

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМЕНИ В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

Мингбоев Шерозджон Абдуворисович

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

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор М.Д. Исобаев

Душанбе – 2023

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	11
1.1. Уголь как источник энергии и сырья для химической промышленности.....	11
1.2. Основные способы глубокой переработки угля и сепарация отдельных фракций и индивидуальных органических соединений.....	13
1.2.1. Термолиз и основные продукты данного процесса	21
1.3. Обогащение углей и активация угольных адсорбентов	24
1.4. Каменноугольный пек: метод получения и пути использования.....	26
1.5. Бурые угли как источник гуминовых веществ.....	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ	38
2.1. Выбор объектов исследования	38
2.1.1. Характеристика используемых реагентов	38
2.2. Методики анализа исходных материалов	39
2.2.1. Определение влажности исходного угля	39
2.2.2. Определение зольности исходного угля	40
2.2.3. Определение выхода спирт-бензольного экстракта	40
2.2.4. Определение выхода свободных гуминовых кислот	41
2.2.5. Определение зольности выделенных гуминовых кислот	41
2.3. Условия термолиза угля с определением выхода коксового газа.....	42
2.4. Обезвреживание «фенольной воды», выделяемой при газификации угля.....	43
2.5. Получение каменноугольного пека из отходов газификации угля.....	43

2.6. Методика масс-спектрального анализа полученного каменноугольного пека	44
2.7. Методика испытания биологической активности гумата калия в качестве добавки в рацион домашней птицы.....	44
2.8. Методика испытания биологической активности солей гуминовых кислот в качестве биостимулятора роста и развития озимой пшеницы.....	45
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА.....	46
3.1. Термолиз высокосольных углей, основные продукты термолиза и кинетическая характеристика процесса формирования коксового газа ...	47
3.1.1. Температурный режим и фракционный состав коксового газа, генерируемого из бурого угля	53
3.2. Выделение и фракционирование каменноугольной смолы с получением товарной продукции.....	59
3.3. Анализ химического состава углей месторождений «Шишкат» и «Шураб» рекомендации по рациональному использованию этих углей ...	65
3.4. Биологически активные составляющие бурых углей месторождений «Шураб» и «Шишкат».....	71
ВЫВОДЫ	73
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	75
ПРИЛОЖЕНИЯ	94

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

ГОСТ – государственный отраслевой стандарт

КГ – коксовый газ

ОМУ – органическая масса угля

СЖТ – синтетическое жидкое топливо

ФВ – фенольная вода

ВВЕДЕНИЕ

В Таджикистане разведанный запас угля, оценивается в 4,3 млрд. т. Однако, до настоящего уголь использовался в основном в качестве энергетического сырья и комплексной переработки угля с целью получения конечных продуктов не проводилось.

Уголь является самым «грязным» энергетическим сырьем и его сжигание приносит значительный экологический ущерб, вследствие выброса летучих веществ в атмосферу. Данные выбросы содержат в себе такие токсические соединения как фенол и его производные, которые являются опасными для живой природы и человеческого организма. В связи с этим имеется острая необходимость поставить использование угля на научную основу в соответствии с экологическими стандартами и новейшими достижениями в области химии и переработки угля.

Исходя из данного постулата, представлялось целесообразным провести исследования, посвященные развитию технологии глубокой переработки углей таджикской депрессии таких месторождений, как «Зидди», «Фон-Ягноб», «Шураб», «Шишкат» и «Назар-Айлок».

Актуальность. В Таджикистане нет каких-либо крупных промышленных месторождений нефти и газа и основными источниками энергии являются гидроэнергетика и уголь.

Гидроэнергетика вырабатывает до 7% 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 товарных продуктов, каждый из которых является затребованным и ценным сырьем для промышленности, целесообразно развивать технологию, направленную на получение индивидуальных органических соединений и способствовать, таким образом,

развитию промышленного производства в целом. Известно так же, что в период существования СССР, коксохимия покрывала 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 - проведение исследований в направлении переработки угля месторождений Таджикистана для получения ценных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Основным используемым методом для достижения данной цели является термолиз угля, позволяющий посредством разложения кластерной органической массы при высокой температуре получать исходный материал для получения на их основе новых продуктов.

В соответствии с целью диссертационной работы решались 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.
- ❖ Оработка 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.

Научная новизна.

- Разработана технология получения органических субстанций из высокочольных 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.

- 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

Методы исследования. Применительно к проблематике диссертации использован набор ректификационного, экстракционного и химических методов проведения исследований. В качестве объектов исследования использовались угли месторождений «Зидди», «Фон-Ягноб», «Шураб» и «Шишкат» Республики Таджикистан.

Степень внедрения. Отдельные наработки, касающиеся использования ГК в качестве биостимуляторов развития домашней птицы и рост регулирующих средств готовы к внедрению и находятся на стадии получения патентов. Имеются акты о внедрении и испытаний на эти виды активности.

На защиту выносятся:

- Результаты исследований по технологии переработки угля с получением таких конечных продуктов, как КГ, каменноугольный пек, кокс, ГК и битумы.
- Рекомендации по практическому использованию солей ГК, выделенных из бурого угля месторождения «Шураб» при выращивании кур-несушек.

- Оптимальный технологический режим получения КГ из бурого угля месторождения «Шураб», соответствующий температурному интервалу 500-1000°C.
- Физико-химические основы обеззараживания токсичных отходов промышленной газификации угля, образующихся в некоторых предприятиях страны.

Апробация полученных результатов. Основные положения диссертационной работы представлены и обсуждены на III Всероссийском симпозиуме с международным участием «Углекислота и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного угольного форума - 2013»; Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углекислота 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», посвящённой «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.); Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли» (Ташкент 30.04.-01.05. 2022); Международной научно-практической конференции «Проблемы промышленной интеграции в Центральной Азии», посвященная 2022-2026 «Годам промышленного развития» (Душанбе, 18.05.2022); Международной научно-практической конференции «Modern problems of ecology and environmental protection and biotechnology» (Ташкент 15-16.06.2022).

Связь с планом основных научно-исследовательских работ.

Диссертационная работа выполнена в рамках научно исследовательских работ, проводимых 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»

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных научных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 работ, 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК-ом РФ, и 17 тезисов докладов в материалах республиканских и международных конференций.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 95 печатных страницах, состоит из введения, основной части и 3 глав, основных выводов, списка литературы из 176 наименований, включает 14 рисунков и 19 таблиц.

ГЛАВА 1. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ И ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Уголь как источник энергии и сырья для химической промышленности

Уголь – является одним из источников энергии, занимающий до 40% в общем объеме мировой выработки электроэнергии.

Уголь является самым быстрорастущим источником энергии в мире – превышая по этому показателю газ, нефть, гидроэнергетику атомную и возобновляемую энергетику [1].

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 [3-5].

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

H₂S). Однако, себестоимость конечного продукта остается высокой и не выдерживает конкуренцию с аналогичной продукцией из нефти [6].

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 [7-13].

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 недрах Таджикистана сосредоточены большие запасы углей разного типа, включающих месторождения бурых и каменных углей северного Таджикистана и уникальных по качеству антрацитов Назар Айлока. В стране разведано 36 угольных месторождений и проявлений угля, суммарные запасы которых превышают 4.3 млрд. т. [18].

В работе [19] относят историческое образование угленосных отложений недр и проявлений Таджикистана к нижне- и среднеюрским периодам.

На территории Республики представлены следующие регионы с угленосными отложениями, с характерным геологическим различием:

1. Южно-Гиссарский
2. Южно-Ферганский
3. Зеравшано-Гиссарский
4. Памиро-Дарвазский

Крупнейшим угленосным бассейном является Зеравшано-Гиссарский на площади, которого сосредоточено максимальное количество угольных пластов. Основные угленосные зоны данной территории следующие:

1. Западная, включающая такие угольные месторождения, как: Магиан, Шишкат, Тавасанг, Кштут-Зауран и проявления Вашан, Зархок, Оби Лой, Реват, Вору.
2. Центральная, которая включает месторождение Фон-Ягноб и проявлениям Тагоби-Кул, Маргиб, Варсоут.
3. Восточная, представленная месторождением Назар-Айлок и Гузн, а также проявлениями Дарх, Гувин, Сурхат, Ревут, Арсаут, Камол Ходжа.

Месторождения Саёд, Хакими, Ташкутан, Зидди, Чашмасанг, Суффа и проявления Обиборик, Акджар, Саймири, Саринай, Ходжабит, ПашмиКухна, Архут, Патру и Кафандар (Искагол) образуют Южно-Гиссарский угленосный район [18].

