ДАВЛАТНАЗАРОВНА

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

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Исобаев Музафар Джумаевич

Душанбе -2024

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений……. 4

ВВЕДЕНИЕ……. 5

1. **Глава I. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ УГОЛНОГО СЫРЬЯ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ. (Литературный обзор) ……. ……11**

1.1. Переработка углей и их основные направления……. 11

1.2. Термическая обработка угля и основные продукты термолиза…… 16

1.3. Сырье для получения адсорбентов……..... 23

1.4. Обогащение углей и активация угольных адсорбентов……26

1.5. Основные типы адсорбентов, применяемых для адсорбции тяжелых металлов……. 30

1.6. Сельскохозяйственные отходы, как сырье для производства адсорбентов …… 34

Заключение…….. 41

Глава II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ……. 42

2.1 Выбор объектов исследования……... 42

2.2 Характеристика используемых реагентов……. 44

2.3 Методики фракционирования исходных материалов…….....44

2.4 Методики получения углеродных сорбентов из углей месторождений «Зидды» и «Фон-Ягноб» и скорлупы грецкого ореха…. ……... 45

2.5 Методики исследований адсорбционных свойств сорбентов…… 46

2.6 Материалы и оборудования……. 47

Глава III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ШИРОКОГО СПЕКТРА АКТИВНОСТИ ИЗ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ «ЗИДДИ», «ФОН-ЯГНОБ» И СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА…… 51

3.1. Получение сорбентов из углей Зидды и Фон-Ягноб……. 51

3.2. Анализ сорбционной активности сорбентов, полученных из высокозольных углей Зидды и Фон-Ягноб……. 56

3.3. Альтернативные источники углеводородного сырья для получения технических адсорбентов……. 63

3.4. Адсорбционная активность угольных сорбентов по отношению к ионам свинца…… 72

3.5. Извлечения солей урана из шахтных вод углеродными сорбентами……. 74

3.6. Кислотная активация технических адсорбентов……. 77

3.7. Результаты испытания способа извлечения солей урана из шахтных вод Таджикистана…… 82

Заключение…….. 85

ОБЩЫЕ ВЫВОДЫ……. 86

ЛИТЕРАТУРА…… 88

ПРИЛОЖЕНИЕ…… 103

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АУ-активированный уголь

ГУ-газификация угля

КС-косточки сливы

ОМУ-органическая масса угля

ОС-окружающая среда

СГО-скорлупа грецкого ореха

СКО-скорлупа кокосового ореха

САО-скорлупа арахисового ореха

СВ-сточные воды

ТА-технические адсорбенты

ТПО-Температурно-программированное окисление

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.

Таджикистан имеет значительные месторождения углей заметно, различающихся по химическому составу, что открывает большие возможности для получения различных химических соединений. 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].

Угли являются важнейшим источником химических реактивов, используемых в промышленности и научных целях, что является важным аргументом в пользу глубокой переработки угля. 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 для бытовых целей и выработки электроэнергии, является экологически опасным, поэтому необходимо развивать более выгодные с экологически точки зрения, направления технологии глубокой переработки угля, такие как газификация, использования кокса и других горючих материалов после анаэробной обработки угля.

В связи с этим представляет интерес развитие отдельных видов или направлений переработки углей в ценные полупродукты, которые могут найти применение в промышленности. Одним из продуктов переработки

угля, являются сорбенты, которые применяются для адсорбирования загрязнителей и имеют значение для экологических целей. Благодаря пористой структуре сорбентов, их широко используют в различных отраслях промышленности, охраны окружающей среды, сельского хозяйства и другие.

В химической промышленности углеродные сорбенты применяются для поглощения газов из атмосферы, очистки сточных вод от нефтепродуктов, тяжеллых металлов и других загрязнителей.

Углеродные сорбенты так же используются в качестве носителей катализаторов и, благодаря их структуре и свойствам, активно применяются в медицине, выводящих токсичные вещества из желудочно-кишечного тракта и очистки крови путем адсорбции.

В качестве сырья для получения сорбентов используют различные видов углей, древесины, растительные отходы и другие полимерные материалы.

Наличие доступного сырья из вышеуказанного дала возможность разработать технологии для получения адсорбентов из угля Фон-Ягноба и Зидды, а также скорлупы грецкого ореха.

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

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

1. Исследование состав 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.

4. Проведение сравнительного анализа адсорбционной активности полукокса и кокса в зависимости от зольности углей.
5. Повышение степени активности сорбентов путем кислотной деминерализации полукокса из углей Зидды и Фон-Ягноба.
6. Сравнительная оценка активности сорбентов из углей и скорлупы грецкого ореха

Научная новизна работы:

1.Разработаны технические условия получения сорбентов путем термолиза из высокозольных углей месторождений Зидды и Фон-Ягноба Таджикистана. Содержание минеральных примесей в состав полукокса и кокса, полученные из углей месторождения Зидды и Фон-Ягноб дают им особая характеристика. Это обьясняется тем, что минералы имеют положительные заряженные частицы, которые притягивают отрицательные ионы. Выход сорбента из угля Зидды составляет до 65,4%, а из угля Фон-Ягноба-76,9% от массы исходного сырья.

2. Установлено, что:

- адсорбционная активность сорбентов из угля месторождения 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 йодному числу составляет 54%, а для угля Фон-Ягноб-40%. Снижение йодного числа сорбента из угля Фон-Ягноб объясняется меньшим содержанием золы в его составе.

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

- при использование сорбента из угля месторождения Зидды остаточное содержание ионы свинца составляет 12%, а при использовании сорбента из угля месторождения Фон-Ягноба - 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, как скорлупы грецкого ореха, 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 фильтрации промышленных вод горно-обогатительных предприятий.
2. Полученные сорбенты, проявляющие высокую адсорбционную активность можно использовать для извлечения солей урана из шахтных вод хранилищ отходов предприятий по обогащению урановых руд.
3. Получен 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. Основные характеристики угольных сорбентов.

4. Разработка технологии получения сорбента из скорлупы грецкого ореха.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты диссертации обсуждены на следующих конференциях.

Углехимия и экология Кузбасса: материалы III-го Всероссийского симпозиума с междунар. участ. в рамках «Кузбасского международного угольного форума – 2013»., Кемерово, 2-4 октября 2013г. С. 25. Республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». Душанбе, 2012 г., Материалы 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, 29-31 июля 2016., г.Хорог., стр 182, Республиканской научной-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана. Душанбе, 27-октября 2017г. Международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны», посвященная провозглашению 2020-2040 годов «двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования»; с: 376-379; Душанбе 24-05-2024

Опубликованные результатов диссертации. По материалам диссертационной работы опубликованны 5 научных статьей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, более

16 тезисов докладов в международных и республиканских конференций, получен 1 малый **патент** Республики Таджикистан.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке цели и задачи исследования, анализе и обобщении литературных данных по теме диссертации, планировании проведения экспериментов, анализе полученных результатов написания статей и формулировке выводов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, экспериментальной части, заключения, выводов, список использованной литературы и приложения. Изложена на 104 страницах компьютерного набора, включая 13 рисунков и 15 таблиц. Список использованной литературы включает 135 наименований.

Глава I. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ УГОЛЬНОГО СЫРЬЯ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ.

(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 новых видов топлива могут быть получены при комплексной переработке угля [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 [3]. В ближайшем будущем уголь будет продолжать доминировать в мировом энергетическом балансе в связи с истощением природных запасов нефтяных и газовых месторождений. Частично восполнение объема энергетического сырья проводится за счет внедрения новых технологий использования альтернативных и возобновляемых энергетических источников [2].

Учитывая огромные запасы угля и необходимость улучшать экологическую составляющую использования угля как энергетического сырья, на первый план выступает разработка и внедрение в практику технологии глубокой переработки угля, позволяющей получать в качестве побочных продуктов широкий набор полезных химических веществ [3-4].

Уголь представляет собой природный материал, содержащий в своей массе твердые, жидкие и газообразные углеводороды, а также соединения

азота и серы. Обычно он подразделяется на подгруппы, известные как антрацит, каменный уголь, бурый уголь и лигнит.

В направлении глубокой переработки угля отмечен интерес ученых к переводу угля в жидкое топливо, включающее следующие этапы: деминерализация, обогащение угля, превращение твердой органической массы в жидкое, гидрирование и удаление попутных веществ (H_2O, NH_3 и H_2S). Однако, себестоимость конечного продукта остается высокой и не выдерживает конкуренцию с аналогичной продукцией из нефти [5]. Исходя из необходимости сохранения климата и биоразнообразия, в настоящее время одним из требований к новым технологиям переработки угля является снижение выбросов в атмосферу углекислого газа, так называемые «Clean Coal Technology» - CCT [6-13]. В настоящее время существуют уникальные технологии переработки угля, позволяющие вырабатывать помимо энергии и широкий набор полезных и необходимых для химической промышленности продуктов, таких как нафталин [14], фенол [15], аммиак [16], карбид кальция [17], бензол, углеводороды, салициловый спирт, серу, свинец, германий и т.д.

В работе [18], 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.

Глубокая переработка угля осуществляется по следующим направлениям:

а) газификация и ожижение угля

б) коксование углей и получение на этой основе сорбентов

в) совершенствование технологии для экологически чистого сжигания угля и переработки отходов.

В работе [5] уделено особое внимание каталитическим процессам в углехимии. Уголь является важнейшим энергоносителем, а также рассматривается, как сырье получения полупродуктов для органического синтеза. Применение эффективных катализаторов и современных каталитических процессов позволит преодолеть основные недостатки, свойственные традиционным способам переработки угля.

В работе [6] предложены новые подходы к технологии переработки угля, на основе процессов пиролиза, газификация и гидрогенизация угля. Схема данной технологии представлена на рисунке 1.1.

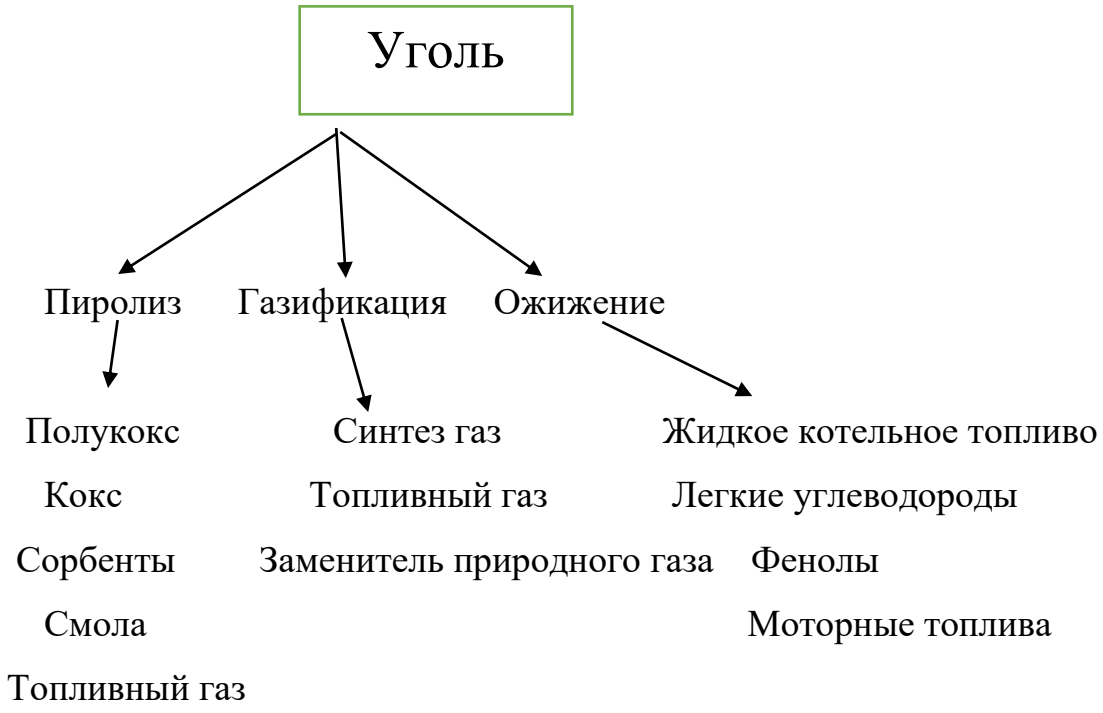

Рисунок 1.1 – Основные направления в технологии переработки угля.

