

На правах рукописи



МИНГБОВ Шерозджон Абдуворисович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ
ТАДЖИКСКОЙ ДЕПРЕССИИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2020

Работа выполнена в лаборатории «Органического синтеза» Института химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана

Научный руководитель: **Исобаев Музафар Джумаевич** - доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: - **Рахимова Мирзоевна** - доктор химических наук, профессор кафедры «Физической и коллоидной химии» Таджикского национального университета.

Асрори Муродиён - кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО».

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, кафедра «Технология химического производства»

Защита состоится: **«11» января 2021 г. в 9:00** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им В.И. Никитина НАНТ: www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Исобаев Музафар Джумаевич
д.х.н., профессор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В Таджикистане основными источниками энергии являются гидроэнергетика и уголь. Гидроэнергетика вырабатывает до 5% от своих потенциальных возможностей. Что касается угля, то в Таджикистане имеются угли от высокосортных углей месторождения «Назар-Айлок» до высокозольных и бурых углей северных регионов. Учитывая то, что углехимия позволяет получать до 300 наименований химической товарной продукции, каждый из которых является затребованным и ценным сырьем для промышленности, целесообразно развивать технологию глубокой переработки угля и таким образом, способствовать развитию промышленного производства в целом. Известно так же, что в период существования СССР, коксохимия покрывала до 40% потребности промышленности в химических реактивах. В связи с вышесказанным, глубокая переработка угля имеет колоссальный эффект в смысле, сохранения экологии и экономической составляющей в виде ценных химических продуктов и создания дополнительных рабочих мест.

Цель диссертационной работы. Состоит в проведении исследований в направлении выяснения химической природы угля и определении направлений глубокой переработки угля месторождений Таджикистана, создании технологических основ для получения конечных продуктов с высокой добавленной стоимостью и выработке рекомендаций по практическому использованию новых материалов в промышленности и других отраслях народного хозяйства.

В соответствии с целью диссертационной работы поставлены следующие **задачи**:

- ❖ Разработка основных подходов к технологии переработки угля, одним из которых является термическая обработка.
- ❖ Путём анализа количественного содержания выделяющихся продуктов, представляющих собой газообразные, смолянистые вещества и твёрдый остаток определить пути переработки этих фракций.
- ❖ Отработка условий создания экологически чистой технологии переработки высокотоксичных смолянистых веществ, образующихся при термическом разложении угля до конечного товарного продукта «Угольного пека» и оценка возможности использования данного продукта в качестве связующего при производстве угольных электродов.
- ❖ Проведение аналитических работ по выявлению наличия месторождений Таджикистана с высоким содержанием гуминовых кислот (ГК), выявление их биологической активности и возможности применения в сельскохозяйственном производстве.

Работа выполнена в рамках, проводимых научно-исследовательских работ в лаборатории органического синтеза Института химии имени В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана по теме: «Разработка научных основ технологии глубокой переработки углей Таджикской депрессии и синтез полезных органических продуктов» (№ ГР 0116ТJ 00547).

Методы исследования и использованная аппаратура. Применительно к проблематике диссертации использован набор ректификационных, экстракционных и химических методов исследований, а также современные методики сбора и обработки исходной научной информации. В качестве объектов исследования использовались угли месторождений «Зидди», «Фон-Ягноб», «Шураб» и «Шишкат» Республики Таджикистан.

Научная новизна работы. В диссертационной работе впервые:

➤ Разработана технология получения органических субстанций из высокозольных углей и даны кинетические характеристики данного процесса при интервале температуры 300-1000 °С;

➤ Для данного технологического режима выявлены оптимальные условия получения коксового газа (КГ), что соответствует температурному интервалу 500-700 °С, при котором выделяется около 70% КГ от общего объёма;

➤ Отработаны условия утилизации «фенольной воды», образующейся при газификации угля по технологии «Синтез-газ». Показана возможность получения по данной технологии угольного пека, смеси производных фенола и др. продукции.

➤ Представлена технологическая схема выделения солей гуминовых кислот из бурого угля месторождения «Шураб» и «Шишкат». Выявлена их активность по отношению к сельскохозяйственным культурам, а также росту и развитию молодняка кур-несушек;

Практическая значимость работы:

•Найдено, что данные по конверсии угля в газовое топливо составляют свыше 30%, что позволяет рекомендовать его в качестве альтернативного источника топлива для предприятий.

•Разработанная комплексная технология утилизации «фенольной воды», содержащей токсичные органические вещества, позволяет значительно повысить экологическую безопасность работы установок по газификации угля. Данная технология может быть успешно внедрена на ТАЛКО и Восточной ТЭЦ.

•Технология получения каменноугольного пека из смолянистых отходов процесса газификации и термолиза угля, используемого в качестве связующего при создании угольных электродов, рекомендована для внедрения на ТАЛКО.

•Результаты испытаний солей ГК в качестве регулятора роста и развития домашней птицы внедрены в научно-производственном предприятии «Голден-микс» района Рудаки.

•Результаты испытаний солей ГК в качестве регулятора роста и развития озимой пшеницы могут быть внедрены в сельском хозяйстве. Получены акты о внедрении данных научных разработок

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты исследований по технологии глубокой переработки угля с получением таких конечных продуктов, как КГ, каменноугольный пек, кокс, ГК и битумы.
- Оптимальный технологический режим получения КГ из бурого угля месторождения «Шураб», соответствующий температурному интервалу 500-1000 °С.
- Технологическая схема утилизации токсичных отходов процесса газификации угля, образующихся в некоторых предприятиях страны.
- Рекомендации по практическому использованию солей ГК, выделенных из бурого угля месторождения «Шураб».