1.2 Основные способы переработки угля, сепарация отдельных фракций и индивидуальных органических соединений

К основным промышленным технологиям переработки угля относятся: газификация, гидрогенизация и пиролиз [20-22].

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.

В таблице 1 приведены данные по выходу конечных продуктов пиролиза для различных классов угля [23].

Таблица 1 - Выход конечных продуктов пиролиза различных классов угля.

Класс угля	Вода, %	Газ, м ³ /т	Смола, л/т	Твёрдый остаток, %
Битуминозный				
Содержание летучих веществ среднее	4	61	86	83
Содержание летучих веществ высокое / А	6	61	139	76
Содержание летучих веществ высокое / В	11	63	135	70
Суббитуминозный:				
А	23	83	93	59
В	28	71	69	58
Лигнит	44	66	68	37

Сравнительно простое оборудование, низкое давление, отсутствие дополнительных источников химических реагентов и малая капиталоемкость являются преимуществами процессов пиролиза. В данных технологических условиях основным в процентном соотношении побочным продуктом является коксовый газ при сравнительно низком выходе жидких продуктов.

Как правило, в жидкой фракции продуктов пиролиза угля преобладают фенол и его изомерные формы (около 35 % мас.). В значительном количестве в продуктах пиролиза обнаруживается смесь асфальтенов и каменноугольной смолы.

Другим направлением технологии переработки угля является **деструктивная гидрогенизация**, в которой процесс термического разложения угля протекает при участии катализатора под высоким давлением. Это позволяет ОМУ полностью трансформировать в газообразные и жидкие углеводороды (табл. 2) [24].

Таблица 2 – Отличие в выходе продуктов гидрогенизации и пиролиза бурых углей

Продукт	Выход продукта, % от ОМУ	
	Гидрогенизация	Полукоксование
Газообразные вещества	26.4	18.9
Смола	-	15.2
Масло	53.0	3.4
Твёрдый остаток	6.4	51.5

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 парофазная гидрогенизация, т.е. гидрокрекинг.

Жидкофазная гидрогенизация угля протекает при 300–500°C 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 меньшей молекулярной массой.

Авторы [25] отмечают, что свободные радикалы в процессе рекомбинации также образуют высокомолекулярные соединения. При этом водород, стабилизирующий радикалы, генерируется при дегидрировании используемых водородных доноров, которые добавляются в среду как пастообразователи.

Авторы работы [26] в качестве донора водорода предлагают такие конденсированные ароматические соединения, как тетралин, а также смесь крезол и тетралина.

Авторами работы [27, 28] установлено, что предпочтительными для получения жидких продуктов методом гидрогенизации являются каменные угли, в которых степень метаморфизма невысока, а также угли бурого типа, имеющие в составе 65–86 % мас. углерода.

Различают два способа проведения гидрогенизации угля: каталитическим ожижением и термическим растворением.

Термическое растворение - мягкая форма химической трансформации угля, при которой часть ОМУ взаимодействия с донором водорода переходит в раствор, который после отделения нерастворенного остатка представляет собой высококипящий угольный экстракт. Данный экстракт освобожден от S-, O-, N-содержащих соединений, минеральных веществ, и других лишних примесей.

Подача газообразного водорода в среду повышает степень конверсии угля. Первичные продукты, полученные при переработке угля методом термического растворения далее с помощью вторичных процессов гидрогенизации, термической обработке и облагораживания могут быть трансформированы в синтетическое жидкое топливо (СЖТ) [27].

Процесс обогащения угля экстракцией, разработанный в США, в базовом варианте «SRC-I» осуществляется при давлении 7–10 Мпа, температуре 425–470 °С и продолжительности пребывания в реакционной зоне 30 мин. Основным продуктом данного процесса является очищенный от серы экстракт угля, который затвердевает при 150–200 °С.

Посредством увеличения продолжительности пребывания угольной пасты в зоне реакции и повышения давления (до 14 Мпа) как показано в работе [29] получено жидкое топливо, с большим набором углеводородов, что отражается в увеличении количества жидких фракций. Данная технология является модифицированным вариантом «SRC-I» - вышеописанного процесса.

Газ, содержащий водород, легкие углеводороды, диоксид углерода и сероводород отделяется от жидких продуктов при охлаждении до 38 °С и направляется в специальную систему для очистки от диоксида углерода и сероводород, а газообразные углеводороды состава C_3 – C_4 и очищенный водород возвращаются в реактор. Образовавшиеся жидкие углеводороды, очищенные от газовой смеси, разделяются на ректификационной колонке по фракциям: 28–193°С - бензиновая, 193–216 °С - средний дистиллят и 216–482 °С - тяжелый дистиллят. Угольная суспензия после удаления отработанных газов в газоразделительных колонках, делится на две части, одна из которых далее смешивается с исходным углем, а вторая направляется для обработки на вакуумной установке. Выделяющаяся на вакуумной установке сумма углеводородов, направляется для разгонки на ректификационной колонке для выделения легких фракций. Тяжелые фракции используются как энергетическое сырье.

Авторами [30] описана технология переработки угля путем термического растворения «Exxon Donor Solvent» (EDS), которая предназначена для получения синтетической нефти. Образовавшаяся нефть далее идёт на переработку в жидкое топливо. В данной технологии одним из

доноров водорода выступает растворитель с высокой температурой кипения, который смешивается с предварительно измельченным углем. К реакционной массе в условиях восходящего потока подается дополнительно газообразный водород, приводящий к ожижению угля. Данный процесс протекает при температуре 430–480 °С и давлении 14–17 Мпа. Путем ректификации в вакууме полученные жидкие продукты и растворенные в них газообразные вещества разделяются на фракции, в интервале температур до 540 °С. Оставшиеся твердая масса после температурной обработки содержит золу и непрореагировавший уголь.

В данном случае необходимым условием протекания процесса ожижения угля является высокое давление, что является слабым местом данной технологии [20]. Помимо этого, возможно осмоление жидких продуктов и образование высокомолекулярных соединений в составе за счет свободно радикальных реакций. Однако, проведение конверсии угля в жидкое топливо при более низкой температуре, чем при пиролизе, а также возможность получения качественных продуктов путем оптимизации параметров процесса являются достоинствами данной технологии.

Использование добавок катализатора увеличивает степень конверсии угля и улучшает компонентный состав жидких фракций. При каталитической гидрогенизации катализатор путём активации молекулярного водорода создает условия для генерации атомарного водорода и ускоряет, таким образом, переход водорода от растворителя к углю.

В литературе представлено несколько технологий с использованием катализаторов.

На базе используемой технологии Бергиуса-Пира разработана новая технология гидрогенизации угля, в которой применялся не регенерируемый железный катализатор, а для образования пасты применялся средний дистиллят. Отделение жидких продуктов от твердого остатка вместо центрифугирования проводился путем вакуумной ректификации, а

оставшийся шлам под давлением в ректоре в пределах 30 МПа подвергался газификации с целью получения водорода. [31, 32].

В технологии каталитического гидрогенизации, разработанной в США («H-Coal») предложено использовать катализатор, представляющий собой слой Со/Мо диспергированного в жидкой фазе. В данную гетерогенную фазу при нагревании (425–480 °С) через распределительную решетку в реактор, подается измельченный уголь, и реакционная смесь насыщается водородом под давлением (20 Мпа). Отработанный уголь удаляется из верхней части реактора, а дезактивированный катализатор выводится из нижней части реактора. Путём непрерывной смены катализатора поддерживается его высокая активность. Газообразные продукты после их конденсации подвергаются стандартному процессу ректификации, посредством которой выделяются водород, летучие углеводороды и легкий дистиллят. Легкая жидкая фракция позволяет получать бензин и дизельное топливо. Ниже приведен выход целевых продуктов по технологии «H-Coal» в процентах от исходной массы угля. Суммарный выход ОМУ доходит до 51.4%, который включает 25.2% - бензиновую фракцию при до 200°С, 12.9% - средний дистиллят 200–260°С и 13.3% тяжелый дистиллят. Расход водорода для жидкофазной гидрогенизации достигает 4.7 % [33].

В результате совместной работы Институтов: горючих ископаемых (ИГИ), ВНИИ нефтемаш и Грозгипронефтехим Российской Федерации, создана технология переработки угля с высоким выход жидких продуктов при давлении 10 МПа [20]. Авторами [28, 33, 34] представлена технологическая схема данного процесса.

В работе [35] приведены данные совместного термического разложения угля и древесины. Отмечено снижение температуры пиролиза и уменьшение до 90% выбросов оксидов серы и азота при совместном пиролизе угля и древесины в сравнении с выбросами при использовании угля.