К настоящему времени существуют разнообразные способы переработки угля. Одним из этих методов также является каталитическое превращение угля с использованием различных катализаторов [7].

Основные продукты, получаемые в процессе термолиза. (рисунок 1.2):

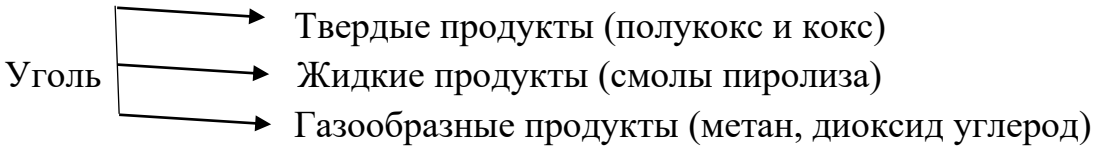

Рисунок 1.2 - Переработка угля и образующиеся продукты

Пиролиз угля проводится в различных температурных интервалах в зависимости от назначения получаемого продукта. Если температурный интервал составляет до 600^0C, то происходит полукоксование, а высокотемпературный пиролиз угля осуществляется при 1000-1500^0C.

В работе [8] отмечают, что технология переработки угля аналогична технологиям, которые применяются для переработки нефти и газа, в результате, которых получаются углеводороды. Полученное синтетическое топливо из угля с применением современной технологии и новых оборудований оценивается с топливом, который получается из нефтепродуктов и био-топлива.

В работе [9] проведено исследование по термическому деструкцию Фон-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 ожижения 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 400-450^{0}С. 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 ^{0}С, 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 Фон-Ягноб 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 физюнита в нем меньше. [11,12].

Фон-Ягнобское каменноугольное месторождение – крупнейшее в Центральной Азии. Данное месторождение отличается своей характерной особенностью, т.е. высокой зольностью [13]. Основные компоненты угля представлены в (табл.1) [14].

Таблица 1.1 - Химический состав углей Фон-Ягноба

Влага %	Зольность, %	Летучие вещества, %	Соединения серы, %	Фосфор, %	Элементарный состав, %	
					С	Н
0,2-2	3,20-39	21-41	0,17-6,84	0,05-0,237	79-87	5-7

При термолизе угля при 300-360^{0}С выделяется фенольная фракция в количестве 3,2 -18,2% фракция, содержащая пиридиновые соединения 0,7 - 9,9%. В легких жидких фракциях имеется бензол (35,30-57,70%), толуол (16,00-20,13%),ксилол(4,08-7,30%).

Месторождение угля Зидды находится в 72 км к северу от г. Душанбе. Уголь данного месторождения представляет собой блестящим, полублестящим, матовым и полуматовым разновидностям.

Таблица 1.2 – Состав углей месторождения Зидды

Месторж-дения 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] предлагаются оптимальные подходы к переработке данных углей и получения на этой основе новых продуктов и материалов.

Получение синтетических моторных топлив при переработке 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 свыше 200 индивидуальных органических соединений.

Одними из важнейших составляющих компонентов бурых углей являются гуминовые кислоты. Их высокая биологическая активность связана с присутствием в их составе биогенных элементов, из корорых гуминовые кислоты нашли широкое применение в сельском хозяйстве [18].

Наряду с технологией выделения биологически активных соединений, интенсивно развивается направление обогащение угля и выделение на этой основе из их состава редкоземельных металлов. [19,20].

Содержание органической массы в углях разная и зависит от многих факторов, сопутствующих созреванию угля. Такое различие отражается в

разнообразном составе продуктов пиролиза торфа, бурого и каменного угля [21].

Пиролиз – процесс термического разложения органической массы угля (ОМУ) путем его нагревания в анаэробных условиях, который сопровождается образованием газообразных и жидких полупродуктов, а также твердого остатка в виде кокса или полукокса. Данный процесс является самым простым способом получения жидких и газообразных продуктов из угля.

По используемому в данной технологии переработки угля температурному интервалу, различают следующие виды пиролиза: 480–600 °С - полукоксование, 600–900 °С – коксование, и выше 900 °С - высокотемпературный пиролиз. При пиролизе уголь превращается в газообразные вещества (CH_4, NH_3, CO, H_2, H_2S), смолу (смесь органических соединений типа: нафталина, фенолов, антрацена и др. гетероциклических соединений), воду и кокс или полукокс, которые остаются в виде твёрдого остатка. Термолиз угля протекает по общим закономерностям. При температурах выше 350 ^{0}С начинается разложение ОМУ. Этот процесс протекает в двух направлениях: образование твердого продукта с повышенным содержанием углерода и низким содержанием водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащенных водородом [22].

Наиболее продвинутым в смысле технологии является гидрогенизация ОМУ угля. Процесс гидрогенизация является двух стадийным. Вначале угольная масса переводится в жидкое состояние, далее для получения жидкого топлива осуществляется паро-фазная гидрогенизация, т.е. гидрокрекинг.

Жидкофазная гидрогенизация угля протекает при 300–500°С и сопровождается разрушением твердофазной структуры угля, которое

сопровождается образованием свободных радикалов вследствие разрыва углерод- углеродных химических связей. Далее образовавшиеся радикалы взаимодействуют с водородом и образуют молекулы с меньшим молекулярной массой. Процесс гидрогенизации протекает в три стадии: быстрое поглощение водорода (300-400^{0}C) с образованием воды и асфальтеновой массы; ожижение, при котором поглощение газа замедляется; диссоциация-образование бензина, газа и продуктов молекулярной конденсации.

В механизме гидрогенизации весьма важную роль играет гидрирование кислород-углеродных связей. Об этом свидетельствует прямая зависимость между удаляемым кислородом и степенью ожижения угля. Разрыв кислородных мостиков, связывающих ароматические и гидроароматические группы, и взаимодействие с водородом разорванных связей приводит к образованию продуктов в виде изолированных молекул, которые составляют основную массу гидрогенизата.

Строение и состав продуктов гидрогенизации, так же, как и поведение угля в данном процессе, определяются химическим строением исходного угля. Известно, что разложение ароматических конденсированных углеводородов протекает медленнее, чем деструктивная гидрогенизация всех остальных классов соединений. Поэтому угли высокой стадии метаморфизма, характеризующиеся более высокой степенью конденсированной и большей долей ароматических ядер в молекулах, подвергаются гидрогенизации значительно труднее, чем молодые угли. В месте с тем, благодаря общему типу молекулярного строения углей различных марок, в процессе гидрогенизации образуются продукты весьма сходные по характеру строения и включающие конденсированные ароматические структуры и гидроароматические системы с насыщенными боковыми цепями.

Авторы [23] отмечают, что свободные радикалы в процессе рекомбинации также образуют высокомолекулярные соединения. При этом водород, стабилизирующий радикалы генерируется при дегидрирования используемых водородных доноров, которые добавляются в среду как паст образователи.

Авторы работы [24] в качестве донора водорода предлагают такие конденсированные ароматические соединения, как тетралин, а также смесь крезола и тетралина.

При нагревании коксов, полученных из коксующихся углей, в инертной атмосфере до температуре приблизительно 1800^0C наблюдается процесс гомогенного графитирования без фазовых превращений по типу ориентационных процессов в полимерах скорость которого возрастает при дальнейшим повышении температуры [25]. Общая картина термического преобразования коксующихся углей до высоких температур (около 3000^0C) может быть описана четырьмя стадиями, сопряженными с соответствующими процессами: первичным разложением (350-500^0C); вторичным разложением (550-650^0C); высокотемпературной карбонизацией (1200-1500^0C) и графитированием (более 1800^0C).

Гомогенно неграфитирующиеся коксы из природных молодых каменных и бурых углей характеризуются только тремя стадиями преобразования. Антрациты и шунгит отличаются малым выходом летучих веществ и высоким содержанием углерода. Структурно-химические преобразования, связанные с процессом первичного разложения, протекали в природных условиях метаморфизма.

При 550 ^{0}C заканчивается полное разложение ОМУ и выделение смолы. Конечным продуктом является полукокс [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. Для получения технического сорбента использованы угли месторождений Таджикистана [25,26].

Полученные данные [27,28] по химическому составу угля месторождения «Зидди» показывают содержания до 8 % влаги, более 20 % золы, 44.4 % полукокса, 19% 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.

При комплексном подходе к освоению месторождений следует учитывать, как показано в работах [29-30] наличие на отдельных участках угольных месторождений повышенного содержания, имеющих высокий спрос на рынке редкоземельных металлов.

В настоящее время увеличивается интерес к лигнинам, которые являются доступным материалом. Процесс получения сорбентов из лигнина хорошо изучен. Исходный лигнин может быть получен гидролизом в циркулирующем слое.

Анализ продуктов пиролиза лигнина, полученного из древесных отходов и семян методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс спектроскопии показал идентичность их состава [31].

Разработана технология получения сорбента из древесины сосны, косточки абрикоса, грецкого и кокосового ореха, шунгита и др. и изучена их структура с применением элементного анализа и электронной микроскопии. [32].

В работе [33] иследован адсорбент поученный из гидролизного лигнина и выявлено, что он обладает высокой адсорбционной активностью и может быть рекомендован как недорогой сорбент для очистки сточных вод.

По всем характеристикам данный сорбент близок к активированным углям типа ОУ [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 углей месторождений Таджикистана, которые могут стать источником ценных продуктов для экологических нужд, существуют другие известные источники получения технических адсорбентов. Возобновляемые отходы, включающие отходы сельскохозяйственных культур, таких как скорлупа грецкого ореха, корзинки подсолнечника, косточки абрикоса и.т.д являются доступным сырьем для получения адсорбентов.

Получены адсорбенты из скорлупы грецкого ореха, урюка, арчи, шишек туи и др. Выявлено, что полученые сорбенты обладают высокой сорбционной активностью по отношшению к тяжелым металлам и урану. [35].

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 эффективность 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] отметили, что актуальным является доступность и дешевизна сорбентов из возобновляемых природных материалов, способных

поглощать загрязнителей, которые стали эффективными 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 ^{0}C в течение 1-3 часов. Далее проводят активацию водяным паром в температурном интервале от 800 до 850 ^{0}C в течение 1-5 часов.

В работе [39] сообщалось о получении сорбента из плодов кокосовых пальм и изучена их сорбционная активность по биоминерализации в отношении бактерии Bacillus sphaericus – палочковидных, грамположительных спорообразующих уробактерий. Показано, что полученные адсорбенты могут быть использованы для биоминерализации водных ресурсов.

Научные основы получения кокса и полукокса с высокими значениями реакционной способности, электросопротивления и развитой пористой структурой представлены в работах [1,39]. 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 ^{0}C) и углекислого газа при 500 – 800 $^{\circ}$C проведена в работе [2,39]. С использованием гравиметрического анализатора TEOM 1500 PMA, 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 емкостей.

В работах [3,40], показаны возможности анализа наиболее крупных угольных месторождений России и использования добываемых углей в газификационных установках для получения химических продуктов и энергии. Разработана современная технология газификации с целью получения химических соединений на основе синтез-газа. Кроме того, здесь рассмотрены возможности получения метанола, аммиака и монооксида углерода из генераторного газа. Авторами получены результаты проведения газификации угольной пыли и водоугольного топлива и показано содержание целевых компонентов в газе, свидетельствующих о возможности применения их для производства метанола, монооксида углерода, аммиака.

1.3. Основные источники получения адсорбентов

Углеродные сорбенты получают главным образом из органических веществ, растительного происхождения. Источниками углерода для получения сорбента могут быть отходы сельскохозяйственных культур, В связи с содержанием малого количества золы в полимерных материалах торф, ископаемые угли разной стадии метаморфизма (бурые, каменные угли, антрациты), торфяной полукокс, древесина различной породы, полукокс и коксы на их основе, а также другие материалы, имеющие способность вступить в качестве сорбента.