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлены и обсуждены на III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Углекислотная и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного угольного форума - 2013»; Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углекислотная и экология Кузбасса» 2014 г; Научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённой 10-летию научно-исследовательского Института ТНУ (Душанбе, 2014 г.); Международной научно-практической конференции, посвящённой 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, 2015 г.); 13-Нумановских чтениях «Достижения химической науки за 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе 2016 г.); 24-ой научно-

практической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов (Дубна 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвященной «Дню химика» и 70-летию д.х.н., проф., академика АН РТ Ганиева И.Н. (Душанбе, 2018 г.); V-республиканской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров» (Андижан, 2018 г.); Республиканской науч.-практ. конференции «Адаптация живых организмов к изменяющимся условиям окружающей среды» (Душанбе, 2019 г.); 15 Нумановских чтениях «Академик И.У.Нуманов и развитие химической науки в Таджикистане» (Душанбе, 2019); Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию ТГМУ им. Абуали ибни Сино и «Годам развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021)» (Душанбе, 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины» (Андижан, 2020 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и 14 тезисов в материалах научных конференций.

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объемом 95 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, результатам исследований и их обсуждению, экспериментальной части, выводов. Иллюстрирована 14 рисунками, 19 таблицами. Список использованной литературы включает 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТЕРМОЛИЗА УГЛЯ.

Использование высокозольных углей в качестве горючего топлива при зольности выше 40% экономически не целесообразно. В этих условиях получение коксового газа (КГ) является альтернативным направлением как энергетическое сырье и может найти применение на предприятиях, испытывающих острую потребность в этом виде топлива.

1.1 Термическое разложение углей таджикской депрессии

Из имеющихся данных по химическому составу углей различных месторождений Таджикистана следует, что наибольшее количество органических примесей содержат угли месторождения «Зидди» вследствие чего они выбраны в качестве объекта исследований. Основные продукты термолиза угля месторождения «Зидди» в процентах от исходной массы представлены в табл.1. Для проведения высокотемпературных кинетических исследований создана установка включающая: реакционную камеру, с внешним нагревом соединенную с ниспадающим водяным холодильником. Сбор жидких фракций производился в приемник. Количество выделившегося газа определялось по количеству вытесненной им воды из газометра. Все выделяющиеся газы проявляют хорошую горючесть. Продолжительность десорбции газов зависит от содержания вещества в каждой фракции.

Таблица 1 - Состав угля по основным компонентам процентном соотношении

Влага	Смолистые вещества	Летучие кислоты	Летучие основания	Сопутствующие газы	Полукок	Зола
8	2,6	3,5	1,5	19	44,4	21

Минимальное время, для завершения накопления отдельной фракции составляло 25 мин, а максимальное соответствовало 50 мин. Из навески угля в 50 грамм получены следующие данные по составляющим уголь компонентам 4.0 г (8 %) воды; 1.3 г (2.6 %) смолянистых веществ; 12 г (13000 мл) (24 %) газа; 32.7 г (65,4 %) полукокса, 21 % золы.

Появление первых газообразных продуктов, соответствующих, по-видимому, процессу десорбции отмечено при 160°C. В этот период наблюдается выделение незначительного количества паров воды. Данные по количеству выделенного газа при различной температуре реактора и продолжительность выделения газа приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Объем выделившегося газа и временной интервал забора фракций газа

Температура реактора °С	Объем выделившегося газа		Время выделения газа мин
	мл	%	
225	200	1.53	25
285 ^{а)}	60	0.46	25
365	2158	16.54	35
395	2760	2.16	50
450	2616	20.06	45
510	2611	20.02	35
560	1640	12.58	30
610	995	7.63	25

а) При температуре выше 285 °С одновременно с выделением газа наблюдается десорбция воды

Из графического представления зависимости выхода КГ от температуры (рис. 1), следует, что при интервале температур 400-500 °С происходит образование основной массы КГ. Указанная зависимость проходит через максимум, соответствующий температуре 400 °С.

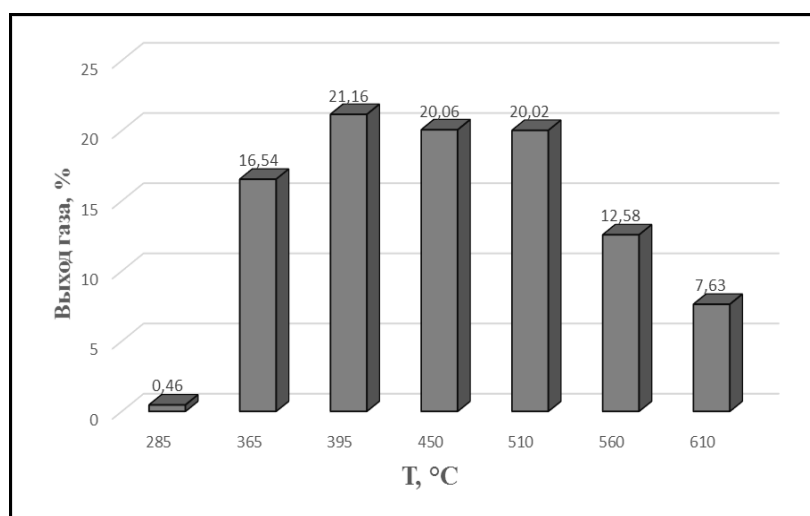


Рисунок 1 - Диаграмма распределения летучих веществ по каждой фракции в процентах от общего содержания

Так как выделение летучих веществ определяется в нашем случае температурным режимом, целесообразно было, проследить кинетику данного процесса для каждого температурного интервала. В пределах измерений кинетическая зависимость может быть описана уравнением первого порядка для необратимых процессов. Исходя из зависимости выхода газообразного вещества от времени, удалось получить константы скорости и некоторые энергетические параметры процесса. (табл. 3).

Исходя из полученных данных по фракционированию сопутствующих газов, следует полагать, что в целом в исследуемых углях присутствует не менее семи газовых фракций.

Таблица 3 - Кинетические параметры образования коксового газа

№ фракции	K	lnK	-ΔG# (КДж/моль)
1	0,78x10 ⁻⁵	-11,76	48.67
2	0,38 x 10 ⁻⁵	-12,48	57.88
3	0,16 x 10 ⁻⁴	-11,04	58.55
4	0,29 x 10 ⁻⁴	-10,45	58.02
5	0,30 x 10 ⁻⁴	-10,42	62.62
6	0,36 x 10 ⁻⁴	-10,23	66.58
7	0,40 x 10 ⁻⁴	-10,13	70.13

. Для выяснения общей картины по газовому фракционному составу применён метод газовой хроматографии с использованием прибора «Shimadzu GC-2010 plus» с детектором по захвату электронов и капиллярной колонкой диаметром d = 0.2 мм длиной 30 м (табл.4). Для выяснения зависимости выхода КГ из углей различного типа проведен сравнительный анализ термолиза углей месторождения «Зидди» и бурых углей месторождения «Шураб» которые содержат определенное количество гуминовых кислот (ГК).