Авторами [36] исследован процесс паровой газификации карбонизированных бурых углей при температуре 700 °С в зависимости от состава минеральных компонентов и показано, что содержание кальция является основным фактором, определяющим способность к газификации карбонизированных бурых. Проведена обработка угля растворами кислот, которая приводит к практически полному извлечению кальция, что сопровождается резким снижением реакционной способности карбонизатов при газификации.

В работе [37] показаны особенности процессов конверсии водоугольной топливной смеси под действием мощных лазерных импульсов. Рост интенсивности лазерных импульсов ведет к росту скорости, как газификации, так и генерации тонкораспыленного топливного аэрозоля. Выявлено зависимость концентрации различных компонентов синтез-газа от плотности энергии (интенсивности) лазерных импульсов.

Авторы работы [38] исследовали изменение процентного выхода, функционально-группового состава и биологическую активность ГК бурых углей в зависимости от параметров щелочной экстракции.

Они установили, что, изменяя параметры щелочной экстракции (температура, продолжительность экстракции и количество щелочи), можно направленно влиять на функционально-групповой состав ГК.

Перспективным направлением в технологии в переработке угля является получение «Синтез-газа» при термической обработке угля. Данный процесс представляет собой газификацию и включает несколько разновидностей, различающихся по типу дутья на: воздушную, кислородную, кислородно-паровую и паровую [39-43].

Предложена интегрированная технология газификации угля [39], позволяющая повысить коэффициент полезного действия электростанций, работающих на угле снизить выбросы углекислого газа в атмосферу.

1.2.1 Термолиз и основные продукты данного процесса

По литературным данным в угле содержатся до 300 наименований индивидуальных химических соединений. Кроме этого, бурые угли являются источником гуминовых кислот, которые используются в качестве биостимуляторов роста и развития растений и в качестве добавок в корм животных [44]. В связи с этим можно считать, что уголь является перспективным источником полупродуктов органического синтеза различных биологически активных субстанций.

Процесс термической переработки углей имеет определённые ограничения, в частности, при любых вариантах переработки одновременно образуются как газообразные, жидкие так и твёрдые продукты, имеющие сложный компонентный состав, зависящий от элементного состава исходного сырья [44, 45].

В зависимости от метаморфизма каустобиолитов, торфяника, бурого и каменного угля, из этих материалов в условиях термического разложения может быть выделена органическая масса, различающаяся как по содержанию, так и составу в широких интервалах [46].

Разложение ОМУ имеет несколько стадий, которые включают как десорбцию воды и газов с поверхности угля, так и разложение высокомолекулярной органической субстанции на более мелкие углеводороды. Процесс термолиза начинается при температурах свыше 350 °С. Основной механизм протекающих в реакторе является радикальным и протекает в двух конкурирующих направлениях:

- 1) образование газообразных и жидких продуктов. При термолизе изменение в структуре органической массы происходит за счет разложения высокомолекулярных соединений и перераспределение водорода.

2) образование конденсированных твердых продуктов, которые различаются высоким содержанием углерода и низким содержанием водорода [47].

В ходе процесса термоллиза выделяются газообразные продукты в виде небольшое количество метана, аммиака, азота, оксида углерода и водорода. [48, 49]. Разложение ОМУ с выделением жидких смолянистых веществ протекает до 550 °С, по завершению которого образуется твёрдый остаток - полукокс. Данный продукт в зависимости от химического состава исходного угля может применяться в производстве угольных электродов, технических адсорбентов, кокса, и других материалов. Авторами [50, 51] отмечена возможность применения угля некоторых месторождений Таджикистана как исходного сырья для получения технических адсорбентов. В работах [52, 53] представлен химический состав угля месторождения «Зидди», на основе которого получены адсорбенты в том числе: содержание влаги 8%, зольность более 20%, твердый остаток (полукокс) 44.4 %, летучие газообразных веществ 1.9%.

В работе [54] приведены данные о химическом составе крупных месторождений угля РФ и анализ перспективы использования данных углей в установках по газификации угля. Приведен так же обзор по современному состоянию технологий газификации и производства химических продуктов на основе «Синтез - газа».

Минеральные составляющие угля, входящие в состав твердого остатка представляют определённый интерес. Показано, что в составе угля имеются химические элементы, представляющие практически всю таблицу Менделеева, включающие алюминий, серебро, золото, германий, уран и т. д. работе [55],

Авторами работы [56] приведены данные по безотходной переработке лигносодержащих материалов. Показано, что состав продуктов пиролиза

материалов древесного и не древесного происхождения имеют близкий состав.

В работе [57] для получения активированных углей в качестве сырья в технологии использована древесина сосны, абрикосовые косточки, кокосовый орех. Методами сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа исследована структура и морфология полученных адсорбентов. Показано так же, что после импрегнирования солями никеля у полученных сорбентов увеличивается продолжительность защитного действия по отношению к аммиаку.

Гидролизный лигнин может быть использован в качестве исходного для получения активированного угля. Установлено, так же, что сорбенты, полученные активацией продуктов пиролиза лигнина, обладают хорошими сорбционными свойствами, что дает возможность рекомендовать их для очистки сточных вод. [58]

Как отмечают авторы [59], полученные сорбенты по характеристикам близки к осветляющим активным углям типа ОУ.

Изучая сорбционные свойства скорлупы урюка, ореха, а также шишек арчи, туи и сосны авторы [60] установили, что они имеют хорошие сорбционные свойства для адсорбции урана из раствора его солей. Отмечено так же, что шишки арчи и туйи обладают большей сорбционной ёмкостью. Извлечение урана из урансодержащих сточных вод оказалось так же эффективным в динамическом режиме [61].

Разработана технология получения недорогого углеродного сорбента с высоким показателем качества с целью решения проблемы утилизации отходов плодовых косточек [62]. В экспериментах использовали измельченные и просеянные персиковые и абрикосовые косточки размерами гранул 0,3-3,0 мм. Температура карбонизации – 500-950 °С, продолжительность процесса – 1-3 часов. Температура активации – 800-850 °С, продолжительность процесса – 1-5 часов, активирующий реагент - водяной пар и парогазовая смесь. Проведенные исследования показали

целесообразность переработки вышесказанных отходов в углеродные сорбенты.

В настоящее время технология биоминерализации является перспективным направлением науки [63]. Исходя из результатов исследования, авторы пришли к выводу, что использование сорбента в данной технологии решает следующие проблемы:

- 1) переработка кожуры плодов кокосовых пальм на адсорбенты, уменьшают накопление биологических отходов;
- 2) сорбент защищает бактерии от агрессивной среды бетона.

1.3 Способы обогащения углей и пути активации угольных адсорбентов

Углеродные сорбенты являются одним из ценных продуктов переработки угля. Они применяются не только при решении экологических проблем, но и могут использоваться для поглощения на своей поверхности газообразных веществ. За счет своей пористой структуры и активной поверхности углеродные сорбенты широко применяются во многих процессах металлургии, химической технологии, а также медицинской промышленности и других предприятиях.

Проведено исследование термической активации бурых углей, антрацитов, лигнина и древесины при изменении температуры, природы химического агента, и времени процесса. Разработаны оптимальные условия для повышения пористости углей различного генезиса, с целью получения ПУМ различного размера, вплоть до наносорбентов. Для всех видов исходного сырья осуществлен подбор оптимальных условий получения нанопористых углеродных сорбентов с высокой удельной поверхностью – до 2000–2900 м²/г [64].

Приведены результаты исследований по получению активированного угля из скорлупы грецкого ореха, дальнейшей его модификации и окисления минеральными кислотами. Выбор скорлупы грецкого ореха обусловлен тем, что полученные активные угли имеют высокую механическую прочность и

не содержат вредных примесей, что делает их незаменимыми для использования для пищевых и медицинских нужд. При карбонизации и структура поверхности образцов изменяется. Образующиеся новые активные частицы, имеющие различную морфологию. В условиях высокотемпературной карбонизации на поверхности образца увеличивается количество пор и активных центров, что увеличивает вероятность сорбции ионов свинца и кадмия [65].

В работе [66] представлены данные, влияние зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК- спектров. Сравнительный анализ ИК-спектров исходных и деминерализованных образцов показал, что минеральные компоненты, присутствующие в их составе, в виде силикатов, глинистых материалов и карбонатов, ограничивают разрешающую способность метода в диапазоне $<970\text{ см}^{-1}$, так как характеристические пики накладываются на линии от ОМУ. При обработке углей минеральными кислотами их зольность снижается в 5-8 раз, вследствие чего, естественно, увеличивается относительное содержание органической массы в деминерализованных углях, что позволяет более точно идентифицировать результаты анализа.