В связи с накоплением вредных веществ в окружающей среде 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 в водоисточники. Это не только влияет на глобальное загрязнение океанов, но и значительные количества нефтепродуктов могут загрязнять сточные воды.

В связи с этим важным вопросом становится создание эффективных материалов — сорбентов для очистки сточных вод от загрязнителей нефти и

нефтепродуктов. До настоящего времени разработаны более 300 видов сорбентов из различных видов сырья, отличающихся по методом получения, по характеристике и особенностям применения. Эффективным направлением для сбора нефтепродуктов из воды является разработка технологии получения сорбентов на основе использования отходов сельского хозяйства, которая экономически и технологически может быть оправдана. Проблема утилизации рисовой шелухи в регионах, где ежегодно скапливаются сотни тысяч тонн, возрастает.

В работе [41] показано, что получение сорбента на основе рисовой шелухи (РШ) является эффективным для очистки воды от нефтепродуктов. Также изучен состав и свойства данного типа сырья и показано, что содержащие в нем органические соединения как: целлюлоза и лигнин, также состоит из кремнезема, который придаёт ему особые адсорбционные свойства. По химическому составу в рисовой шелухе содержится более 35 % масс. углерода и около 20% масс. диоксида кремния, что говорит о его сорбционной активности.

С целью повышения эффективности очистки воды и свойства сорбентов использованы два подхода: повышеные активности сорбента путем модификации и получение биосорбентов с высокой адсорбционной активностью [42].

Большое разнообразие сырья 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] изучены 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. Угли с характерными свойствами мало востребованы для получения сорбента. Они включают слабоспекающиеся, 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 обработки сырья увеличивается площадь поверхности пор. Для активации применяются два способа: парогазовая и химическая. В парогазовой активации проводят термообработки при 500-1000^0 С в токе воздуха, паров воды или диоксида углерода. 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 600-800^0С 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. Активация угольных адсорбентов

Углеродные сорбенты получают из различных видов углерод содержащего сырья. К их числу относятся торф, древесина и отходы ее переработки, и ископаемые угли.

Для производственных нужд на предприятиях химической промышленности, в медицине и аграрном секторе нашли широкое применение дешевые и легкодоступные углеродные сорбенты.

Углеродные сорбенты используются в качестве носителей катализаторов, в медицине, с целью очистки крови от токсинов в процессах энтеро- и гемосорбции [46].

Для выявления факторов, влияющих на свойства адсорбентов проведено сравнительное исследование в области термической активации углей различного вида с адсорбентами , полученными из лигнина и древесины [47]. По данным проведенных исследований сделан вывод о возможности достижения удельной поверхности – до 2000–2900 $м^2/г$.

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. При извлечении металлов из угля при его глубокой переработке, а также утилизации отходов дают возможность, получить из него материалы с высокой пористостью.

Использование скорлупы грецкого ореха в качестве исходного материала для получения сорбентов широко используется в практике. Сорбент на основе скорлупы грецкого ореха является безвредным и обладает высокими прочностными характеристиками, рекомендован для использования в медицине и пищевой промышлености [49].

Данный продукт становиться эффективным в качестве сорбента, благодаря своих сорбционных характеристик. Авторы не исключают возможности того, что после высокотемпературной карбонизации

увеличивается число пор и активность на поверхности образца. По механизму сорбции сорбционные характеристики полученных образцов различаются по отношению к свинцу и кадмию.

Применение ИК- спектроскопии к исследованию исходных и деминерализованных каменных углей позволила получить информацию о поведении минеральных примесей. Такими примесями являются карбонаты силикаты и глинистые материалы входящих в состав углей, которые могут влиять на характер адсорбционной активности и пористость материалов. Показано, что при деминерализации качество сорбента значительно улучшается за счет снижения зольности в 5-8 раз [50].

Пористые углеродные материалы можно получить при пиролизе газообразных углеводородов. Процесс пиролиза в газовой фазе протекает поэтапно и с химической точки зрения является сложным и многостадийным. Например, при пиролизе метана первичными продуктами являются ацетилен, водород и атомарный углерод. Далее образуются молекулы полиароматических соединений, происходит агрегация в кластеры-ядра первичных частиц сажи, а более крупные частицы, осаждаются на поверхности других образовавшихся частиц [51].

В анаэробных условиях образуется термическая сажа с низкой пористостью. В присутсвии кислорода образуется пироуглеродный материал, обладающий высокой пористостью и развитой удельной поверхностью, так называемая, канальная сажа.

В работе [52] представлены данные о получении сорбента в виде сырья из кукурузных початков.

Полученный сорбент имеет гидрофобные свойства и хорошо адсорбирует масла с поверхности воды. Преимуществом данного сорбента является возможность использования его в качестве как корма для сельскохозяйственных животных.

Технология получения сорбента из сырья измельченного путем механохимии представлена в работе [53]. Предложенный метод получения

адсорбента снижает период окислительной обработки в 2 раза по сравнению с традиционной технологией. После карбонизации адсорбент показал наличие у него высокого процента удельной поверхности и мезопор.

В работе [54] для получения адсорбента из бурых углей применен метод измельчения на роторном дезинтеграторе. Проведенный сравнительный анализ показал, что сорбент полученный в результате механообработки обладает максимальной удельной поверхностью и большей сорбционной активностью по отношению к йоду и бензолу по сравнению с адсорбентом, полученным без механообработки.

В данной [55] работе автору удалось получить результаты проведенных исследований, которые свидетельствуют о том, что при предварительном просеивании 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 известным маркам, которые применяютсяя в промышленности, сельском хозяйстве и в экологических целях; При термообработке с повышением температуры до 800^0С 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 составляют велечину 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, полученных с помощью химической активации из древесины березы основными факторами, которые определяют удельную поверхность и выход ПУМ, являются природа модифицирующего агента и температура пиролиза. Для дополнительного раскрытия пористой структуры продукта, полученного путем химической активации, проводят водную обработку, с целью удаления водорастворимых соединений. Показано, что сорбенты с высокой удельной поверхностью являются эффективными для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

1.5. Основные типы адсорбентов, применяемые для адсорбции тяжелых металлов

В настоящее время углеродные сорбенты находят применение в различных отраслях народного хозяйства благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам в том числе: высокой адсорбционной способности и емкости при минимальном воздействии на окружающую среду, прочности и гидрофобности.

Эти показатели способствуют большему внедрению углеродных сорбентов в химическую, металлургическую, нефте- и газоперерабатывающую, медицинскую и другие отрасли промышленности и производства.

Все адсорбенты можно разбить на два основных типа: гидрофильные, хорошо смачивающиеся 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.

Для водных растворов используют гидрофобные адсорбенты — активный уголь, графит, тальк, которые адсорбируют вещества из водных растворов.

Важнейшей характеристикой твердых адсорбентов является их активная (удельная) поверхность (S_a), выражаемая в $м^2/кг$ или $м^2/г$., например, активная поверхность активированного угля составляет $1 \cdot 10^3$ $м^2/г$, для сравнения – активная поверхность силикагеля равняется 465 $м^2/г$.

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.

Очистку промышленных и бытовых сточных вод от выбросов тяжелых металлов невозможно решить без применения соответствующих технических адсорбентов.

При подборе объектов в качестве сырья для получения адсорбента следует учитывать следующие факторы. Желательно чтобы поверхность технического адсорбента обладала в определенной мере гидрофильностью, что облегчает взаимодействие ионов металла с поверхностью адсрбента.

Следует отметить, что наличие у сорбента высокой пористости и соответствующий размер пор, прочность и форма углеродного каркаса имеет значение. В случае очистки сточных вод от нефтепродуктов и газов чистота сорбента не имеет существенного значения.

Применение адсорбентов для решения задач защиты биосферы и рационального использования природных ресурсов пресной воды завоевывает все более широкое признание в промышленности.

В этом плане углеродные сорбенты повсместно заменяют менее эффективные неорганические сорбционные материалы. Ассортимент углеродных материалов с высокими адсорбционными характеристиками, включает: углеродные композиционные материалы, молекулярные сита, ионобменные смолы и волокона, фуллерены и полые нанотрубки [57].

Выделение из раствора при пропускании сточных вод через слой активированного угля солей Cu^{2+}, Zn^{2}, Cr^{6+} , а также очистка воды от лигнина и таннина из фильтратов завода сульфатной целлюлозы показано в работе Степень очистки от лигнина составляет 90% и от таннина – 75 % [58].

Работа [59] посвящена облагораживанию угля в двух основных этапах как энергетического топлива – механоактивационное измельчение и деминерализация. В данной работе исследовано, что при использовании углей в энергетике применения процессов процессов облагораживания,

открывают возможность повышении качества и энергосодержания, а также снижения энергии активации, увеличения их реакционной способности. Гранулированные сорбенты получают путем формирования тонкодисперсных частиц и их термической обработки. Форма гранул сохраняется при термообработкие, но происходят изменения самих частиц как их масса, объем и плотность. Таким образом, на основании учета внутри- и межчастицных изменений в гранулах, можно получить данные о параметрах пористой структуры формированных 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 обладают развитой микропористой структурой и высокой адсорбционной способностью. Для улучшения качества сорбента применяют различные способы, в том числе активация- термолиза при температуре 600-900 ^{0}C.

При обработке адсорбента из бурых углей при термолизе и обработкой щелочью можно добиться размера активированных частиц угля 0,5 мм, 0,5-1,0 мм и 1,0-2,0 мм [60].

Обработан исходный угольный порошок с размерам частиц 0-2 мм с гидроксидом калия при весовом соотношение КОН/уголь 1 г/г подвергали пиролизу до 800^{0}C и в течение 1 часа изотермически выдерживали. В процессе химической активации, не зависимо от класса, получены углеродные сорбенты с высокой адсорбционной активностью, которые анализированы по отношению к молекулам йода и достигли 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 температуры 250-300 ^{0}C а затем дополнительной активации с помощью окисляющих газов и водяного пара различных форм и размеров. Была изучена пористая структура полученных образцов. Установлено, что данные угли не выражают пористую структуру. Однако, скорлупы косточек 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 дает возможность использования их в качестве адсорбентов при очистке сточных (промышленных) вод.

Термическая активация Кендырлыкского сланца (при температурах 700–800 ^{0}C) 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 низкозольного угля в кипящем слое в диапазоне температур 700 – 850 ^{0}C 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. Растительные отходы, как сырье для производства адсорбентов.

В последние годы при изучении вопросов охраны природы исследователи, оценивая уровень загрязнений и определяя их источники, все чаше обращают внимание на выявление «судьбы» веществ, попавших в природную среду, на их превращение и взаимодействие.

В настоящем разделе рассмотрено получение отдельных видов адсорбентов, путем термической обработки углеродсодержащих веществ.

Среди продуктов при термолизе угля выделены жидкие смолы, содержащие преимущественно ароматические кислоты и углеводороды, органические кислоты,

фурфурол. Финальным продуктом является твердый остаток который собственно и является адсорбентом.

На практике для получения адсорбентов используют различные материалы от древесных опилок, различные виды бурых углей , полимерные материалы и растительные отходы.

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 ~1,3-1,5 г/см^3. Пиролиз сырья проводили в вертикальном стальном реакторе объемом 0,5 дм^3, помещенном в муфельную печь с регулируемым электронагревом.

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

Проведенные расчеты свидетельствуют, что микропор углеродных сорбентов на основе скорлупы грецкого ореха и косточки сливы составляет в пределах 0,31-0,35 нм. При конечной температуре карбонизации (900^{0}С) 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] представлены данные по разработке

технологии и изучению свойств новых механически прочных водостойких гранулированных адсорбентов мелкого зернения на основе глин.

Большинство из входящих в состав исходного углеродсодержащего сырья компонентов могут быть химическими реагентами, которые широко используются в фармацевтической и пищевой промышленности. На качество сорбента влияют такие факторы, как природа сырья, оптимальные условия и продолжительность процесса [73].