Таблица 4 - Данные газожидкостной хроматографии

Пик	Время, сек	Область	Высота	Массовая доля, %
1	1,268	126672	22559	6,305
2	1,446	120046	29902	5,975
3	1,612	343940	90121	17,120
4	15,506	40783	20420	2,030
5	16,298	16854	6120	0,839
6	17,453	48006	11556	2,390
7	18,425	170041	4589	0,848
8	20,817	690934	236123	34,392
9	22,115	524784	190739	26,121
10	22,769	79958	32560	3,980
Общее количество		2009018	644689	100,00

1.2 Температурный режим и фракционный состав коксового газа, генерируемого из бурого угля месторождения «Шураб»

Сопоставление данных, представленных в табл.1 и табл.2 свидетельствует, что фактор ГК следует учитывать при создании технологии получения КГ и оптимизации параметров данного процесса. Так как угли имеют в своем составе различные кластеры органических соединений, которые могут быть источником КГ, на примере углей месторождения «Шураб» проведен анализ на содержание гуминовых кислот и битумных веществ.

Таблица 5 - Показатели качества угля Шурабского месторождения

Зольность	Гуминовые кислоты	Битумные вещества	Смола	Вода	Твёрдый остаток	Коксовый газ
%						нм ³ /т
6.0	7.0	1.36	0.05	4.15	63.2	32.2
						325

В дополнение к этому проводили анализ на содержание пирогенетической влаги и зольности, так как эти показатели способны влиять на скорость образования коксового газа. Пирогенетическая вода отражает способность молекул отщеплять воду, а зола может выступать в качестве катализатора разложения органических молекул (табл. 5).

Так как содержание ГК и БВ, входящих в состав угля Шурабского месторождения в сумме не превышает 7% (табл.5), можно полагать, что основными источниками, способными генерировать коксовый газ, являются высокомолекулярные смолянистые вещества, представляющие основной углеводородный кластер ОМУ.

Для получения общей картины накопления КГ в процессе термообработки угля весь исследуемый температурный интервал разделен на участки с температурным шагом 100 °С.

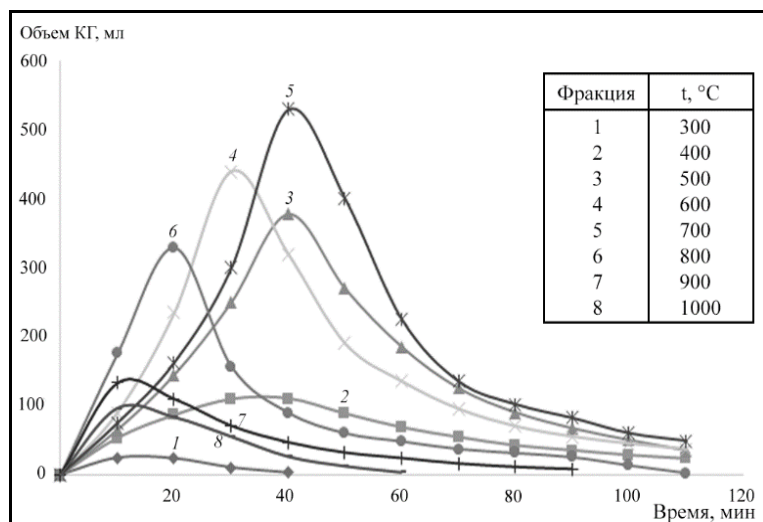


Рисунок 2 - Объем выделившегося коксового газа для каждой из восьми фракций в зависимости от продолжительности процесса.

При каждой заданной температуре образцы выдерживали до тех пор, пока не завершится выделение КГ. Затем последовательно повышали температуру и повторяли опыт. В результате выделено восемь фракций.

График зависимости выхода образовавшегося КГ каждой из восьми фракций во временной шкале представлен на рис. 2, из которого, видно, что максимальный выход КГ достигается в каждой фракции за временной отрезок (не более 50 мин), который определяется температурой термолиза.

Полное завершение выделения КГ в каждой из восьми фракций находится в пределах 100 мин. Как следует из рис. 3, минимальное значение достижения

точки максимума выхода КГ отмечалось в начальный период термолиза в интервале температур выше 300 °С и в завершающей стадии термолиза при температуре реактора выше 800 °С.

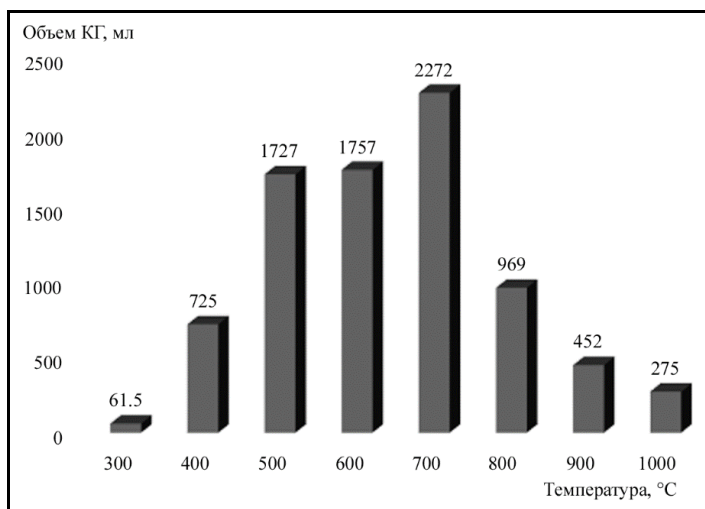


Рисунок 3 - Диаграмма, отражающая суммарный объем в каждой из 8 фракций выделившегося коксового газа в температурном интервале

По-видимому, основной процесс, сопровождающий термолиз угля в низкотемпературном интервале, связан с конкурирующими процессами генерации и рекомбинации радикалов, образованных при термическом распаде ОМУ, и отщеплением от полимерной матрицы водородных атомов, легких алкильных групп, карбоксильных групп, а также дегидратацией.