Условия пиролиза определяют строение и свойства пироуглеродных материалов. При пиролизе в анаэробных условиях образуется термическая сажа, в которой степень пористости очень низкая.

Пироуглерод образуется через следующие стадии:

- а) образование полиароматических соединений из ацетилена,
- б) их агрегация в кластеры - ядра первичных частиц сажи,
- в) образование более крупные частицы путем агрегации кластеров,

г) осаждение продуктов пиролиза на поверхности образовавшихся частиц Основными первичными продуктами пиролиза метана являются водород, атомарный углерод и ацетилен. Осаждение пироуглерода в пористой матрице широко используется в производстве композиционных материалов. Нанесение пироуглерода наиболее эффективно осуществлять в

псевдосжиженном слое модифицируемого материала, где одновременно протекают реакции пиролиза газообразных углеводородов. В аэробных условиях образуется так называемая, канальная сажа, у коорой удельная поверхность высокая и имеется большой объем микропор [67].

Имеются данные о получении сорбента стержня кукурузного початка. При контакте данного сорбента с жирной пленкой на поверхности воды, он впитывает только жир, так как обладает высокой липофильностью. За счёт дальнейшего использования в животноводстве в как ценный корм, сорбент после отработки не требует затрат на регенерацию [68].

Описано приготовление адсорбентов с малой затратой энергии путем ультратонкого измельчения. Полученный из механоактивированного угля марки Д карбонизат имеет более высокую удельную поверхность, содержит большее количество мезопор и обладает более высокой реакционной способностью, что обеспечивает снижение времени окислительной обработки в 1,5 – 2,0 раза по сравнению с традиционной технологией [69].

Адсорбентов, полученные путем измельчения на роторном дезинтеграторе бурого угля, несмотря на свои сравнительно низкие пористые характеристики, за счёт дешевизны сырья, могут быть эффективны в экономическом плане даже однократном применении [70].

В работе [71] приводятся результаты исследований получения качественных порошковых активных углей из углей марки 2Б Кангаласского угольного месторождения Ленского бассейна. Степень измельчения оценивается в рассеве исходного сырья по классам 1–2; 2,00–3,15 и 3,15–5,00 мм;

1.4 Каменноугольный пек: метод получения и пути использования.

Являясь побочным продуктом коксохимического производства, каменноугольная смола может быть альтернативным источником получения таких ценных товарных продуктов как пластические массы, красители и

лаки, пропитывающие и связывающие массы, взрывчатые и фармацевтические вещества, углеродные электродные и графитовые изделия и т.д. [72-74].

Высокотемпературная каменноугольная смола представляет собой вязкую, черную, маслянистую жидкость. За счет наличия в ее составе фенолов и нафталина каменноугольная смола обладает своеобразным запахом. В зависимости от химического состава угля и режима коксовых печей состав получаемой смолы может меняться в широком интервале [72].

В составе каменноугольной смолы идентифицированы азот-, кислород- и серосодержащие гетероциклические и ароматические производные, и в незначительных количествах циклоалканы, парафиновые соединения, в том числе: крезолы, фенолы, антрацен, нафталин, пиридиновые основания. Каменноугольный пек, который выделяется в виде твердого остатка после ректификации масляных фракций, является ценным продуктом и имеет большой спрос на рынке. Однако, несмотря на наличие такого богатого, на содержание индивидуальных веществ источника, выделение из каменноугольной смолы, отдельных соединений имеет трудности, связанные с образования комплексов и азеотропных смесей в отдельных фракциях [73].

В отдельных случаях [74] применяют предварительную обработку каменноугольной смолы для удаления органических оснований и кислот, что позволяет выделять более чистые фракции при ректификации.

Кроме метода ректификации [75], для фракционирования можно использовать методы последовательного разделения многокомпонентных смесей с помощью колоночной хроматографии. В этом случае удастся выделить соединения, имеющие близкие физико-химические свойства и молекулярную массу [76].

При ректификации выделенные продукты пиролиза разделяют на два типа:

1) пироконденсат - углеводородная фракция, выделяемая при температуре от 30 до 200°C.

2) тяжелую фракцию с температурой кипения выше 200°C.

Процентный выход тяжелой фракции пиролиза достигает 8% от массы легких продуктов пиролиза. По данным работы [77], в РФ производство тяжелой фракции пиролиза достигает 325 000 т/год. Тяжелая фракция пиролиза используется при производстве технического углерода [78-80] и кокса [78, 81]. Имеются сведения о получении из тяжелой фракции присадок к топливу и индивидуальных соединений. [78, 82, 83, 84]

При фракционировании жидких отходов пиролиза угля, как правило, в больших количествах выделяется нафталин, который используется для получения фталевого ангидрида [79, 85] и севина [86]. В настоящее время нафталин используется как сырье для синтеза фармацевтических препаратов.

Жидкие продукты пиролиза - это смесь различных углеводородов, преимущественно, ароматических бензол, толуол и их производные. Содержание нафталин доходит до 10-12% мас. Выделены так же непредельные, парафиновые, нафтеновые и винил ароматические углеводороды. Не идентифицированные и тяжелые компоненты могут составить значительную часть жидких продуктов пиролиза.

Использование смолянистых веществ в качестве энергетического сырья тепловых электростанций затрудняется вследствие коксообразования и образования высокомолекулярных соединений при термолизе. за счет наличия асфальто-смолистых веществ и непредельных углеводородов, которые обеспечивают склонность к.

С целью решения проблемы коксообразования и полного выделения низкокипящих фракций, включая нафталиновую, авторы [79] предлагают проводить перегонку сырья с «острым» перегретым водяным паром. Но в работе [87] приведены противоречивые мнения о влиянии «острого»

водяного пара на эффективность разделения углеводородных смесей, имеющих сложный состав, таких как смола пиролиза, каменноугольная смола и нефть.

С целью решения ряд теоретических и практических задач, авторами работы [88] изучен процесс воздействия озона на органическую массу природного углеводородного сырья (углей, керогенов горючих сланцев, нефтяных смол, нефти и др.).

За счет электрофильной реакции озона с конденсированными ароматическими углеводородами и гетероорганическими соединениями образуются разнообразные кислородсодержащие продукты.

Авторы [89, 90] отмечают о значительном увеличении процентного выхода дистиллятных фракций из природных битумов и нефти под действием озонидов и сульфоксидов.

Учитывая высокую химическую активность озона по отношению к различным классам углеводородов [88], а также присутствие в первичной смоле полукоксования смеси ароматических, насыщенных, гидроароматических и алкилированных углеводородов, серу- и азотсодержащих веществ, можно сделать предположение о возможности направленного изменения состава и свойств.

Каменноугольная смола неизбежно образуется при высокотемпературной деструкции ОМУ, которая удаляется из коксовых камер вместе с другими летучими продуктами. Выход каменноугольной смолы составляет 3-4 % от массы угля [91].

Кроме марки угля и условий коксования, выход и состав смолы, которая образуется при коксовании, зависят и от наличия химических добавок – веществ с поверхностно-активными свойствами, такие как Проскан –[92], ХСТН [93], ЩСПК [94] разработанные в КузГТУ. Основными компонентами

добавок являются натриевые соли: низших неорганических кислот, карбоновых кислот и их смесей.

Авторами [95] доказано, что добавки не только улучшают размольные свойства углей, процессы коксования угля, качество кокса, но являются средствами для профилактики примерзания, выдувания, пыления, смерзания углей при транспортировке и хранении (А.с. 1113568/БИ № 34, 1984, 1680750/БИ № 36, 1989), оптимизации флотационного и тяжело-среднего обогащения [96], кроме того, в качестве вяжущих компонентов для бесцементных твердеющих закладок горных выработок (А.с. 1550178/БИ № 10, 1990) [97].

Авторами работы [98] установлено, что в процессе термообработки переход ОМУ в пластическое состояние при наличии химических добавок начинается при температуре на 50 °С меньшей, чем у шихт без добавок, протекает быстрее и завершается раньше во времени.

Авторы [99] отмечают, что оксид натрия вместе с оксидами кремния, алюминия, и железа, которые образуются при термоллизе минеральной части углей, образуют каталитическую систему, которая ускоряет процесс гидрокрекинга высококипящих углеводородов, входящих в состав каменноугольной смолы.

Процесс каталитического гидрокрекинга углеводородов, входящих в состав легких фракций каменноугольной смолы не проходил, так как они успели эвакуироваться в газосборник при температурах ниже температуры образования каталитической системы, (более 700 °С) [100,101].

Авторами [102, 103] описана технология переработки смолы на коксохимпроизводстве ЗСМК, который носит следующий узконаправленный характер: извлечение нафталина, получение поглотительного масла и каменноугольного пека.