В последние годы, оценивая уровень загрязнений и определения их источников, все чаше обращают внимание на утилизацию веществ, попадавшие на природу, 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 своем составе углерод. Исследователи предлагают такие отходы сельскохозяйственных культур как: – скорлупы орехов [28-74], плодовых косточек [67-75], лузги зерновых культур [76]. Получение сорбента путем пиролиза из скорлупы кедрового ореха, также является перспективным сырьем [72-77]. Разработка технологии получения дешевых сорбентов из возобновляемых природных материалов является актуальной. В последние годы сорбенты на основе растительных отходов превосходят своими хорошими сорбционными характеристиками, а также экологической безопасностью их получения, что дает возможность на их выбор для экологических целей. Модификация различными методами исходного сырья позволяет получать сорбенты с высокими адсорбционными характеристиками. Сорбенты имеющие тонкие поры применяются для примесей с небольшими размерами молекул. В качестве примера могут служить сорбенты из скорлупы кедрового ореха. [79]. Для комплексных примесей и белков используют сорбенты, имеющие макро-размеры в пищевой промышленности.

В работе [80] отмечена, что для улучшения удельной поверхности сорбента можно использовать способ модификации различными методами. Определенные модификаторы позволяют увеличивать площадь поверхности и долю макро- и мезапор в структуре материала. В качестве отходом производства пищевого кедрового масла является его скорлупа, которая подвергалась обработке для получения сорбента. [81].

Первая стадия обработки скорлупы составляет обезжиривание. Для этого использована спиртобензольная смесь. Органические модификаторы, как полианилин, являются приемлемы для модификации ряда сорбентов, которые далее исследуют их физико-химических характеристики для получения качественного сорбента. Методика синтеза полианилина была использована на поверхности выбранных для исследований сорбентов (силикагель, Al2O3, TiO2), исследованы основные сорбционные характеристики полученных модифицированных материалов с помощью ИК-Фурье спектроскопии, оптической микроскопии, методом окситермографии, определена адсорбционная активность по йоду.

В работе [82] представлено, что сорбенты на основе кокосового ореха отличаются по объемам пор и специфическими характеристиками. Обнаружен максимум объёма пор в области R=0.2-0.5 нм, что обуславливает их высокую эффективность для разделения газов, в частности, очистки CH_4 от примесей He, CO_2, H_2O.

Кедровая скорлупа, содержащаяся в каркасе 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, который повторяется в качестве сырья при получении микропористых сорбентов и 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 ^{0}C 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 представлены результаты использования лигнина в качестве сырья для получения микропористых сорбентов [83-86], а также других растительных отходов [87].

Наиболее актуальным является использование материлов древесно-растительных отходов.

В работе [88] при получении сорбента из древесного угля проведено предварительное удаление лигнина, что приводит к улучшению адсорбционных свойств.

При активации посредством карбонизации успешно применено математическое моделирование [89].

Показано, что природные полимеры- полисахариды могут быть использованы для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Получены новые адсорбенты на основе арабиногалактана древесины лиственницы сибирской, которые не уступают по своим характеристикам традиционным сорбентам [90- 92].

Адсорбент, полученный пиролизом или карбонизацией, активируют обработкой паром [93].

Формирование пористости материала может быть проведена также посредством обработки химическими агентами. Этот метод описан в работе [94].

Технология совмещения процессов пиролиза древесины и последующей активации древесного угля посредством направленного потока парогазовых активаторов пиролиза представлена в работе [95]. Модификация данного метода приведена в работе [96] с помощью дополнительной обработки электрическим током.

Известен способ пиролиза обработки свежесрубленой и высушенной древесины газообразным энергоносителем [97].

Активированный уголь марки А, сорбционная активность, которого по йоду составляет 60% при зольности не более 7% получают из смеси березового древесного угля и активированного угля марки Б [98].

Как показано в работе [99] из окисленных углей и технических лигнинов полученные адсорбенты обладают высокой величиной удельной поверхности. Адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом.

Как следует из данных работ [100] обработка опилок, коры и различных лигнинов сульфатом железа в определенных условиях открывает возможность получать адсорбенты с разноплановыми свойствами.

В работах [101-102] представлен метод синтеза ферромагнитных адсорбентов, полученных при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа(III), который способствует формированию пористости и увеличению активности продукта.

Наряду с активными углями для извлечения загрязнителей из сточных вод и других растворов начинают применятся новые синтетические адсорбенты- пористые полимерные материалы (полисорбы). По химическому составу эти сополимеры стирола и дивинилбензола, пористая структура которых достигается введением при их синтезе инертного растворителя, удаляемого по окончании процесса полимеризации.

Адсорбционные свойства полисорбов изучены на примере извлечения из водных растворов бензола и его производных, алифатических спиртов, красителей, пестицидов и инсектицидов[103].

В работе [104] изучены адсорбционные свойства полукокса термоконтактного коксования бурого угля. Исследовано влияние температуры обработки полукокса на его адсорбционные свойства по отношению к окиси азота и состав продуктов реакции и десорбции при нагреве полукокса после адсорбции NO, а также влияние температуры, при которой проводилась адсорбция. При температурах 20-200^{0}C полукокс может рассматриваться как активный адсорбент для поглощения окиси азота.

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 обработки угля, с привлечением дополнительной стадии обогащения, которая является важным для повышения качества конечного продукта.

Из литературных данных следует, что применительно к углям месторождений Таджикистана, особенно высокозольных 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 придают 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 газификации 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 себе загрязнителей сточных вод. В исследуемой пробе угля содержание 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 выборы отходов уранового производства, которые являются потенциальными загрязнителями 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 термообработке указанных отходов разлагаются летучие вещества их состава и выделяются смолы и другие фракции, что приводят кюувеличение 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^{o}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 3.1.

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 подвергалось кипячению в дистиллированной воде в течение 15 мин. Отмытая таким образом от минеральных примесей проба помещалась в чашки Петри и выдерживалась в сушильном шкафе при

температуре 110^0 С в течение суток до достижения постоянной массы. Далее проба подвергаласть термолизу в лабораторном реакторе до температуры 800°С.

2.4. Лабораторная установка для термолиза 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 нагревании до 800°С 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 термолиза органического сырья.

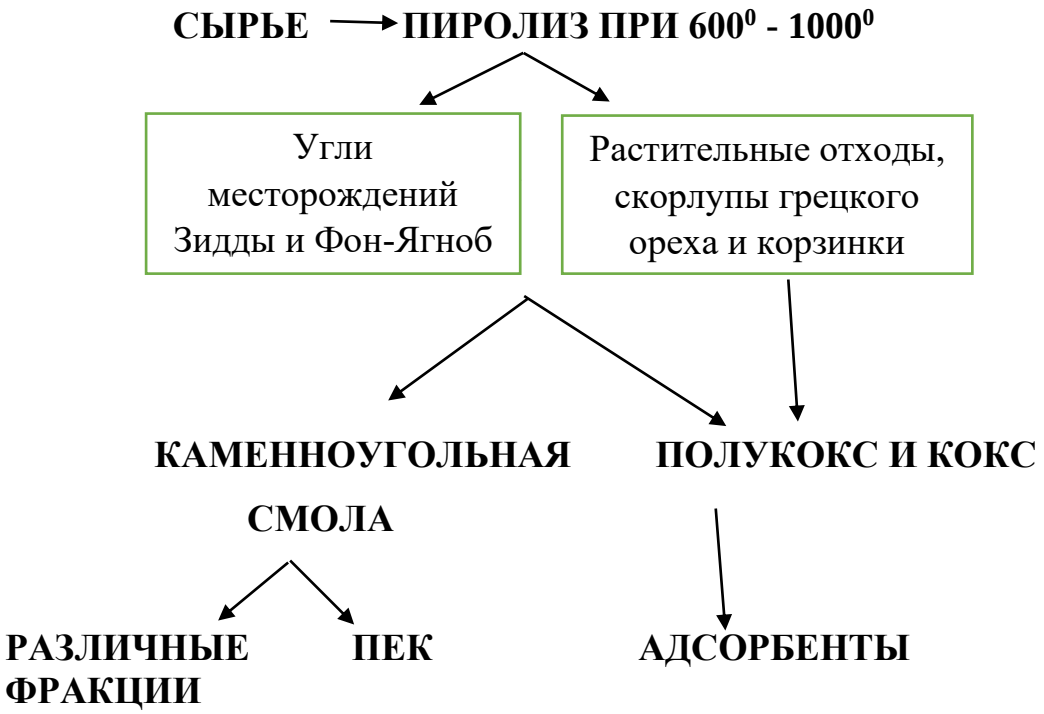

Рисунок 2.2 - Термическая переработка угля в лабораторных условиях

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

Известно, что углеродные сорбенты проявляют высокую избирательность при поглощении ионов из растворов сложного солевого состава, которая может определятся как самой структурой угля, так и прочностью связи поглощаемых ионов с адсорбентами.

2.5. Получение 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 реакторе, 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 окончанию 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 650^0C.

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 120^0C 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 30мин. 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 обработке полукоксом. По разности объемов раствора тиосульфата натрия, ушедшего на титрование контрольного и испытываемого раствора, подвергнутого обработке полукоксом, 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 120^0С 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 содержании 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 ^{0}C, 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 PbI_2 взвешивали и сравнивали с весом осадка контрольного образца. По разности в массе осадков определяли количество адсорбированной полукоксом соли свинца.

Полукокс из скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника получены путем термолиза измельченной массы растительных отходов при температуре 650 ^{0}C 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 адсорбента с размером частиц 0.25 мм помещают в сорбционную колонку, через которую пропускают 10мл/мин шахтной воды, содержащей соли урана в количестве 44-51 мг/л.

Угольный адсорбент, содержащий на поверхности соли урана, выдерживается в муфельной печи при температуре 200-350^{0}C до 4 час.

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 100-150^0 C в вакууме. Выход продукта составляет 90-95%.

2.6.4. Деминерализация полукокса с использованием HNO_3

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 HNO_3. Образовавшуюся суспензию перемешивали на магнитной мешалке с обратным холодильником при температуре T=80°C течение 1 часа. По завершению процесса перемешивания реакционную массу многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при T=110°C 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 HNO_3 зольность снижается с 21% до 15%, а при использовании 35% -ного раствора HNO_3 зольность достигает 10%. Аналогичные показатели для полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб с начальной зольностью 9%, снижаются до 7% при 20%-ном растворе HNO_3) и 3% при 35%-ном растворе HNO_3 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 обший 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 термолизе включают десорбцию органических компонентов и термическую деструкцию высокомолекулярных соединений типа гуминовых кислот.

В любых вариантах термической обработки угля одновременно получаются твёрдые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, который зависит от элементного состава исходного угля [107-108].

На коксохимических предприятиях основными продуктами термической переработки углей являются кокс и полукокс, которые в большей или меньшей мере проявляют адсорбционные свойства.

Жидкие фракции при переработке являются источником ценных органических реагентов [109].

Нами проведен анаэробный термолиз углей двух месторождений. находящихся на севере Таджикистана и получены данные о содержании летучих компонентов. Процесс термолиза проведен в пределах температур от комнатной до 650^0C.

При нагревании до 120^0C выделяются физически связанная влага, адсорбируемые углем газы- диоксид углерода, метан, компоненты воздуха.

Термическое разложение угля начинается при температуре выше 200^0C. При использовании нисходящего холодильника удается собрать ряд фракций представляющей собой жидкие компоненты. Общий выход жидких продуктов составляют около 18%.

При анаэробном термолизе 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 250-330^{0}C отмечено выделение легких горючих газов, с примесями сероорганических соединений. Образование этих веществ связано с расщеплением химических связей высокомолекулярных соединений по концевым группам. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля еще не происходит.

При температурах выше 350^{0}C начинается разложение ОМУ с образованием продуктов, имеющих повышенное содержание углерода и низким содержанием водорода [110].