В высокотемпературной области более вероятен процесс полимеризации и образования сетчатой структуры полимеров, приводящий к сокращению выхода КГ (табл.6).

Таблица 6 - Накопление коксового газа в зависимости от времени процесса

Время, мин	Объем КГ (мл) при температуре (°С)							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
10	24.5	53	65	90	75	176	133	96
20	48	139	210	325	238	506	243	179
30	58.5	248	460	765	538	663	314	234
40	61.5	358	838	1085	1068	753	361	260
50	-	446	1108	1275	1469	813	393	272
60	-	514	1293	1410	1694	861	417	275
70	-	568	1418	1505	1829	898	433	-
80	-	610	1508	1575	1931	929	444	-
90	-	645	1575	1630	2013	954	452	-
100	-	673	1625	1675	2073	967	-	-
110	-	696	1660	1712	2122	969	-	-

Представив максимальный выход КГ в каждой из восьми фракций как

функцию температуры, получим график, состоящий из двух прямолинейных участков (рис.4). Первый участок ограничен температурным интервалом 300-700 °С, а второй – 700-1000 °С. Непрерывное увеличение выхода КГ на первом участке может быть связано с разложением ОМУ.

Зависимость выхода КГ от температуры, представленная графически на рис. 4 может быть использована как калибровочный график для определения выхода газа в исследуемом интервале температур.

Общий выход КГ из 100 г бурого угля за весь исследуемый температурный интервал составляет 0.0325 нм³, т.е. из 1 т исходного угля можно получить 325 нм³ высококалорийного газового топлива. Данный способ переработки угля позволяет в определенной мере компенсировать дефицит газа. На рис. 5 представлена кинетическая кривая накопления КГ в восьми фракциях, на основе, которой рассчитаны константы скорости образования КГ (табл.7).

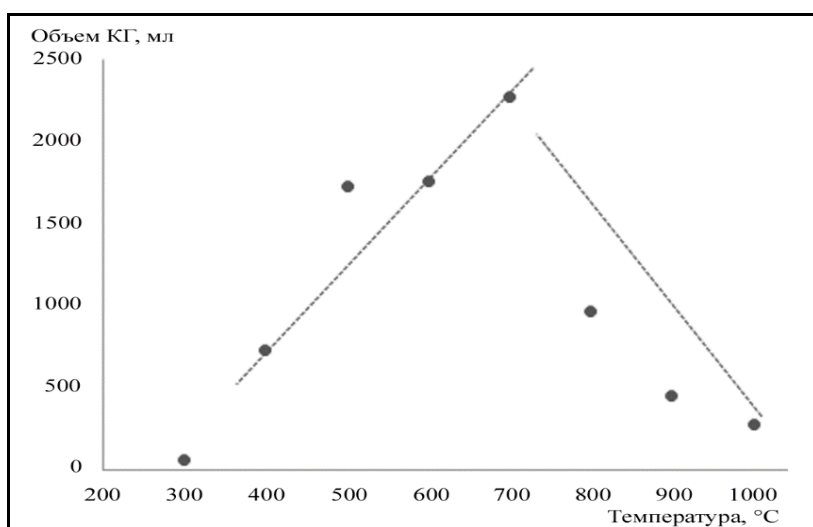


Рисунок 4 - Температурная зависимость выхода коксового газа.

Как следует из табл. 7, в начальный период термоллиза (фракции 1-4) наблюдается увеличение констант скоростей реакции. Такое направление реакции, приводящей к образованию КГ, можно связать с различными химическими процессами, сопровождающими образование КГ.

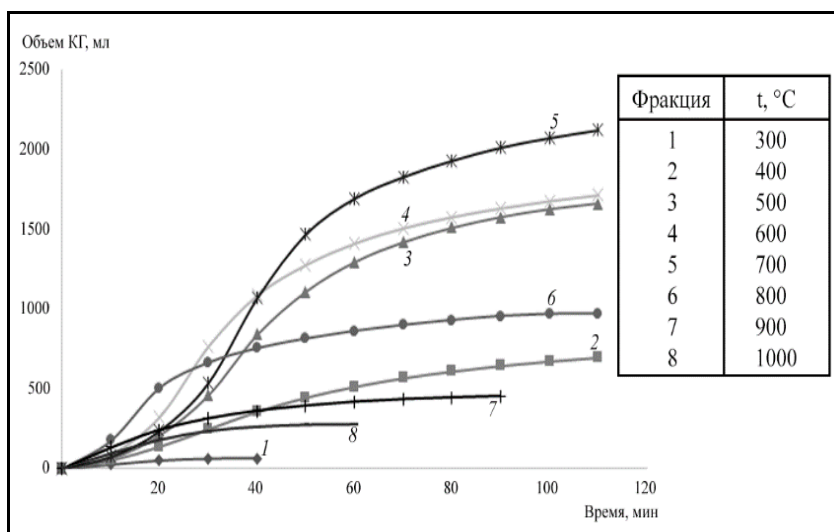


Рисунок 5 - Кинетическая кривая накопления коксового газа в восьми фракциях.

На начальных стадиях термоллиза, по-видимому, основной процесс образования коксового газа связан с деструкцией высокомолекулярных соединений, и этот процесс нарастает с увеличением температуры реактора. В дальнейшем основным источником КГ является распад основной цепи, который сопровождается так же обратными процессами типа рекомбинации радикалов и образования более крупных полимерных молекул.

Таблица 7 - Константы скоростей образования коксового газа при различных температурах

Показатель	Фракция						
	1	2	3	4	5	6	7
T, K	673	773	873	973	1073	1173	1273
$k \cdot 10^{-3}$	0.39	0.50	0.66	1.11	0.72	0.83	0.70

На основании проведенных исследований можно заключить, что основной участок температурной шкалы, регулирующий образование КГ соответствует температурному интервалу 650–750 °С

2. Фракционирование каменноугольной смолы с получением товарной продукции.