На ОАО «Алтай-кокс» осуществляется аналогичная схема переработки смолы. Данная технология отличается тем, что товарными продуктами переработки смолы в этом предприятии являются пек и шпало-пропиточное масло.

Также и в Украине частично была осуществлена глубокая переработка смолы в товарные продукты. Там производилось порядка 25 индивидуальных веществ и около 10 реактивов [104].

Основными компонентами высококипящих фракций смолы являются следующие соединения, содержание которых от 1 % и выше [105]: антрацен, флуорен, аценафтен, карбазол, дифениленоксид, флуорантен, хризен, фенантрен и пирен.

Дифениленоксид, аценафтен и флуорен концентрируется в промежуточной фракции 270...310 °С, из которой дальнейшей переработкой можно выделить индивидуальных продукты [106, 107].

Авторы [108] отмечают, что при обработка электрическим полем способствует повышению электропроводности и вязкости нефти, кроме того, наблюдается снижение величины поверхностного натяжения, и продвижение максимума кристаллизации в область более низких значений температур. Кроме того, установлена зависимость степени эффекта, от величины напряженности поля и времени его воздействия на жидкость, которая при росте последних увеличивается.

1.5 Бурые угли как источник гуминовых веществ

Гуминовые вещества (ГВ) представляют из себя природные органические образования, имеющие темно-коричневую или темно-бурую окраску, которые широко распространены в разных природных объектах, таких как почва и торф, сланцы и уголь, отложения озёр и морей, а также в водах рек [109-116]. ГВ составляют основную часть органического вещества этих биокосных тел. Содержание ГВ в природных объектах следующее:

- минеральные почвы - до 80–90 % от общего содержания органической массы [117-123];
- сапропели - 9–60 % [124];
- бурые угли — до 60%;
- торфы — до 50%;
- выветрившиеся бурые и каменные угли — от 0 до 100% [111];
- морская вода — до 20% [125];
- воде рек и озер — 60–85 % [126].

ГВ выполняют ряд следующих функций: аккумулятивная, транспортная, протекторная и физиологическая [122]. Автором [127] экспериментально показана способность ГВ абиогенно связывать молекулярный азот.

ГВ являясь поставщиком физиологически активных веществ и жизненно важных элементов для питания растений, помимо этого они регулируют важнейшие биологические и физико-химические свойства почвы, обеспечивающие растения благоприятным питательным и водно-воздушным режимами [128].

Являясь сложной смесью химических соединений, ГВ отличаются от индивидуальных органических соединений. Так как ГВ образуются в результате спонтанно протекающей полимеризации, они представляют собой разнообразные полимеры, имеющие разный химический состав и строение [129].

За счет сложной организации строения ГВ их свойства однозначно не зависят от состава [109, 113, 129].

По общепринятой классификации ГВ подразделяют на гумусовые кислоты, гумин и прогуминовые вещества (рис. 1) [130].



Рисунок 1 - Классификация гуминовых веществ

Гумусовые кислоты - особый класс органических соединений, химический состав которых не постоянен. Это комплекс органических соединений, имеющих коричневый, бурый и желтый цвета, которые выделяются из биокосных тел путем растворения в растворах щелочей, нейтральных солей или органических растворителях [112].

Впервые гумусовые кислоты были выделены из торфа раствором щелочи Ф. К. Ахардом во второй половине 18-го века.

Ф. Дж. Стивенсон (цит. по [131]) указал следующие четыре критерии для извлечения ГВ:

- 1) выделение ГВ не должно сопровождаться изменениями извлекаемого материала;
- 2) извлеченные ГВ не должны содержать неорганических загрязнителей, например, глинистых минералов или соединений поливалентных катионов;
- 3) извлечение должно быть полным, тем самым гарантируется репрезентативность фракций во всем диапазоне молекулярных масс;
- 4) метод должен быть универсальным и применимым к почвам всех типов.

Гуминовые вещества содержат: углерода 40–60 масс. %, кислорода 30–50, водорода 3–7, азота 1–5 масс. % на сухое беззольное вещество [132].

Одним из важных свойств ГВ, является их биологическая активность, отраженная в работах [133-138].

Авторами [139-142] отмечено положительное влияние ГВ на рост дрожжевых грибов.

Авторами [143-144] доказано, что при добавлении ГВ в рацион молодняка крупного рогатого скота и свиней, а также цыплят-бройлеров [145] у них повышается резистентность и прирост массы.

На основании результатов фармакобиологических тестов, Т. Д. Лотош [136] считает, что при использовании препаратов на основе ГВ в ветеринарии, животноводстве и медицине, в качестве неспецифического лекарственного средства, наблюдается повышение устойчивости организма к воздействию различных неблагоприятных факторов.

К таким препаратам относится «Гумизоль», зарегистрированный в РФ, представляющий собой 0,01 %-ный раствор гуминовых кислот в изотоническом растворе хлорида натрия [146], который рекомендован к использованию при ревматоидном артрите, хронических и подострых плекситах, невралгии, радикулитах, хронических заболеваниях среднего уха и придаточных пазух носа, инфекционных полиартритах, артрозах, хронических фарингитах, ринитах и других заболеваниях. Способ применения Гумизола - инъекционно или для электрофореза.

Авторы работ [147, 148] отмечают наличие антивирусной активности препаратов на основе гуминово-подобных и гуминовых веществ.

Кроме того, в работах [149-152], приводятся результаты о антиканцерогенном эффекте препаратов, которые содержат меланиновые вещества. Имеются сообщения [136, 148-151, 153, 154] об отсутствии токсичности медицинских препаратов на основе ГВ.

ГВ положительно действуют на рост и развитие зеленых сосудистых растений, о чем свидетельствуют результаты опубликованных работ [155, 156].

Авторы [157] отмечают, что по положительному действию на растения ГВ аналогичны с фитогормонами — ауксинами, причем установлено [158], что ауксиноподобная активность ГК по сравнению с собственно ауксинами более выражена в широком диапазоне концентраций.

Авторы [159, 160] указывают о взаимосвязи между парамагнитной и биологической активностью гумусовых кислот.

Биологическая активность ГВ, оказывающих влияние на рост и развитие животных [136] и растений [155, 161, 162] является совокупностью различных механизмов и обуславливается разнообразными свойствами гумусовых кислот.

Разными исследователями [163, 164] было выявлено усиление дыхания у растений под действием ГВ. Причем даже в условиях острого дефицита кислорода ГК стимулировали дыхание растений [164]. Под действием ГВ потребление кислорода листьями (в основном, молодых растений) увеличивалось, а в условиях засушливой погоды — уменьшалось. Эффективность действия ГВ, поступающих через листовую поверхность, на процесс тканевого дыхания была мала и непродолжительна [170].

Авторами работы [166] отмечено уменьшение (на 30–40 %) содержания АТФ в клетках под действием гумусовых кислот, причем это происходит без изменения потребления кислорода.

Авторы [167], в своих опытах на митохондриях крысиной печени продемонстрировали, что короткое воздействие ГВ на объект вызывает прерывание процесса окислительного фосфорилирования. Но при инкубации митохондрий с ГВ в течение более продолжительного времени наблюдалось благоприятное влияние на окислительное фосфорилирование.

При изучении гомогената из корней озимой пшеницы (*Triticum vulgare* Vill.), который был выращен в растворе гумата натрия, была обнаружена высокая интенсивность некоторых ферментных систем по сравнению с контролем [168]. Раствор гумата калия стимулировал редокс-активность плазмалеммы у водоросли *Nitellopsis obtusa* (Desvaux) J. Grover [169]. При дефиците железа гумат ускорял появление активности «турборедуктазы» в ризодермальных клетках огурца (*Cucumis sativus* L.). Гумат калия стимулировал также активность образованных *de novo* редокс-систем и H^+ -АТФаз в плазмалемме. Этими же авторами было показано, что гумат-индуцированный эффект гиперполяризации связан с увеличенной редоксактивностью плазмалеммы.

ГВ имеют способность связывать экотоксиканты в комплексы, что способствует снижению их неблагоприятного воздействия на организмы [170]. Поэтому, как детоксиканты естественного происхождения, ГВ могут быть использованы при рекультивации почвенных и водных сред без их вторичного загрязнения [171].

Авторы [172] отмечают, что, образуя гуминово-металлические комплексы и увеличивая растворимость соединений металлов при их восстановлении ГВ активизируют процессы солюбилизации неорганических веществ в естественной среде.