При температуре свыше 650^{0}C термолиз органической массы угля завершается образованием смолистых веществ. В остатке находится твёрдое вещество полукокс [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 пластов 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% фтористоводородной 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 600^0 до 850^0С без доступа кислорода. Данная работа направлена на получение технических сорбентов и изучению их адсорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам, а именно солей урана и ионов 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, которая в дальнейшем используется в качестве сорбента.

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

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

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

В результате термообработки углей Фон-Ягноба получена смесь полукокса 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 полукокс, смешанных с минеральными веществами состава золы. Условия получения указанных продуктов термообработки угля отличаются температурным режимом.

Для получения полукокса термообработка угля осуществляется при температурах до 600^0C, а для получения кокса - до 850^0C. 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 650^0C. При нагревании до 120^0C выделяются физически связанная влага, адсорбированные углем газы. Термическое разложение органической массы угля начинается при

температуре выше 200^0C. 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 250-325^0C 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 350^0C 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 компонентов 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.

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 (С=0.1моль/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 (С=0.1моль/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 полукокс был получен.

Степень измельчения угольного порошка контролировалась посредством использования сит различных размеров.

Оказалось, что полукокс, полученный из исходного порошка угля с размеров частиц угля до 0,063мм, обладает наивысшей адсорбционной емкостью, 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 таблице 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 в 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.

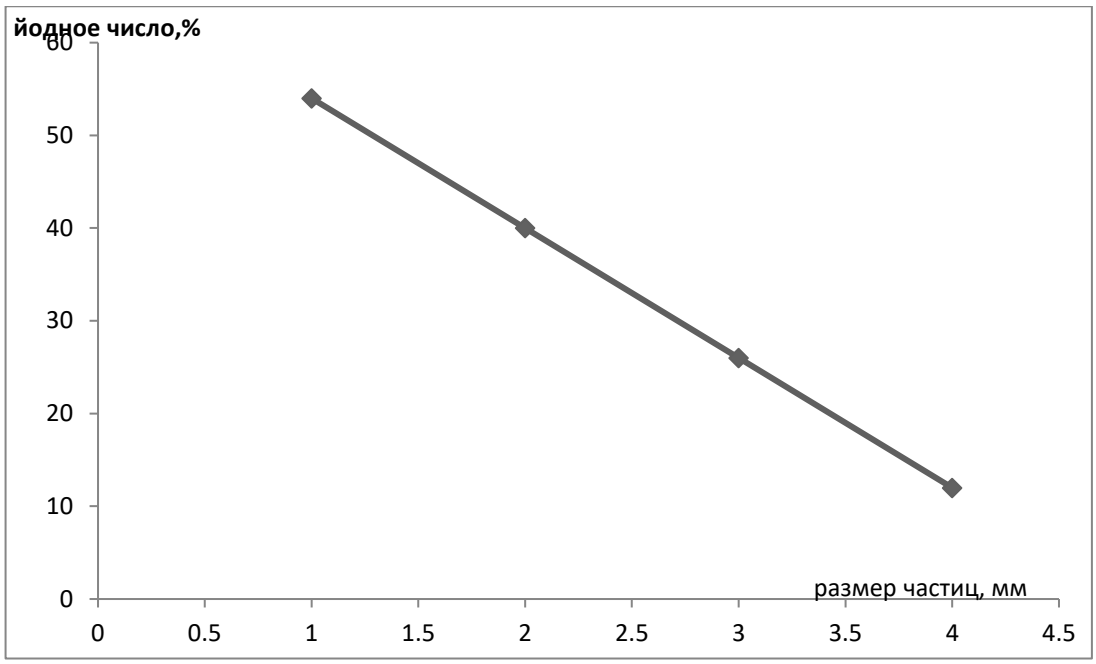

Рисунок 3.2 - Зависимость йодного числа от размера частиц порошка полукокса из уголя месторождения Зидды.

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 табл. 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 йолистого числа для данного угля меньше, чем для угля Зидды.

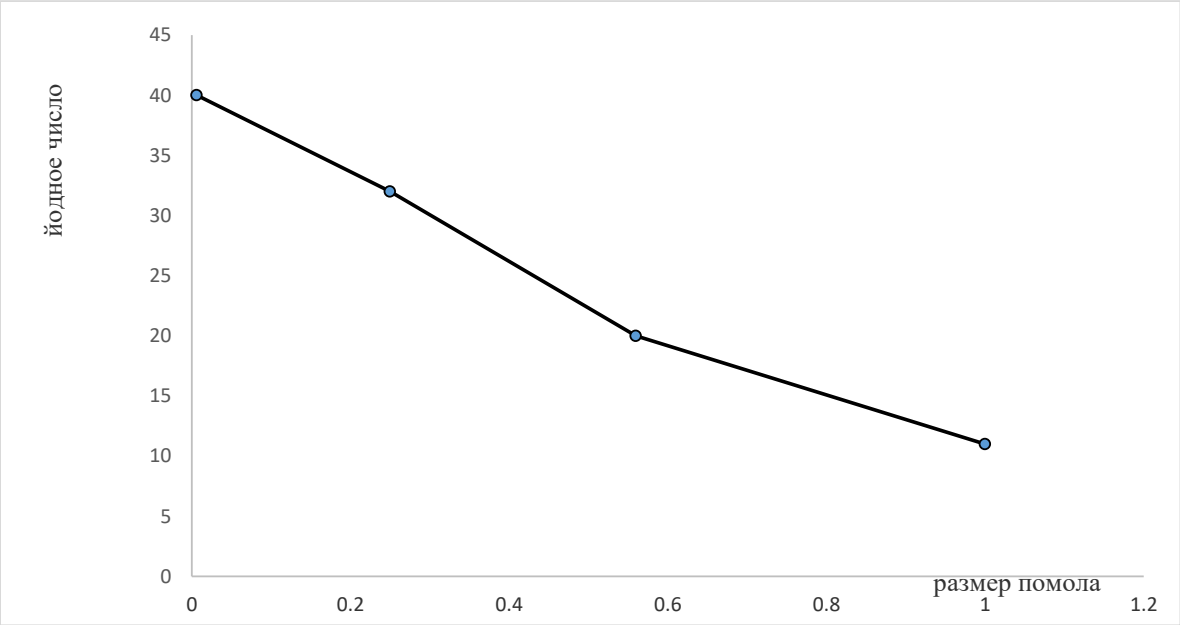

Рисунок 3.3 - Зависимость йодного числа от размера частиц сорбента полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб.

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 новых адсорбентов необходимо принимать во внимание, помимо активности этих продуктов доступность, исходных материалов и экологическую безопасность производств.

В этом плане разработка новых сорбенты на основе растительных отходов, является довольно привлекательной.

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 огромного количества 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 явилась возможность получения наугольных адсорбентов на основе технических органических отходов для очистки от водных растворов ионов тяжелых металлов. Имеются примеры получения адсорбентов активных по

отношению к ионам урана из косточек урюка – отходов консервного производства.

Таким исходным 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 данной работе, приведены результаты термического разложения листьев чинары, скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника, с целью выявления их газоносности т.е. способности выделять в процессе термического разложения определенное количество горючего газа, а также использования органических отходов для получения помимо горючего газа и других материалов.

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 в летний период, термолиз угля и других углеводородных источников путем использований электропечей может быть одним из вариантов утилизации избытка электроэнергии для генерации горючего газа, дефицит которого ощущается постоянно.

Целью проведенного исследования явилось определение относительного содержания основных жидких и газообразных выделяющихся компонентов при разложении растительных отходов. Проведен так же анализ твердого остатка на предмет их адсорбционных свойств.

Эксперименты проведены в анаэробных условиях при температуре 650-700^{0}С.

Взятый для сравнения уголь месторождения «Зидди» выделяет в процессе термолиза незначительное количество воды, тогда как газоносность его сравнима с растительными органическими отходами. Это связано с тем, что в процессе генезиса уголь теряет основное количество присутствующей в нем воды. Во всех случаях в продуктах разложения наблюдается выделение значительного количество воды.

Практически мы наблюдаем процесс обратный процессу фотосинтеза, когда из воды и углекислого газа образуются сахара и клетчатка.

Таким образом, ясно, что получать горючий газ из органических отходов в определенных условиях может быть целесообразным.

Интересным в практическом плане является конечный продукт термолиза – полукокс. Во многом его применение в производстве обусловлено высокими адсорбционными свойствами.

Так, полученный из древесины полукокс, после активации используется в медицине для различных целей под названием «активированный уголь».

Следующий этап наших исследований включал испытания угольных адсорбентов, полученных из органических отходов и их способность удерживать на своей поверхности ионы тяжелых металлов.

В качестве исследуемого объекта взят водный раствор ацетат свинца. Эксперимент показал, что полукокс, полученный из скорлупы грецкого ореха, обладает способностью поглощать на своей поверхности свыше 20% находящихся в растворе ионов свинца. 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 650^{0}С.

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 данной работе, приведены результаты термического разложения скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника, с целью выявления их газоносности т.е. потенциального количества горючего газа, который может быть получен 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 табицы 3.5 следует, что скорлупа грецкого ореха выделяет в процессе термолиза количество воды, превышающей более чем двукратно 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 термолизе 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-		0,85		42.5	85/425
0.5	0.25	0.2/1ч	0,74		37.5	75/375
0.75			0,63	0,06825	30	60/300
1			0,51		25	50/250
0.25	0.25-		0,7		35	70/350
0.5	0.56	0.2/1ч	0,58		30	60/300
0.75			0,42		20	40/200
1			0,3	0,05	15	30/150
0.25	0.56-		0,4		20	40/200
0.5	1.0	0.2/1ч	0,36		15	30/150
0.75			0,33		15	30/150
1			0,3	0,03475	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 3.4-3.6.

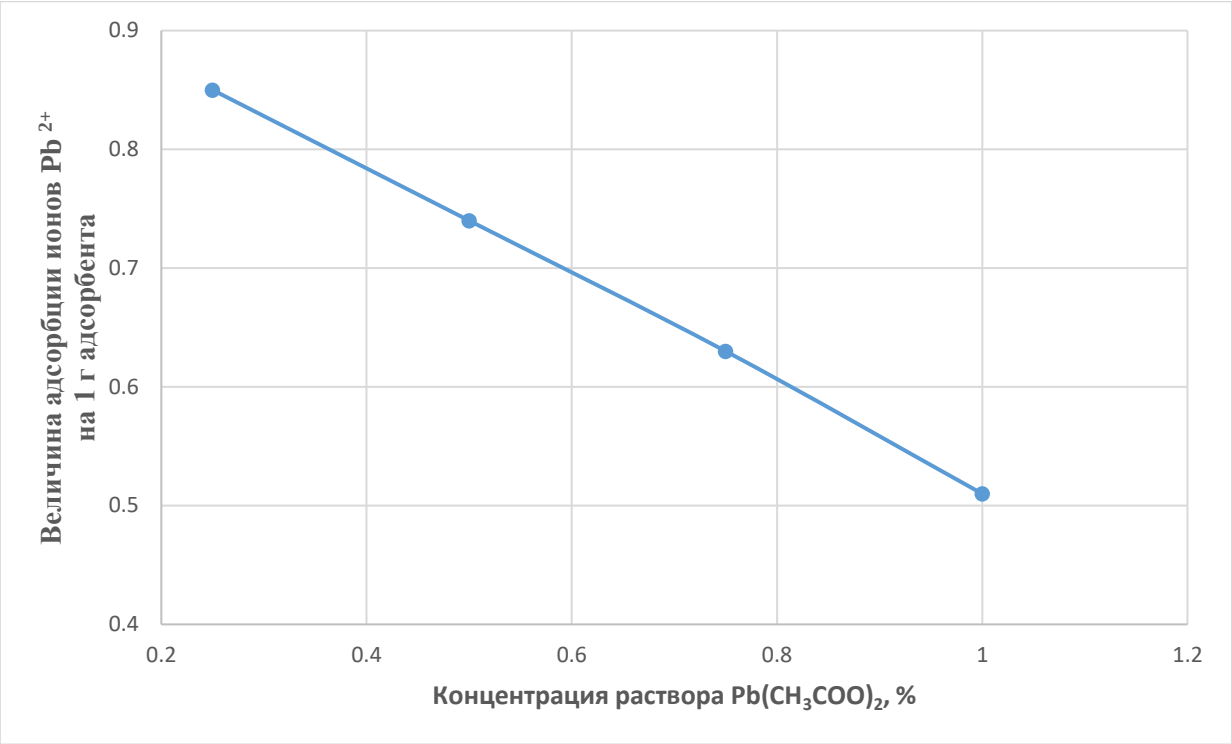

Рисунок 3.4 - Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.063-0.25 мм.