В начале 2000 годов, в период энергетического кризиса в Таджикистане и острой нехватки «голубого топлива», страна была вынуждена перейти на газификацию угля по принципу «Синтез - газа», т.е. получения смеси СО и Н₂.

Для этих целей были приобретены две установки по газификации угля производства Китая, одна из которых установлена на Таджикской алюминиевой компании (ТАЛКО). Такая установка способна удовлетворять потребности компании в необходимом количестве «голубого топлива».

Основная масса полученного газа, генерируемого на ТАЛКО, направляется для производства обожжённых анодов. Вторая аналогичная установка по газификации угля смонтирована на «Восточной ТЭЦ» г. Душанбе и успешно функционирует для обеспечения теплом одного из густонаселенных микрорайонов.

Технологическая цепочка, заложенная в данной технологии газификации угля, включает частичное сжигание угля для достижения температурного режима с последующим взаимодействием твердого топлива с водяным паром. В качестве отходов в значительном количестве образуется водно-смолянистая масса, имеющая запах фенола, так называемая «фенольная вода» (ФВ).

В среднем, за сутки работы одной установки по газификации угля образуется до 48 т ФВ. При учете того, что газификация угля продолжается в течение года, можно полагать, что количество готовых к переработке вторичных ресурсов исчисляется сотнями тонн.

Для сбора данных токсичных отходов созданы специальные бассейны, однако, их емкости быстро заполняются и возникают проблемы утилизации токсичных органических отходов.

Нами проведены исследования по утилизации отходов, образующихся на установках по газификации на ТАЛКО в плане создания безотходной технологии (рис.6).

Переработка отходов включает стадии первичного механического удаления органической массы с поверхности ФВ при её накоплении в специально оборудованной емкости. При продолжительном стоянии органическая масса образует крупные, весом до 50 г куски маслообразной массы, которая частично перемещается на поверхность ФВ, что несколько облегчает её сбор.

Каменноугольный пек получен путем последовательного удаления легких фракций из смолы в пределах до 260 °С.

Начальным этапом проведенных исследований были очистка ФВ от органических соединений, производных фенола и аминов.

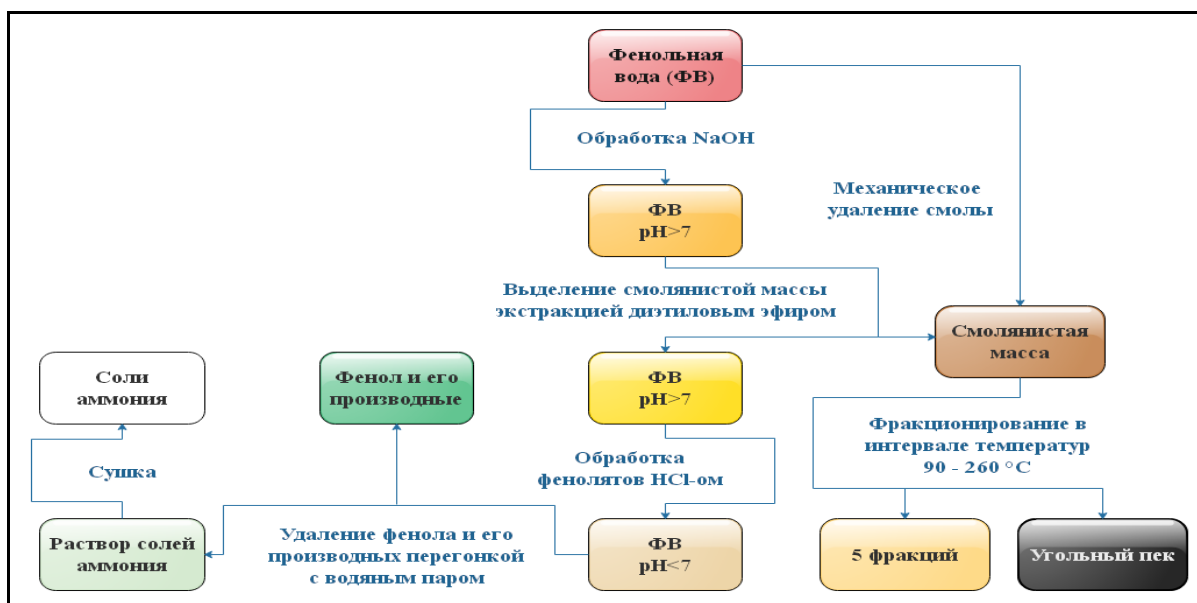


Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема переработки отходов газификации угля.

Для реализации данных целей первоначально проведена нейтрализация оставшихся растворенными в технологической воде фенола и его производных путем перевода в соответствующие натриевые соли посредством обработки ФВ гидроксидом натрия до щелочной среды.

При последующей экстракции эфиром водного раствора, содержащего феноляты натрия, удастся выделить из раствора смесь органических соединений. По завершении экстракции ФВ не обладает резким запахом. Заключительной стадией является очистка технологической воды от фенола посредством перегонки с водяным паром. Для этого раствор предварительно обрабатывали кислотой до слабокислой реакции. Полнота очистки технической

воды от примесей фенола контролировалась по качественной реакции с хлоридом железа.

В условиях кислой среды, входящие в состав ФВ органические основания переходят в соответствующие соли, которые выделяются путем полной осушки раствора.

При этом расход 36% раствора соляной кислоты ($\rho=1.16\text{г/см}^3$) составляет 1% от общей массы ФВ. Предложенная нами технологическая схема утилизации токсических отходов газификации угля, в принципе, отвечает требованиям экологической безопасности, так как исключает накопление токсичных отходов.

Собранная в отдельную емкость смолянистая масса является исходным сырьем для получения угольного пека, чрезвычайно затребованного на рынке продукта.

При последовательном фракционировании от 90 °С до 260 °С удается получить фракций, которые представляют интерес как потенциальные источники индивидуальных органических соединений. Оставшаяся после отгонки легких фракций масса затвердевает, образуя каменноугольный пек.