Вследствие образования водорастворимых комплексов ГВ с токсичными соединениями металлов и органических соединений может привести к увеличению концентрации этих соединений в природных объектах до уровня, намного превышающего тот, который обусловлен только растворимостью ксенобиотических веществ [173].

Поэтому ГВ активно участвуют в накоплении и миграции редких химических элементов в почвах [174] и способствуют накоплению многих металлов в катионной форме в составе органогенных породах, в том числе и в углях [175].

Помимо того, что металлоорганические соединения обладают высокой подвижностью, у них более высокая растворимость в липидах, вследствие чего эти соединения могут концентрировать нежелательные элементы в пищевых и кормовых продуктах [176].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Выбор объектов исследования

В качестве исходного материала были взяты угли месторождений «Зидди», «Фон-Ягноб», «Шураб» и «Шишкат».

Отбор проб проводили по ГОСТ 10742-71.

Зиддинский уголь является малосернистым, высокозольным, механически прочным. Зольность данных углей варьируется от 15 до 40 %. Благодаря высокому содержанию минеральных компонентов, 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 коксующимся, который в основном используется при газификации в промышленности. Зольность составляет в пределах от 3 до 38 %.

На месторождение «Шишкат» выявлен угольный пласт мощностью 2-2,5 м, который находится в нижней части терригенно-угленосной формации юрского периода. Общая мощность юрских отложений данного месторождения составляет 45-50 м. По литературным данным угли Шишкатского месторождения имеют повышенную влажность (21—23%), зольность от 10,8 до 16,2%, выход летучих веществ составляет 32-52%. Теплотворность в расчете на сухую массу достигает 7000 ккал/кг. В зоне окисления данные угли имеют высокое содержание ГК.

2.1.1. Характеристика используемых реагентов

В ходе экспериментальных работ использован ряд реагентов, наименование которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Наименование использованных реагентов

№ п/п	Наименование реактивов	ГОСТ	Конц, %
1	Гидроксид натрия	55064-2012	3-10
2	Гидроксид калия	24363-80	3-10
3	Соляная кислота	3118-77	10-30
4	Этиловый спирт	5962-2013	90-95
5	Бензол	9572-93	-
6	Диэтиловый эфир	8981-78	-

2.2. Методики анализа исходных материалов

Был проведен анализ подобранных образцов по следующим параметрам:

а) влажность

б) зольность

В бурых углях месторождений «Шураб» и «Шишкат» также определяли:

в) Выход спирт-бензольного экстракта

г) Выход свободных гуминовых кислот

д) Зольность выделенных гуминовых кислот

2.2.1 Определение влажности

Влажность угля определяли по известной методике, приведенной в ГОСТ 11014-2001.

Согласно проведенным анализам пробы углей имеют влажность, приведенную в таблице 4.

Таблица 4 – Влажность углей, взятых для исследования

Месторождение угля	Влажность*, %
«Зидди»	8
«Фон-Ягноб»	9
«Шураб»	13
«Шишкат»	15

Примечание: * - Показатель влажности с повторностью анализа 5 раз

2.2.2 Определение зольности

Зольность угля определяли по ГОСТ 11022-95.

Согласно проведенным анализам по определению зольности были получены следующие результаты:

Таблица 5 – Зольность углей, взятых для исследования

Месторождение угля	Зольность*, %
«Зидди»	21
«Фон-Ягноб»	14
«Шураб»	13
«Шишкат»	11

Примечание: * - Показатель зольности с повторностью анализа 5 раз

2.2.3. Определение выхода спирт-бензольного экстракта

Выход спирт-бензольного экстракта определяли согласно ГОСТ 10969-91, но несколькими изменениями, в качестве растворителя брали спирт-бензольную смесь и экстракцию проводили в аппарате Сокслета. Выход спирт-бензольного экстракта из бурых углей приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Выход спирт-бензольного экстракта

Месторождение угля	Выход спирт-бензольного экстракта*, %
«Шураб»	1,4
«Шишкат»	2,6

Примечание: * - Показатель выхода спирт-бензольного экстракта с повторностью анализа 5 раз

2.2.4 Определение выхода свободных гуминовых кислот

Выход свободных гуминовых кислот определяли согласно пункту 4 ГОСТ 9517-94.

Согласно проведенным анализам по определению зольности были получены следующие результаты:

Таблица 7 – Выход свободных гуминовых кислот из бурых углей

Месторождение угля	Выход свободных ГК*, %
«Шураб»	7
«Шишкат»	39

Примечание: * - Показатель выхода свободных гуминовых кислот с повторностью анализа 5 раз

2.2.5 Определение зольности выделенных гуминовых кислот

Зольность выделенных гуминовых кислот определяли согласно пункту 10.4.4 ГОСТ-а 54221-2010.

Данные по зольности выделенных гуминовых кислот приведены в таблице 17.

Таблица 8 – Зольность гуминовых кислот, выделенных из бурых углей

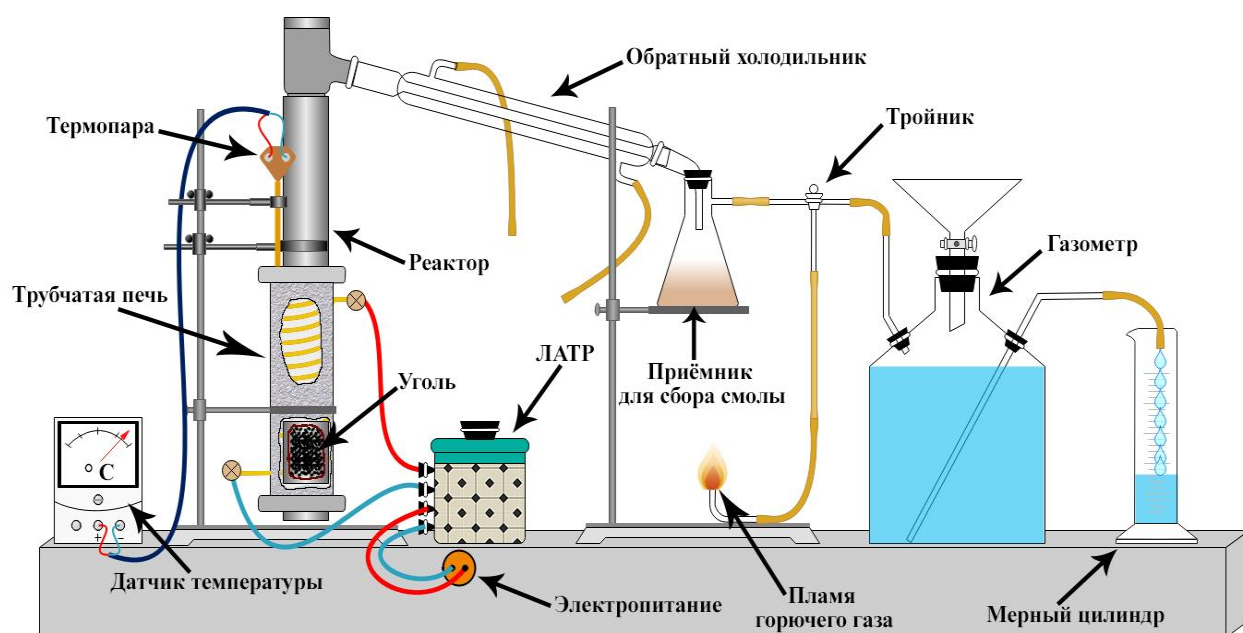
Месторождение угля	Выход свободных ГК*, %
«Шураб»	11
«Шишкат»	2

Примечание: * - Показатель зольности ГК с повторностью анализа 5 раз

2.3. Условия термоллиза угля с определением выхода коксового газа

Для проведения высокотемпературных кинетических исследований сконструирована специальная установка включающая: реакционную камеру, помещенную в специальную печь и соединенную с ниспадающим водяным холодильником (рис. 2). Температура реактора регулировалась посредством изменения силы тока печи с помощью лабораторного реостата.

Сбор жидких фракций производился в приемник, а выделяющийся газ накапливался в газометре. Количество выделившегося газа определялось по количеству вытесненной им воды.

**Рисунок 2** – Лабораторная установка для проведения термоллиза

2.4. Обезвреживание «фенольной воды», выделяемой при газификации угля.

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

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

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 диэтиловым 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.

2.5. Получение каменноугольного пека из отходов газификации угля

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

продукта. Для этого проводили последовательное фракционирование смолы. В круглодонную колбу объемом 500 мл загрузили 200 г смолы. Фракционирование проводили в две стадии: первая стадия до 170 °С при нормальном давлении. Вторую стадию проводили под вакуумом (66 мм.рт.ст.). В ходе фракционирования удалось выделить 6 фракций.