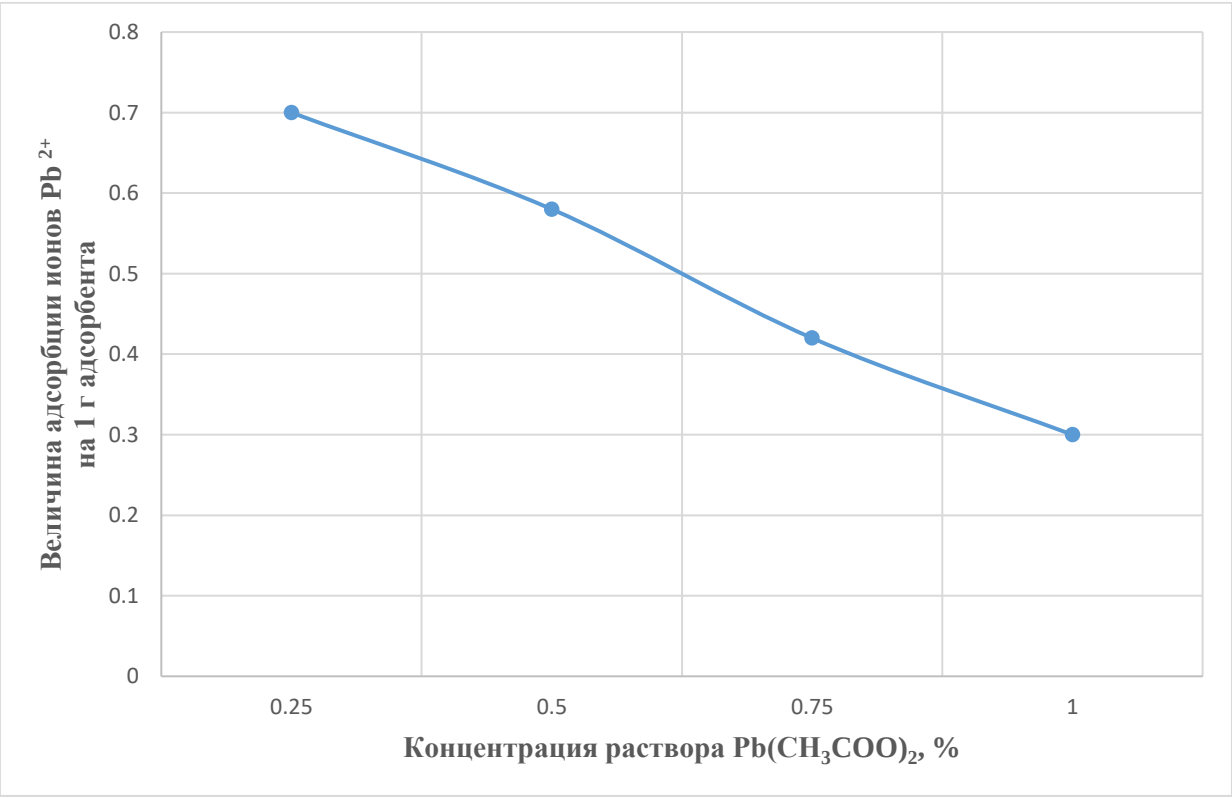

Рисунок 3.5 - Зависимость количества адсорбированной соли свинца от

концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.25-0.56 мм. .

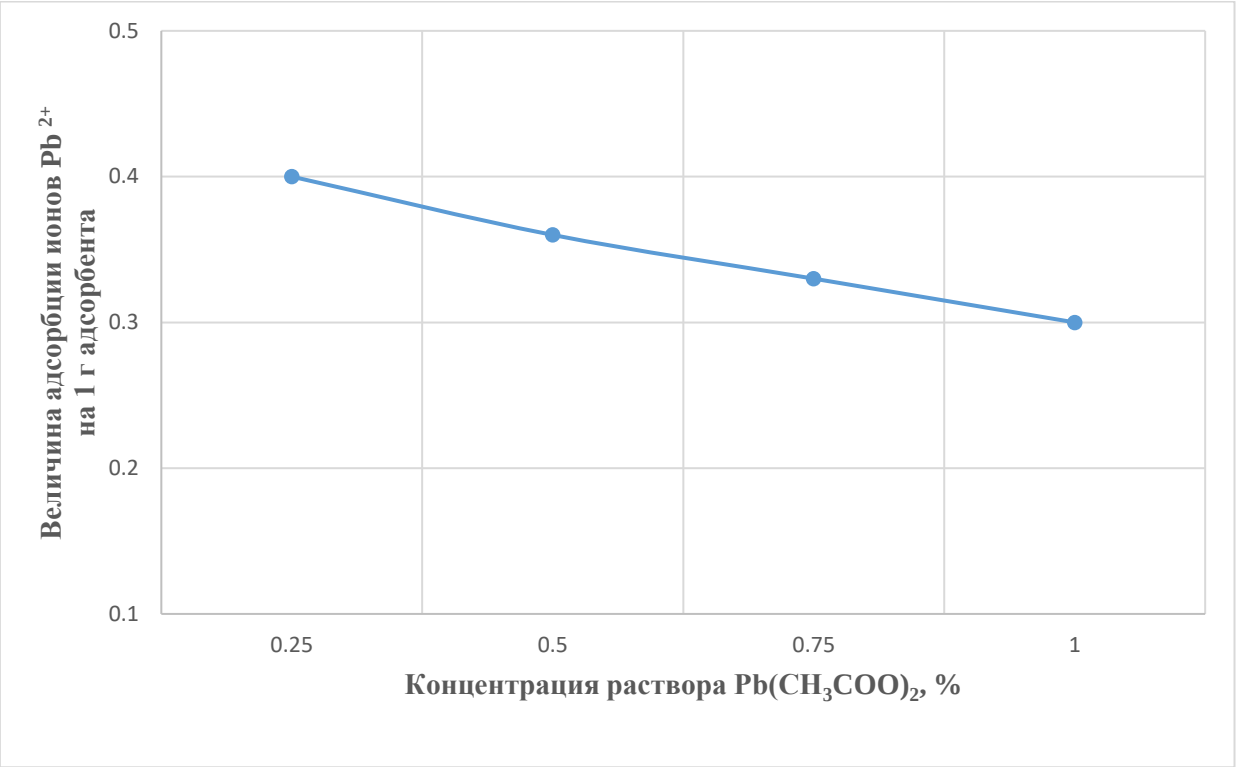

Рисунок 3.6 – Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.56-1.0 мм. .

Зависимости, приведённые в рисунках 3.4 - 3.6. 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, 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 активности по отношению к тяжелым металлам.

Из данных по химическому составу углей месторождений «Зидды» и «Фон Ягноб» [115-116] следует, что в углях, указанных месторождений, имеется высокое количество минеральных веществ, образующих ионогенный слой, способный взаимодействовать с различными ионами в растворе.

Тяжелые металлы являются одним из наиболее опасных в биологическом отношении компонентов 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, составляющие 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 полукокс, с зольностью, превышающей 20%. Для выяснения роли минеральной составляющей полукокса к адсорбции тяжелых металлов проведен сравнительный анализ активности полукокса, полученного в аналогичных условиях из угля месторождения Фон-Ягноб.

Сопоставляя данные по зольности и адсорбционной ёмкости данных типов полукокса можно отметить наличие корреляции между параметрами зольности и адсорбционной ёмкости. Проведено сравнительное исследование по адсорбционной ёмкости полукокса и кокса, полученных из исследуемых проб углей Фон-Ягноб и Зидды (табл. 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 $Pb(CH_3COO)_2$, %
Полукокс угля Фон-Ягноб	До 1	0.007	3.5	0.5
Кокс угля Фон-Ягноб		0.009	4.5	
Полукокс 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 термолиза угля с 650^{o} С до 850^{o}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 перешли проблемы, связанные с утилизацией данных отходов.

Известно, что шахтные воды урановых разработок содержат от 10 до 80мг/л урана. Предлагаемый нами подход к решению данной экологической проблемы включает использование активированных углей, проявивших 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, такими 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 урюка, 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 утилизовано.

Следует отметить, что температурный режим, происходящий при отжиге угля, влияет на адсорбционную емкость сорбента. Найдено, что 400^0C является оптимальной температурой соответствующей максимальному выходу солей урана из шахтных вод.

Проведенные испытания показали, что образец сорбента из угля месторождения «Фон-Ягноба» по сравнению с аналогичным образцом, полученным из угля месторождения «Зидды» обладает лучшей сорбционной активностью по отношению к солям урана.

На совместную с Агентством по ядерной и радиационной безопасности при Президиуме Национальной академии наук Таджикистана разработку адсорбента, обладающего высокой адсорбционной активностью по отношению к солям урана, получен патент.

Для получения общей и более полной картины механизма активности 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
Весь 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 сырье – 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 произведена при его обработке раствором азотной кислоты.

Наличие адсорбционных свойств у продуктов пиролиза угля месторождений Зидды и Фон-Ягноба свидетельствуют данные по определению «Йодного числа», представленные в табл. 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 A)	17	14	до 1

Примечание: Пиролиз пробы угля проведен при температуре 610^0C

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 700^0C. Для каждой серии экспериментов подготовлены три одинаковых навески полукокса. Первая навеска являлась контрольным образцом сравнения, а две другие обрабатывались 20% и 35% растворами HNO_3. Образовавшуюся суспензию перемешивали при небольшом нагревании на магнитной мешалке с обратным холодильником в течение 1 часа. По завершению реакционную массу многократно промывали водой до нейтральной реакции. Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при T=110°C до получения 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

Полукокс месторождения	Зольность контрольного образца (%)	Зольность полукокса 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 табл. 3.10, обработка полукокса приводит к заметному уменьшению содержания минеральных веществ в исследуемом образце, двукратного для полукокса, полученного из угля месторождения Зидды и трехкратного для полукокса из угля Фон-Ягноб.

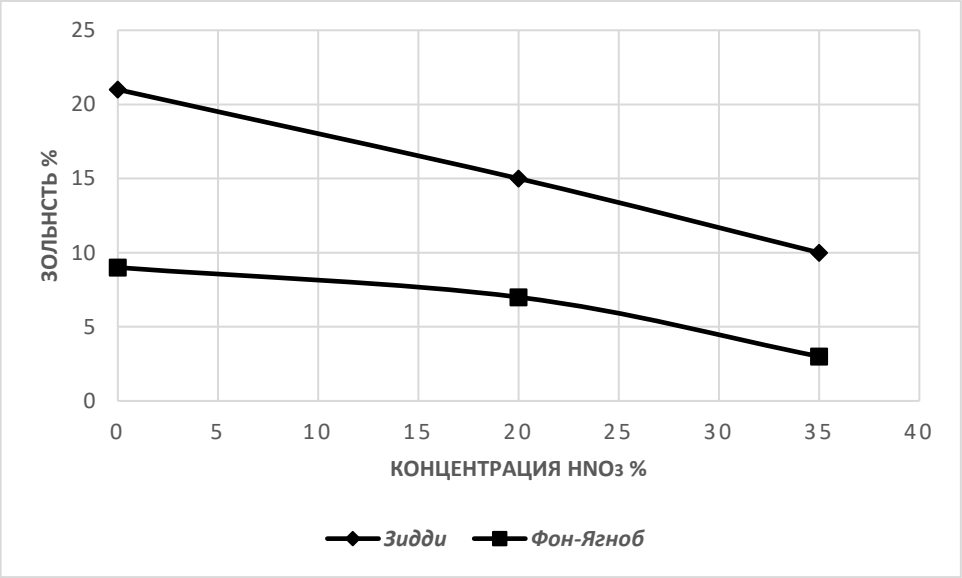

Рисунок 3.7 – Зависимость остаточной зольности полукокса от концентрации азотной кислоты (коэффициент корреляции R=0.67 и 0.64 соот.)