На основе предложенной схемы (Рис.6) при полной утилизации 1 тонны ФВ может быть получено 6.3 кг суммы органических веществ и 0.35 кг смеси солей аминов.

В табл.8 представлен выход и данные по таким параметрам как масса и процент отдельных фракций от взятого количества каменноугольной смолы для перегонки, объем которой составлял 200 мл. Соответственно, масса исследуемого образца, имеющего плотность $\rho = 0.94\text{ г/см}^3$, равна 187.94 г. При нормальных условиях и достижении температуры 94 °С отмечено выделение воды в виде бесцветной жидкости. На рис. 7 представлена диаграмма по количественному составу фракций. При выборе исходного материала для вышеперечисленных изделий следует иметь в виду, прежде всего, способность определенного типа углей спекаться, т.е. создавать в процессе термообработки конгломераты, обладающих достаточной прочной, по отношению к внешним воздействиям и однородной структурой полимера (пека) в качестве связующего для производства угольных электродов.

Таблица 8 - Количество фракций, выход по массе, рассчитанный относительно взятой для перегонки каменноугольной смолы.

№	Фракция	$T_{\text{кип}} (\text{°C})$	Масса (г)	Выход (%)
1	1	94-96	36.73	19.5
2	2	96 – 170	6.08	3.2
3	3	до 140*	10.62	5.6
4	4	140- 205*	13.62	7.2
5	5	205- 260*	30.61	16.3
6	Твердый остаток (пек)	260	90.28	48.1

Примечание: * Фракции 3-5 выделены под вакуумом (66 мм рт. ст.).

. В Таджикистане имеется месторождение «Назар-Айлок», угли которого являются уникальными, в смысле содержания углерода, достигающего, в пересчете на чистый углерод 98%. Однако, данные угли не имеют способность спекаться и вследствие этого имеют ограничение в практическом применении.

Хорошей спекаемостью обладают угли месторождения «Фон-Ягноб». Однако, существенное ограничение в широком использовании углей данного месторождения связано с их зольностью (7% и выше).

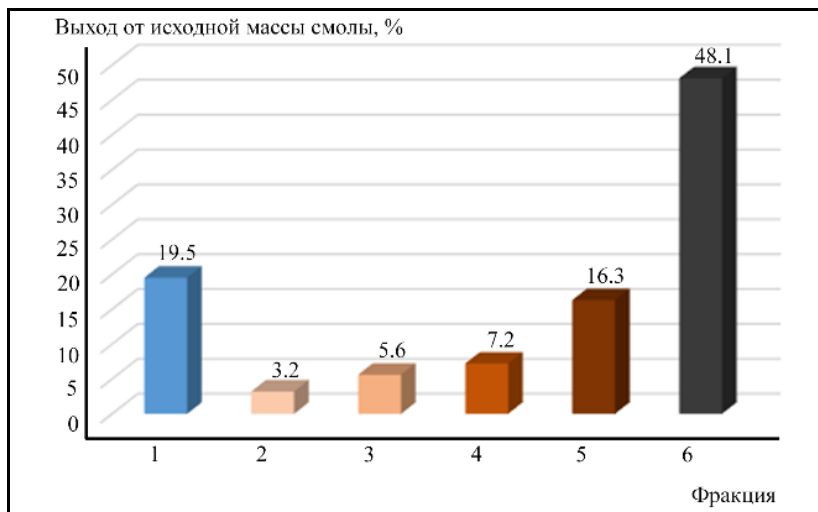


Рисунок 7 - Диаграмма по выходу легких фракций каменноугольной смолы (в процентах от исходной массы смолы)

Для того чтобы уменьшить зольность угольного электрода, как одного из важнейших параметров качества, мы попытались провести совместное спекание углей месторождений «Фон-Ягноб» и «Назар-Айлок» с одной стороны, а с другой использовать полученный пек для улучшения качества полученных электродов.



Рисунок 8 - Процент спекшейся шихты, состоящей из угля месторождений «Назар-Айлок» и «Фон Ягноб» в зависимости от содержания в шихте

На начальной стадии исследования проводились в направлении выявления состава угольной матрицы, проявляющей максимальное спекание, т.е. предстояло определить процентное соотношение каждого типа углей, при котором наблюдается максимальное спекание угольной массы

На рис. 8 представлена зависимость выхода спекшейся угольной массы (%) от относительного содержания угольного пека в угольной шихте, показывающее, что при введении до 10% угольного пека в среду угольной шихты наблюдается увеличение спекаемости до 98%. Дальнейшее увеличение содержания угольного пека до 30% не приводит к существенным изменениям в выходе спекшейся массы. Более того отмечено снижение выхода конечного продукта.

3. Химический состав и содержание гуминовых кислот в углях месторождений «Шишкат» и «Шураб».

Содержание ГК в углях основных месторождений Таджикистана с большими разведанными запасами угля такие как «Зидди», «Фон Ягноб» и «Назар Айлок» не представляет практический интерес.

В связи с этим проводился анализ химического состава угля месторождений с небольшой мощностью пластов угля «Шишкат» и «Шураб», расположенных на севере Таджикистана.

По нашим данным угли месторождения «Шишкат» имеют повышенную влажность 21—23%, зольность от 10.8 до 16.2%, выход летучих веществ составляет 32-52%, содержание ГК достигает 40%. Для угля месторождения «Шураб» влажность составляет 13-15%, зольность 6%, битумных веществ, 1,36%, летучие вещества до 27%, ГК 9%.

ГК выделены в чистом виде путем обработки соответствующей навески угля 2н раствором NaOH в соотношении 1:3 для получения растворимого в воде гумата натрия. Далее путем обработки соляной кислотой осаждали ГК. После фильтрации, отделенный осадок ГК очищался от хлорида натрия промыванием дистиллированной водой (до отрицательной реакции на Cl⁻ анион), и подвергался сушке при температуре 60-70°C. Гуматы натрия и калия получены путем обработки ГК растворами соответствующих щелочей.