2.6. Методика масс-спектрального анализа полученного каменноугольного пека

Хромато-масс спектральный анализ пека выполнен на газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973 в Центре коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН. Образец пека растворяли в 1.5 мл толуола, для ускорения процесса растворения органической массы, образец обрабатывали ультразвуком с частотой колебаний 22 кГц в течение 20 мин. Нерастворимые вещества удаляли центрифугированием на ультрацентрифуге ЕВА-21 при 18000 оборотов /мин. Условия проведения измерений: капиллярная колонка HP-5ms (30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм); температура испарителя 280 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификация индивидуальных соединений, содержащихся в толуольной фракции пека по масс-спектрам проведена с использованием библиотеки спектров NIST11.

2.7. Методика испытания биологической активности гумата калия в качестве добавки в рацион домашней птицы

Данное испытание проводили совместно с сотрудниками ООО «Голден микс», и 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%-ного водного раствора путем выпаивания.

2.8. Методика испытания биологической активности солей гуминовых кислот в качестве биостимулятора роста и развития озимой пшеницы

Испытание проводили совместно с сотрудниками лаборатории «Биохимии фотосинтеза» Института ботаники, физиологии и генетики растений НАНТ. Испытания проводились в лабораторных условиях с сортом озимой пшеницы «Краснодарский» в песочном субстрате. Семена предварительно замачивались водными растворами СГК с концентрацией 0,005% в течение 12 часов. В качестве контрольного образца использовали дистиллированную воду. Далее семена по 20 штук посадили в емкости с субстратом разделив на 9 групп образцов:

Таблица 9 - Образцы растворов для полива ростка пшеницы

Образец №	Месторождение угля	Концентрация препарата (%)
1	Контрольный вариант	Дистил. вода
	Натриевая соль ГК	
2	Шураб	0,005
3	Шишкат	0,005
4	Шураб	0,05
5	Шишкат	0,05
	Калиевая соль ГК	
6	Шураб	0,005
7	Шишкат	0,005
8	Шураб	0,05
9	Шишкат	0,05

Ростки пшеницы орошали растворами с концентрацией, указанной в таблице 9. После 15 суток определяли накопление зелёной массы и длину стебли ростков пшеницы.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАДЖИКИСТАНА

В настоящем разделе представлено обобщение собственных экспериментальных данных, касающихся рационального использования высокочольных углей месторождений Таджикистана.

Использование высокочольных углей в качестве горючего топлива при чольности выше 40% является экономически нецелесообразно т.к. вследствие низкой калорийности угля и неполного сгорания топлива и этого происходит выброс токсичных в атмосферу веществ и загрязнение окружающей среды.

В связи с этим возникает проблема поиска оптимальных путей использования высокочольных углей, в частности, глубокой переработки угля в замкнутом цикле и выделения на этой основе новых веществ и материалов.

Одно из направлений переработки высокочольных углей может включать оптимизацию получения КГ, который в условиях дефицита «голубого топлива» в нашей стране, может в определенной мере смягчить зависимость от внешних поступлений газа.

По литературным данным КГ является высококалорийным топливом, который в десятки, раз превышает калорийность газа, полученного по технологии «Синтез газа». В условиях отсутствия месторождений голубого топлива в Таджикистане, направление газификации с использованием КГ является актуальным и мало затратным в качестве побочных продуктов возможно выделение широкого набора веществ, которые являются потенциальными полупродуктами для химических производств.

Хорошо известно, что коксохимия является источником до 40% основных реагентов и полупродуктов для химических производств. Развитие коксохимии представляет собой раздел, который позволяет получать

дополнительно много веществ, с высокой добавленной стоимостью, в частности, полукокс, кокс, смолянистые вещества, каменноугольный пек и т.д.

В настоящем разделе обсуждаются вопросы оптимизации технологии получения КГ, разработки путей утилизации смолянистых отходов с получением каменноугольного пека.

Отдельным пунктом является отработка условий утилизации токсичных веществ, образующихся в процессе эксплуатации ныне действующих установок по газификации угля по технологии «Син-газа», используемых на ТАЛКО и на Восточной ТЭЦ.

Рассмотрены так же вопросы, касающиеся выделения из бурых углей гуминовых кислот, которые являются эффективными рост регулирующими средствами.

3.1 Термолиз высокозольных углей, основные продукты термолиза и кинетическая характеристика процесса формирования коксового газа.

В связи с тем, что КГ является доступным в выработке и имеет хорошую теплотворную способность, он может найти применение в качестве энергетического сырья на местных предприятиях, испытывающих острую потребность в этом виде топлива.

Источниками КГ могут следующие кластерные образования. Высокомолекулярные соединения составляют большую часть угля и проявляются в виде ГК, каменноугольной смолы и пека. При температурном воздействии на уголь свыше 200 °С начинается процесс десорбции воды и легких газов. Далее в температурном интервале 300-600 °С происходит деструкция высокомолекулярных соединений и выделение продуктов разложения в виде газа и каменноугольной смолы.

Следует отметить, что в последнее время широкое применение на предприятиях и в частности на ТАЛКО, находит технология газификации угля, базирующаяся на принципах получения «Синтез-газа».

В данной технологии проводится частичное сжигание угля для поддержания необходимой температуры реактора взаимодействие воды с остатком угля с образованием водородной составляющей. Газ, полученный по данной технологии, называется генераторным и обладает теплотворной способностью в десятки раз меньшей, чем природный газ и газ, полученный при разложении высокомолекулярных соединений угля.

Наша работа была направлена на детальное изучение процесса получения КГ, в особенности фракционного состава газов, полученных путем термолиза высокомолекулярных соединений, кинетики образования газов и определения их термодинамических характеристик с целью дальнейшей оптимизации представленной технологии.

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 «Зидди», расположенного на севере страны, удалось получить свыше 20% от общей массы летучих

органических веществ. Одновременно в результате термоллиза получаются прекрасные по своим техническим параметрам угольные адсорбенты.

Сведения по химическому составу углей широко представлены в литературе, откуда следует, что сопутствующие газы и летучие органические вещества представляют собой ценные исходные соединения, представляющие интерес для дальнейшей переработки.

Если рассматривать процесс сжигания угля с экологической точки зрения, то следует иметь в виду, что среди органических соединений, выделяющихся при термической обработке углей, могут быть высокотоксичные, что создает дополнительные проблемы экологического плана при массовом использовании угля быту и на производстве.

В связи этим предпринятое нами исследование преследует цель выделения в лабораторных условиях сопутствующих газов, разделения их по фракциям и поиск путей дальнейшей трансформации этих веществ в полезные и нетоксичные продукты для исключения выбросов этих веществ в окружающую среду.

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 составляющие компоненты угля месторождения «Зидди» в процентах от общей массы представлены в табл.10.

Таблица 10 - Состав угля по основным компонентам процентном соотношении

Влага	Смолистые вещества	Летучие кислоты	Летучие основания	Сопутствующие газы	Полукокс	Зола
8	2,6	3,5	1,5	19	65,1	21

Все выделяющиеся газы проявляют хорошую горючесть. Продолжительность десорбции газов зависит от содержания вещества в каждой фракции. Минимальное время, за которое данная фракция собиралась, составляло 25 мин, а максимальное соответствовало 50 мин.

Появление первых газообразных продуктов, соответствующих, по-видимому, процессу десорбции отмечено при 160 °С. 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. 11.

Таблица 11 - Объём выделившегося газа и временной интервал забора фракций газа

Температура реактора °С	Объём выделившегося газа		Время выделения газа мин
	мл	%	
225	200	1.53	25
285а)	60	0.46	25
365	2158	16.54	35
395	2760	21.16	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 3) следует, что при интервале температур 400-500 °С

происходит образование основной массы КГ. Указанная зависимость проходит через максимум, соответствующий температуре 400 °С.