Графическое представление зависимости содержания золы от концентрации азотной кислоты показывает линейную функцию. Численное значение коэффициента корреляции представлено соответствующим рисункам 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 300^0С 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 обеззоленный 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 кратному увеличению адсорбционной активности полукокса.

Данные по адсорбционной активности полукокса представлены в табл. 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.

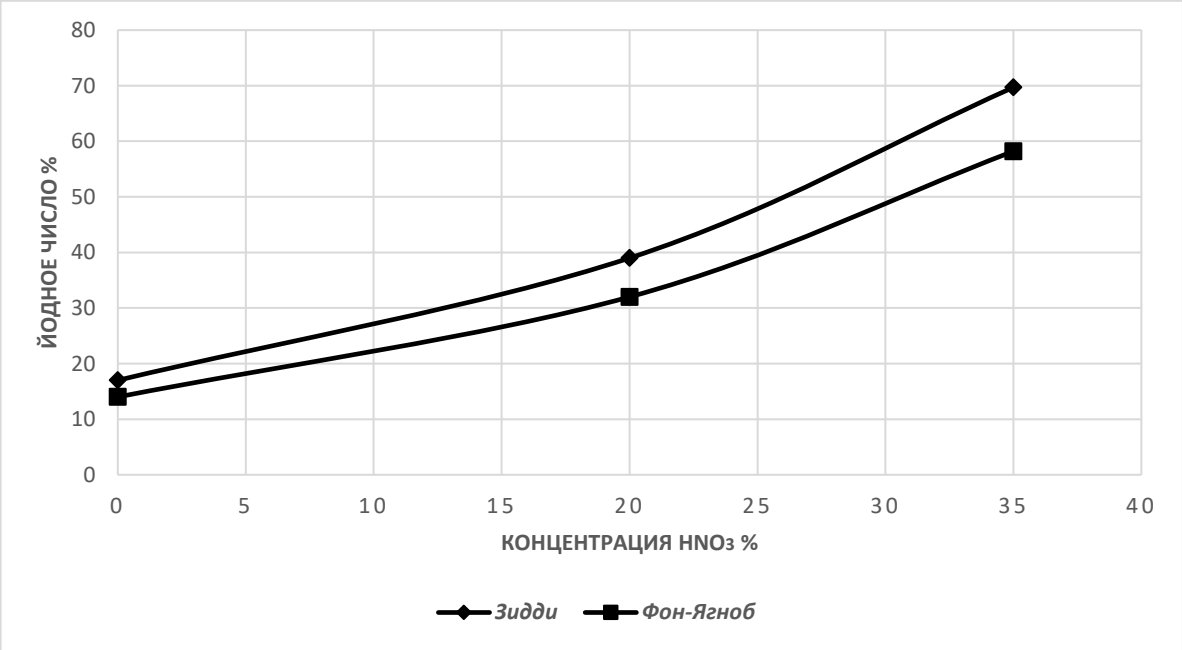

Рисунок 3.8 - Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой (коэффициент корреляции R=0.66 и 0.65 соответственно).

Следовательно с повышением концентрации обрабатываемой кислоты, активность сорбентов возрастает по отношению к йоду.

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 проводился.

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 деминерализация 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 провдения испытаний использованы пробы подземных и шахтных вод хвостхраналищ 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 (25^0C), среда пробы воды pH= 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 эталоном 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 скорлупой для сорбции урана из шахтных вод, используют измельченный до 0.25 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 табл. 3.12.

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

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O/K_2O	Прочие
57.04	25.45	3.85	0.55	1.45	2.48	8.34

Предлагаемый способ переаботки шахтных вод урановых рудников позволяет использовать доступный природный уголь для выделения ценного продукта U_3O_8 и тем самым предотвращает загрязнения водного бассейна данной местности радионуклидами.

Принципиальная технологическая схема предложенного способа очистки шахтных вод представлена на рисунке 3.9.

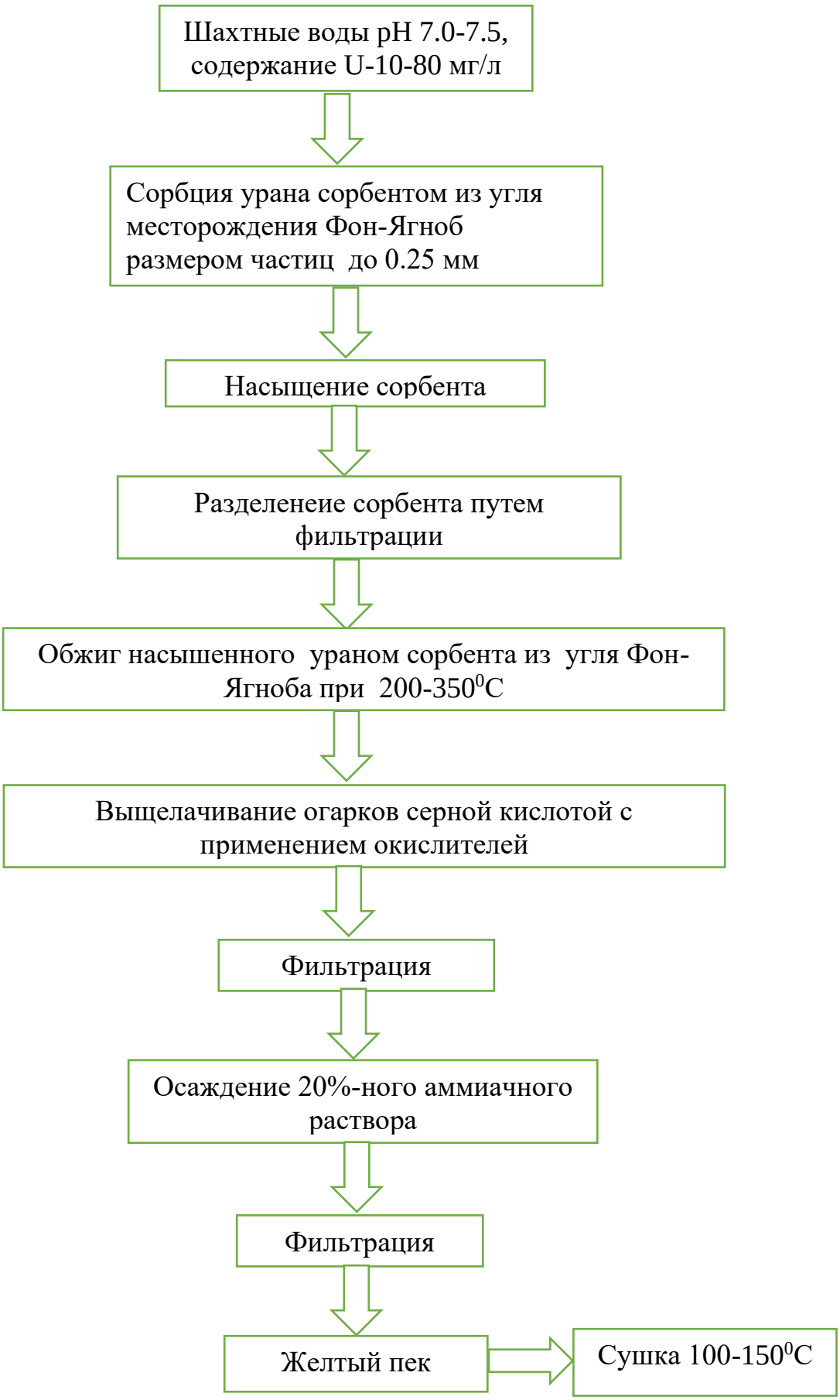

Рисунок 3.9 - Технологическая схема очистки шахтных вод сорбентом из угля Фон-Ягноб.

Заключение по данным главы 3:

Методом термолиза 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 адсорбционная активность имеют сорбенты, полученные из углей месторождения Зидды, что объясняется 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 термолизом высокозольных углей месторождений Зидды и Фон-Ягноб Таджикистана. Вещественный состав сорбентов состоит из полукокса и кокса в сочетание 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. 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.
3. 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 йодному числу составляет 54, а для угля Фон-Ягноб – 40. Снижение йодного числа сорбента из угля Фон-Ягноб объясняется меньшем содержанием минералов в его составе.
4. Проведены исследования адсорбционной активности полученных сорбентов по отношению к ионам свинца. Установлено, что при использование 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.
5. 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%.

6. Разработаны технологические условия для кислотной деминерализации и активации полукокса, полученного термолизом 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.
7. 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. Угольная промышленность Таджикистана: сырьевая база, состояние и развития перспективы. / Охунов.Р.В. Абдурахимов.Б.А // Душанбе: «Недра» - 2011. - С 153.
2. Сарыглар Ч.А. Основные направления переработки угля. / Сарыглар Ч.А, Чысыма Р.Б. // Фундаментальные исследования. - 2018. -№ 11(часть 1). - С.121-127.
3. Пинчук В.А. Использование водоугольного топлива и продуктов его переработки в энергетике и металлургии / Пинчук В.А., Губинский М.В., Потапов Б.Б. // -С. 2008.
4. Уилсон К. Л. Уголь – мост в будущее / Уилсон К. Л; Пер. с англ. А. В. Ивановой. – М.: Недра, 1985. – 262 с.: ил.; 22см.
5. Коробецкий, И. А. Уголь – химическое сырье XXI века / И. А. Коробецкий // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2007. – № 3. – С. 32.
6. Рахманкулов, Д. Л. Исторические аспекты гидрогенизации горючих ископаемых в первой половине XX века / Д. Л. Рахманкулов, А. О. Журкин, С. В. Николаева, Р. Р. Хабибуллин // История науки и техники –2007. – № 9, спец. вып. № 2. – С. 44-50.
7. Force conference on Clean Coal Technologies, 2009. www.iea-coal.org.uk.
8. Материалы 2-ой Международной конференции Фрайбург, Германия, 2007. www.iec.tu- freiburg.de/conference/conf07/pdf/4.1pdf.
9. Clean Coal Technology Demonstration Program: Project Status. Report № DOE/FE- 0221. U.S. Department of Energy. June 1991, February 1991, March 1990, February 1989
10. Зродников А. В. Производство моторных топлив из бурых углей методом гидрогенизации с применением ядерных технологий / Поплавский В. М.,

Сидоров Г. И., Чебесков А. Н., Лепендин Е. В.: Материалы междун. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2003. – С. 2.

11. Поплавский В. М. Использование атомной энергии и в производстве синтетического моторного топлива из угля и тяжелых нефтяных остатков / Поплавский В. М., Сидоров Г. И., Декусар В. М., Кричко А. А., Малолетнев А. С., Заманов В. В., Косушкин В. Г.: Мат. междун. форума «Высокие технологии XXI века».– М., 2005.– С. 17.
12. Зродников А. В. Новая технология производства моторных топлив из угля с применением атомной энергии. / Зродников А. В., Поплавский В. М., Сидоров Г. И., Чебесков А. Н., Декусар В. М., Шубин Н. Е., Головин Г. С., Кричко А. А., Малолетнев А. С.: Мат. седьмого междун. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2006. – С. 20.
13. Кричко А. Новая концепция глубокой переработки углеводородного сырья / Кричко А. А., Озеренко А. А // Мат. междун. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2005. – С. 9.
14. Раков А. В. Экспериментальное исследование возможности переработки тяжелой смолы пиролиза с получением нафталиновой фракции / А. В. Раков, Д. А. Бурмистров, М. М. Фарахов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин //Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №. 7. С.304-309.
15. Семенова С. А. Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы / С. А. Семенова, О. М. Гаврилюк, Ю. Ф. Патраков // Вестник КузГТУ. – 2010. – №5. – С. 135-139.
16. Белов А. В. Перспективы химической переработки газа подземной газификации угля с получением синтетического жидкого топлива / А. В. Белов, А. Ю. Зоря, Е. В. Крейнин // Газохимия. – 2009. – №5 (9).– С.18-20.
17. Пайзуллаханов М.С. Особенности синтеза карбида кальция на солнечной печи / М.С. Пайзуллаханов, Ш.А. Файзиев // Письма в ЖТФ. – 2006. – Том 32, вып. 5. – С. 52-55.
18. 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.

19. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей. / Кузнецов Б.Н. // Соровский образовательный журнал. - №6. -1996. - С. 50-57.

20. Ремезов А. В. Новые технологии переработки угля. / Ремезов А. В, Жаров А. И. Геотехнология. С. 1-2.

21. Калечиц И.В. Химические вещества из угля. Под. ред. Фальбе Ю.М. М:. Химия. -1984. - С. 616.

22. 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 «Углехимия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбаского международного форума-2013», 2-4 октября 2013г. С. 24.

23. Кричко А. А. Состояние и перспективы производства жидкого топлива из угля / А. А. Кричко // – М.: ЦНИЭИ уголь. – 1981. – 38 с.

24. Probstein R. F., Hicks R. F. Synthetic fuels–New York: McGrow-Hill, 1982.– С. 490

25. 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.

26. Румянцева З.А. Горючие ископаемые и их химическая переаботка / Румянцева З.А. Липучин Н.А.- С. 158

27. 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.

28. 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.
29. 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.
30. Караваев Н.М. Пути промышленного использования ископаемых углей Зеравшанской долины и их технико-экономическая оценка / Караваев Н.М,. Румянцева З.А., Певзнер З.И., Фейгин, С.А. Бондарь В.П.// –Душанбе: Тип. Изд. АН Тадж. ССР, -1963. - С. 158.
31. Мухина Т. Н.. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и [др.]; – М.: Химия, 1987. – 238с.: ил.
32. Харлампович Г. Д. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: Уч-к для вузов / Под ред. Г. Н. Макарова и - М.: Химия, 1968. – С. 496.
33. Исобаев М.Д. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля / Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдиалиев 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.

37. Твердов А. А. Перспективные направления использования углей / Твердов А. А., Жура А. В., Никишичев С. Б.// Глобус. № 2. (05) май 2009. - С. 16-19.
38. 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
39. Ефремов С.А. Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газовоздушных смесей / Ефремов С.А., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В. // Журнал Труды Кольского научного центра РАН. -2015. - С. 527-531.
40. 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.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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.

46. 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.
47. Страхов В.М. Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса для электротермических производств / Страхов В.М. – М; Кокс и Химия, Металлургиздат № 9 Год: 2008. - С. 44-49.
48. 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
49. 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.
50. 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.
51. Зыков И.Ю. Текстурные характеристики углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма. / Зыков И.Ю. Звеков А.А, Дудникова

Ю.Н и [др]. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2019. -№ 4. - С. 64-69.

52. 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.
53. Ведягин А.А. Влияние термической обработки антрацита горловского бассейна на его адсорбционные характеристики / Ведягин А.А., Мишаков И.В. // Химия Твердого Топлива Изд. Российская академия наук (Москва), - №1. 2016. -С. 36.
54. Суровикин В.Ф. Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодиссперсных 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.LI. №5. –С 159-165.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. 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.

59. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Кузнецов // Соровский образовательный журнал, -№ 12. -1999. - С. 29-34.
60. 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.
61. 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.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. 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.

67. 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.
68.. Беляев Е.Ю / Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья, 2000. -№2. - С. 5–15.
69. 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.
70. 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).
71. Пирузян А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / Пирузян А.В., Боковикова Т.Н., НайденовЮ.В. // Российская Академия Естествознания, Научный журнал "Фундаментальные исследования", - №10, -2008 (www.rae.ru).
72. Веденяпина М.Д. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле / Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Лапидус А.Л. // Журнал: Химия твердого топлива, -№ 2. -2017, -С. 51-57.
73. 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.
74. 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.
75. Цикарев Д. А. Кокс и химия, -№ 9 (2004) -С. 42.
76. 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.

77. 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.
78. 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.
79. Laine J. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium./ Laine J., Calafat A. // Carbon, -1991. -vol. 29. -№ 7. -p. 949- 953.
80. Патент РФ №2111923. Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов. 1998, бюлл. №15.
81. 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.
82. 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.
83. 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. -p. 287-302.
84. 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.

85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Монография. – Нсб.: Институт катализа, 1995. – С.518.
90. 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.
91. Касьянов Г.И. Производство активного угляиз 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.
92. Пат. 2259874 РФ. B01J20/24, C02F1/28. 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; Опубл. 10.09.2005.

93. Пат. 2154603 РФ. C01B31/08, C01B31/10. Способ получения активного угля / Т.Н. Поборончук, В.С. Петров, Л.П. Рубчевская (Россия). –№99102933/12; Заявлено 15.02.1999; Опубл.20.08.2000.
94. Савельева Ю.Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха / Ю.Р. Савельева, А.Н. Кряжов, М.С. Богомолов, В.Л. Ивасенко, В.Т. Новиков // Химия растительного сырья. – 2003. - №4. - С. 61-64.
95. 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.
96. 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.
97. Плаченов Т.Г., Получение углеродных сорбентов из гидролизного лигнина с использованием отходов производства / Т.Г. Плаченов, Е.И. Ахмина, Г.И. Бойкова и др. Химия в интересах устойчивого развития, -1994. - № 2-3, С. 559-580.
98. Пат. России №2391290. Способ получения активного угля Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. // 2009.
99. Пат. России № 2393111. Способ получения микропористого углеродного материала из лигноцеллюлозного сырья. // 2009. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н.
100. Пат. России № 2435641. Способ получения сорбента. Ееприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чунарев Е.Н., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н 2010.
101. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение/ Х. Кинле, Э. Бадер. Л.: «Химия», 1984. – С.216.
102. Патраков Ю.Ф. Состояние и перспективы процессов глубокоцй переработки углей / Патраков Ю.Ф.: // Химия в интересах устойчивого развития.-13. 2005. – С. 581-585.
103. 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.

104. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях/ Беляев Е.Ю. //Химия растительного сырья. 2000. №2. -С.5–15

105. Kumar M. Gupta R.C. // Energy Sources. -1998. -V. 20. - №7. - P. 575-589.

106. Самойлова Н.А. 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. Процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. С. 176-177.

107. Юрьев Ю.Л., Ничков Н.А. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. -1991. -№8.- С. 10.

108. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: - 1984. С. 512.

109. 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.

110. Пат. 2039078 РФ. Петров В.С. Опубл. 09.07.95. БИ №43.

111. Щекотова И.А., Ивахнюк Г.К. // ЖПХ -1996. 69, - №6. - С. 1050-1052.

112. Пат. 2042704 Россия. Лебедев Е.А., Сенников Л.К., Лисов В.И. Опубл. 27.08.95. БИ №24.

113. Rodriguez-Mirasd J., Cordero T. // Carbon 94, Granada, 3-8, July, 1994: Extend. Abstr. and Programne. Cranada, 1994. P. 444-445.

114. 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.

115. Dobele G. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry / Dobele G., Bogdanovich N., Dizhbite T. // Pergamon Oxford. -1994. -Vol. 3.- P. 1848-1852.

116. 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.

117. Козлов А.П. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающий 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.
118. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. - Рос. хим. журнал им Д.И. Менделеева. - 2004. - т. 19. -№ 3. - С 116.
119. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. М.: Недра, 1975. С. 405.
120. Сторобинец А.С. –Угли Средней Азии и пути их использования. Ташкент: ФАН, -1968.- С. 158.
121. В.Г. Липовича. Химия и переработка угля./ Под ред. В.Г. Липовича. –М.: Химия,1988. 36с.
122. Исобаев М.Д. «Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля». Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдиалиев 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.
123. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. /Майстренко В.Н., Хамитов Р.З. М.: Химия. -1996. -С. 105.
124. 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
125. Пачаджанов Д.Н. Геохимия красноцветных меловых отложений Таджикской депрессии. Изд. «Наука». -1981.- С. 243.
126. Исобаев М.Д. Комплексный подход к использованию и переработке угля. Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Пулатов Э.Х., Халиков Б.Д., Турдиалиев М.З., Сохибов Н.Б., Юнусов М. –Тезисы докл. Межд. конф. Душанбе. - 2013, - С.112.

127. 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.
128. 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.
129. 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.
130. 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.
131. 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.
132. Липовича В.Г. Химия и переработка угля. Под ред. В.Г.Липовича. –М.: Химия,- 1988. С. 36.
133. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500^{0}С / К.Б. Оффан, В.С. Петров, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 61-64.
134. Пат. РФ. RU 2172209. Способ получения сорбента. // Савватеева Л.Ю, Каменев А.В, Каменев в.Ф.
135. Ю.Я.Валиев. Угли Таджикистана как комплексное энергетическое сырье / Ю.Я.Валиев. // Горный журнал. -2009. -№8. – С. 37.

ПРИЛОЖНИЕ

Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1044
(51)МПК C22B60/02; C02F1/28

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901331
(22) 05.07.2019
(46) Бюл.155, 2019
(71) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (TJ).
(72 Бобоёров М.Д. (TJ); Баротов Б.Б. (TJ); Мирсаидов У. (TJ); Хамидов Ф.А. (TJ); Давлатназарова М.Д. (TJ); Муминов С.В. (TJ); Исобоев М.Д. (TJ).
(73) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ШАХТНЫХ ВОД**

1. (56) Юнусов М.М., Бакулина Г.И., Беляев А.И., Низматова Д.Т. Информационная записка: Извлечение урана из природных урансодержащих вод озера Сасык-Куль – г. Чкаловска, Фонды ГП «Востокредмет». 2001.

2. Юнусов М.М., Разыков З.А., Бакулина Г.И., Беляев А.И. Извлечения урана из вод сложного солевого состава озера «Сасык-Куль». // 2 Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности», сб. докл., Алматы, Казахстан, 2002 г., с. 91-94.

3. Патент на изобретение RU 2 625 150 C1: Способ извлечения урана из разбавленных растворов и природных вод / Зеленин Виктор Иванович (RU), Садуакасова Айгуль Талгатовна (KZ), Самойлов Валерий Иванович (KZ), Куленова Наталья Анатольевна (KZ), Зяпаева Татьяна Антоновна (RU)/ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (РФ), 2016.

4. Мирсаидов И.У., Назаров Х.М., Рахматов Н.Н., Саломов Ф.Дж., Назаров Ш.Б.. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах//Доклады Академии наук РТ, 2013 г., том 56, №9, с 725-729.

5. Хакимов Н., Мирсаидов И.У., Бабошина О.В., Назаров Х.М., Баротов Б.Б. Способ извлечения урана из шахтных вод./ Малый патент на изобретение№109 TJ, 2007.

(57) Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу выделения урана из шахтных вод Таджикистана.

Цель изобретения – разработка способа извлечения урана из шахтной воды, обеспечивающего повышение извлечения урана в сорбенте, создание безотходного производства, улучшение экологической среды и расширение сырьевой базы уранового производства.

Сущность изобретение заключается в том, что необходимое количество термообработанного угля месторождения «Фон-Ягноба» (3-5 граммов) измельчают до 0,25 мм и помешают в сорбционную колонку. После этого в колонку добавляют шахтную воду и выдерживают на 4 часа. Далее через сорбционные колонки постоянно пропускают определённый объем (V= 10 мл/мин), шахтной воды содержащий уран до 44-51 мг/л. После протекания процесса сорбции, который контролируется содержанием урана в жидкости до 3,9-6,3 мг/л, шахтная вода переводится в другие ёмкости, а насыщенная урановым раствором термообработанный уголь обжигается до полного выгорания при температуре 200-350°С в печах. 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 - 150°С в вакууме. Выход продукта 90-95 %. Содержание основного вещества 90-95 %.

«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.