Исследована активность солей, полученных ГК рост и развитие озимой пшеницы сорта «Краснодарский». Оценка роста регулирующей активности ГК проводилась путем сравнения таких показателей развития растений как длина стебля и накопление зеленой массы ростков пшеницы для образцов, обработанных раствором солей ГК с содержанием активного вещества 0.005% и 0.05% (табл. 9). Так как геохимическая особенность местности, где данное месторождение находится, может оказывать влияние на процессе метаморфизма углей и образования ГК, следовательно, содержание микроэлементов в ГК кислотах не является тождественным для различных месторождений.

Количественное содержание металлов косвенно отражается в минеральном остатке, полученном после прокаливания ГК. В соответствии с этим согласно ГОСТ 54221-2010 определена зольность ГК, выделенных из угля месторождений «Шишкат» и «Шураб», которая составляет соответственно 2% и 11% от массы взятой навески.

Эти данные позволяют констатировать, что в ГК, выделенных из угольного месторождения «Шураб» содержание минеральных веществ более чем пятикратно превышает данный показатель соответствующих ГК месторождения «Шишкат». Для сравнения проведены измерения ростков пшеницы, семена которых обработаны дистиллированной водой. Эксперименты проведены при $T = 25^{\circ}\text{C}$. Полив производили с интервалом двое суток. Из проведенных исследований следует вывод, что соли ГК, полученные из месторождений Таджикистана, обладают рост регулирующей активностью по отношению к росткам пшеницы, причем оптимальной концентрацией является концентрация 0,005%.

Представленные данные по росту и развитию посевов пшеницы являются средними по измерениям параметров для 10 ростков.

Таблица 9 - Влияние Na и K солей гуминовых кислот на рост и развитие озимой пшеницы

Образец №	Месторождение угля	Концентрация препарата (%)	Длина стебля, мм (%)	Зеленная масса (%)
1	Образец сравнения	Дистил. вода	248 (100)	100
	Натриевая соль ГК			
2	Шураб	0.005	360 (145)	280
3	Шишкат	0.005	345 (139)	230
4	Шураб	0.05	326 (131)	200
5	Шишкат	0.05	321 (129)	180
	Калиевая соль ГК			
6	Шураб	0.005	389 (156)	320
7	Шишкат	0.005	380 (153)	200
8	Шураб	0.05	342 (138)	280
9	Шишкат	0.05	327 (132)	160

Активность калиевых солей в целом превышает активность натриевых солей во всем параметрам растения и исследованном интервале концентраций активного вещества.

3.1 Биологически активные составляющие бурых углей месторождений «Шураб» и «Шишкат».

В связи с тем, что исследование гуминовые кислоты, выделенных из углей месторождений Таджикистана, на биологическую активность до последнего времени не проводилось нами, совместно с сотрудниками ООО «Голден микс», проведено испытание ГК в качестве биостимуляторов роста и развития молодняка домашней птицы. По результатам испытаний получен соответствующий акт.

Опыт проводился над цыплятами в возрасте 18-68 недель в количестве 1000 голов, из которых были сформированы две группы по 500 гол. Кур-

несушек первой группы кормили типовым комбикормом. Курам- несушкам второй группы дополнительно давали препарат гуминовых кислот (ПГК) в виде 0,0025% водного раствора путем выпаивания. Эффективность препарата оценивали по показателям кросса, приведенным в таблице 12.

Таблица 12 - Показатели продуктивности, увеличения живой массы и вывода молодняка кур-несушек.

Показатели продуктивности	Группа кур несушек	
	Контрольная группа (КК)	Опытная группа (КК+ПГК)
Яйценоскость за 68 нед жизни на среднюю несушку, шт	295	312 (+5,7%)
Средняя масса яиц (г) у 30 и 52 недельных кур	60,5	60,92 (+0,7%)
	66,8	67,33 (+0,8%) Среднее + 0,75%
Живая масса кур (кг) 18 и 2недельных	1,62	1,8 (+11%)
	2,06	2,33 (+13%) Среднее + 12%
Вывод молодняка (%)	82,4	84 (+1,6%)

Из таблицы видно, что внесение в рацион питания домашней птицы гуминовых кислот способствует увеличению живого веса на 12%, яйценоскости на 5.7%, средней массы яиц - на 0.75%, выводимости молодняка - на 1,6%.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы переработки высокозольных углей месторождений Таджикистана, направленные на получение органических субстанций и коксового газа (до 33%). Рассчитаны кинетические параметры образования коксового газа (КГ) в температурном интервале 300-1000 °С. Найдено, что основная масса (до 70%) КГ выделяется в температурном интервале 500-700 °С.

2. При последовательном фракционировании смолянистых веществ, образующихся при термоллизе угля, получен каменноугольный пек с выходом до 40% от исходной массы смолы. Показано, что каменноугольный пек. При добавлении данного угольного пека в количестве до 20% от общей массы угольной шихты спекаемость угольной массы достигает до 97%.

3. Представлена технологическая схема утилизации «фенольной воды», образующейся при промышленной газификации угля включающая выделение суммы органических смол (0.63%), солей аммония (0.74%) и изомеров фенола.

4. Показано, что месторождения бурого угля «Шураб» и «Шишкат» на севере Таджикистана содержат до 30% гуминовых кислот и внесение солей гуминовых кислот в рацион питания домашней птицы способствует увеличению привеса 3 месячного молодняка на 12-15%, яйценоскости на 5-7%, средней массы яиц - на 0,75% и выживаемости молодняка - на 1,6%.

5. Применение солей ГК при до посевной обработки озимой пшеницы способствует сокращению времени произрастания семян, увеличению роста и зелёной массы ростков пшеницы. Оптимальной активной концентрацией является концентрация 0.005%. Активность солей ГК, выделенных из угля «Шураб» в целом превышает активность солей ГК угля месторождения «Шишкат». Калиевые соли более активны по сравнению с натриевыми солями.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ АВТОРА:

- статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации:

1. Исобаев М.Д. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля / М.Д. Исобаев, Э.Х. Пулатов, Т.Х. Абдуллаев, М.Д. Давлатназарова, **Ш.А. Мингбоев** // Известия АН РТ., Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. 2013, №3., т.152., с. 52-58.

2. Исобаев М.Д. Кислотная деминерализация и активация угольных сорбентов / М.Д. Исобаев, М.Д. Давлатназарова, **Ш.А. Мингбоев** // Химия твердого топлива, 2019 г., №3, с. 48-50. / Isobaev M.D. Acid Demineralization and Activation of Coal Sorbents / M.D. Isobaev, M.D. Davlatnazarova, **Sh.A. Mingboev** // Solid Fuel Chemistry, 2019, Vol. 53, №3, pp. 172-174

3. Исобаев М.Д. Динамика образования коксового газа из бурого угля при изменении технологического режима / М.Д. Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.Д. Давлатназарова // Химия твердого топлива, 2019 г., №4, с. 67-70 / Isobaev M.D. Dynamics of Coke-Oven Gas Formation from Brown Coal under Changes in Process Conditions / M.D. Isobaev, M.D. **Sh.A. Mingboev**, Davlatnazarova // Solid Fuel Chemistry, 2019, Vol. 53, №4, pp. 249-252.

4. Исобаев М.Д. Использование продуктов термической обработки угля в качестве технических адсорбентов / М.Д. Исобаев, М.Д. Давлатназарова, **Ш.А. Мингбоев** // Химия твердого топлива, 2020 г., № 2, с. 30-33. / Isobaev M.D. Use of Heat-Treated Coal Products as Technical Adsorbents / M.D. Isobaev, M.D. Davlatnazarova, **Sh.A. Mingboev** // Solid Fuel Chemistry, 2020, Vol. 54, №2, pp. 87-90

Тезисы докладов, опубликованные в материалах республиканских и международных научных конференций:

5. Исобаев М.Д. Получение низкотемпературного синтез-газа высокой степени чистоты из высокзолнистых углей и технологические аспекты его применения / М.Д. Исобаев, Э.Х. Пулатов, М.Д. Давлатназарова, **Ш.А. Мингбоев** // III Всероссийский симпозиум с международным участием «Углекимия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного угольного форума - 2013», 2-4 октября 2013 г., с. 24

6. Исобаев М.Д. Обогащение каменноугольной смолы для целей получения обожженных анодов / М.Д. Исобаев, Э.Х. Пулатов, М.З. Турдиалиев, Т.Х. Абдуллаев, М.Д. Давлатназарова, **Ш.А. Мингбоев** // III Всероссийский симпозиум с международным участием «Углекимия и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного угольного форума - 2013», 2-4 октября 2013 г., с. 25

7. Исобаев М.Д. Получение технического пека из смолянистых отходов производства генераторного газа и его токсические свойства / М.Д. Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.З. Турдиалиев, Э.Х. Пулатов // Международный Российско-

Казахстанский Симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса», 5-8 октября 2014 г., с. 40

8. Исобаев М.Д. Фракционирование смолянистых отходов, образующихся при газификации угля на Восточной ТЭЦ г. Душанбе / М.Д. Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.З. Турдиалиев // Научная конференция «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящённая 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ, 28-29 ноября 2014 г., с. 149

9. Исобаев М.Д. Химический состав жидких отходов, образующихся в процессе газификации угля на восточной ТЭЦ г. Душанбе / М.Д. Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.З. Турдиалиев // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази., Душанбе, 27-28 мая 2015 г., с. 171.

10. Исобаев М.Д. Совместное спекание углей различного генезиса месторождений Таджикистана / М.Д. Исобаев, С.И. Рустамзода, М.З. Турдиалиев **Ш.А. Мингбоев** // XIII-Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан», 23 ноября 2016г., с. 16-17

11. Исобаев М.Д. Экологические аспекты масштабного использования угля и вопросы утилизации избытка электроэнергии в Таджикистане / М.Д. Исобаев, **Ш.А. Мингбоев** // XIII-Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан», 23 ноября 2016г., с. 226-229

12. Мингбоев Ш.А. Рост регулирующие свойства солей гуминовых кислот, полученных из угля месторождения Шураб / **Ш.А. Мингбоев**, Р.Т. Мардонова, М.Д. Исобаев // 24-я научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов, 20-31 марта 2017 г., г. Дубна, с. 74-75

13. Исобаев М.Д. Пути рационального использования углей месторождений Таджикистана / М.Д.Исобаев, С.И. Рустамзода, **Ш.А. Мингбоев**, М.Д. Давлатназарова // Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан», посвящённая «Дню химика» и 70-летию д.х.н., проф., академика АН РТ Ганиева И.Н., Душанбе, 28 мая 2018 г., с. 200-203

14. Исобаев М.Д. Технология глубокой переработки угля и аспекты получения товарной продукции / М.Д.Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.Д. Давлатназарова, К.Х. Хайдаров // 5 Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы химии товаров», Андижан, 4-5 сентября, 2018 г., с. 10-11

15. Исобаев М.Д. Природа веществ, способствующих адаптации сельскохозяйственных культур к изменению климата / М.Д.Исобаев, **Ш.А. Мингбоев** // Материалы Респ. науч.-практ. конф. «Адаптация живых организмов к изменяющимся условиям окружающей среды», Душанбе 27 сентября 2019 г., с. 25-27.

16. Исобаев М.Д. Технологические аспекты глубокой переработки угля Таджикской депрессии / М.Д.Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, М.Д. Давлатназарова, И.У. Файзилов // XV-Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан», 24 октября 2019г., с. 68-69

17. Исобаев М.Д. Глубокая переработка углеводородных источников для получения на их основе препаратов медицинского назначения / М.Д.Исобаев, **Ш.А. Мингбоев**, И.У. Файзилов // Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию ТГМУ им. Абуали ибни Сино и «Годам развития села туризма и народных ремёсел (2019-2021)», Душанбе, 29 ноября 2019 г, с. 155-156

18. Исобаев М.Д. Товарные продукты на основе угля месторождений Таджикистана / М.Д. Исобаев, Ю.Я. Валиев, **Ш.А. Мингбоев**, М.Д. Давлятназарова // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы химии товаров и народной медицины», Андижан, 18-19 сентября 2020 г., с 221-224