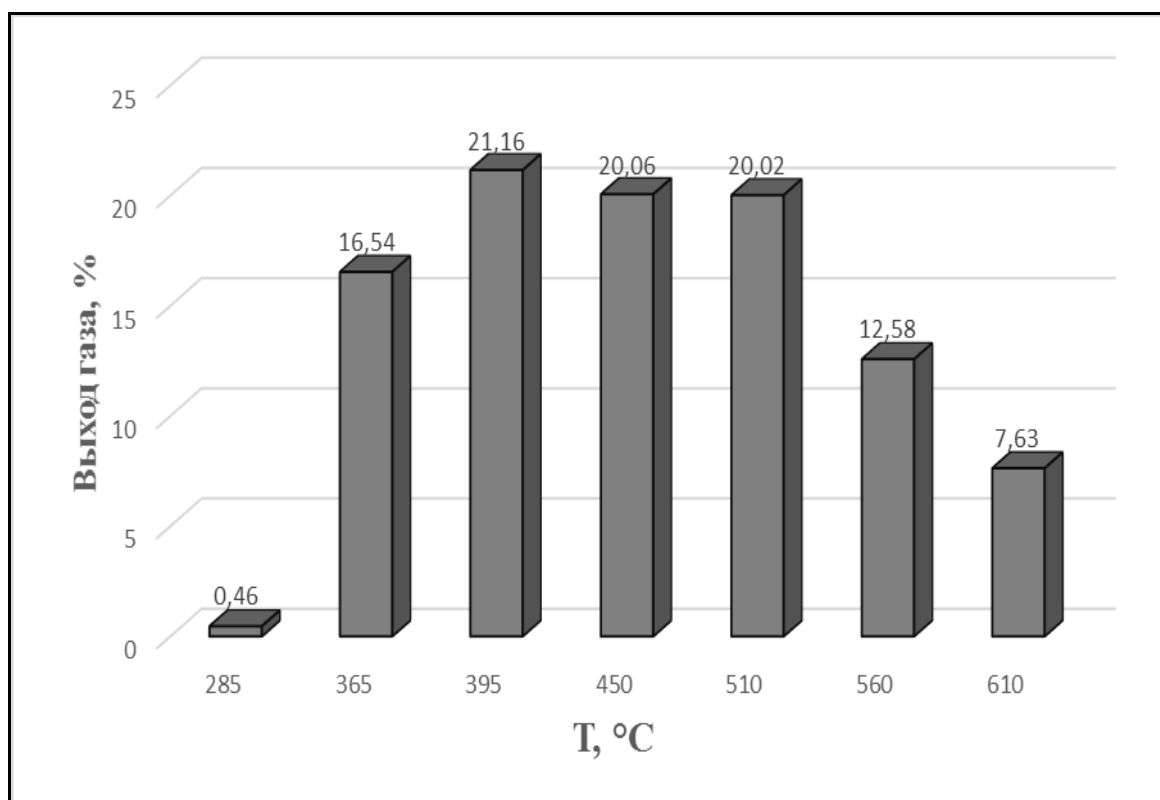


Рисунок 3 - Диаграмма распределения летучих веществ по каждой фракции в процентах от общего содержания.

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. 12).

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

Таблица 12 - Кинетические параметры десорбции

№ 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.13).

Таблица 13 - 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

В целом данные по ГЖХ анализу совпадают с полученными нами, данными по фракционированию сопутствующих газов.

3.1.1 Температурный режим и фракционный состав коксового газа, генерируемого из бурого угля

В предыдущем разделе было показано, что высокочольные угли при термоллизе образуют КГ в количестве до 20%. Характерным отличием этих углей является то, что они выветренные и старые угли. Так же в них отсутствуют ГК, которые могут быть одним из важных факторов, влияющих на образование КГ.

В связи с этим была поставлена цель – сравнить процессы образования КГ из двух типов углей, содержащих ГК, это бурые угли «Шураб» и угли, в которых ГК в заметных количествах отсутствуют, это угли «Зидди».

Ниже представлены данные, которые показывают, что фактор ГК является необходимо учитывать при создании технологии получения КГ и оптимизации параметров данного процесса.

Для выяснения основного источника, генерирующего КГ, был проведен анализ исследуемого угля на содержание ГК и битумных веществ, входящих

в состав ОМУ.

В дополнение к этому проводили анализ на содержание пирогенетической влаги и зольности, так как эти показатели способны влиять на скорость образования КГ.

Пирогенетическая вода отражает способность молекул отщеплять воду, а зола может выступать в качестве катализатора разложения органических молекул.

Полученные данные представлены в табл. 14.

Таблица 14 - 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

Так как содержание ГК и БВ, входящих в состав угля Шурабского месторождения в сумме не превышают 8% (табл. 14), можно полагать, что основными источниками, способными генерировать КГ, 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.

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 рисунке 4, из которого, видно, что максимальный выход КГ достигается в каждой фракции за временной отрезок (не более 50 мин), который определяется температурой термолиза.

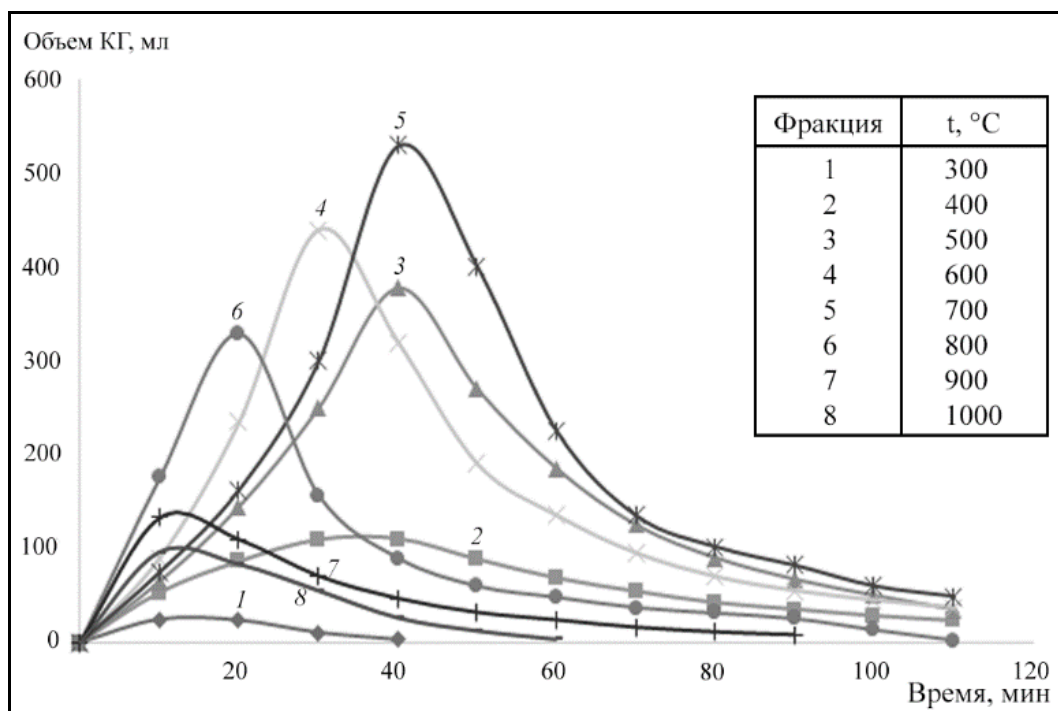


Рисунок 4 - Объем выделившегося коксового газа для каждой из восьми фракций в зависимости от продолжительности процесса термолитиза.

Полное завершение выделения КГ в каждой из восьми фракций находится в пределах 100 мин.

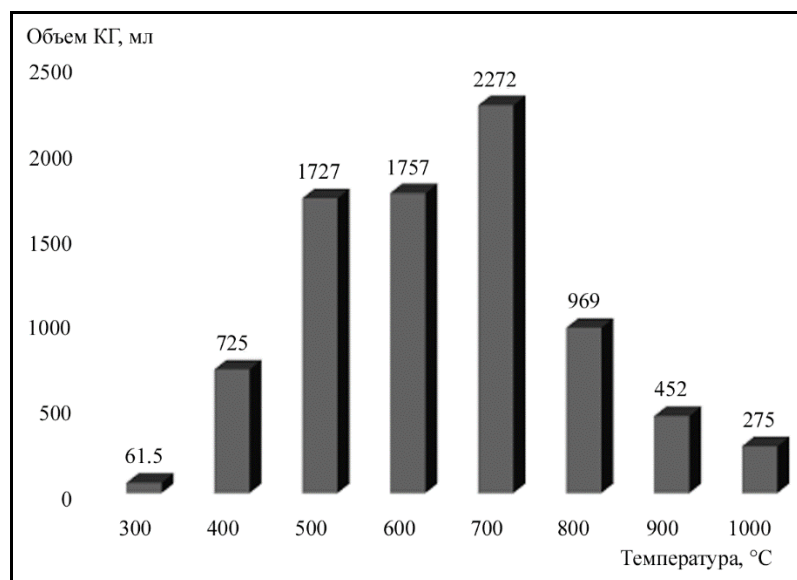


Рисунок 5 - Диаграмма, отражающая суммарный объем в каждой из 8 фракций выделившегося коксового газа в температурном интервале 300 - 1000 °C.

Как следует из рисунка 5, 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.

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.

Основные показатели данного процесса представлены в таблице 15.

Таблица 15 - 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	-	-

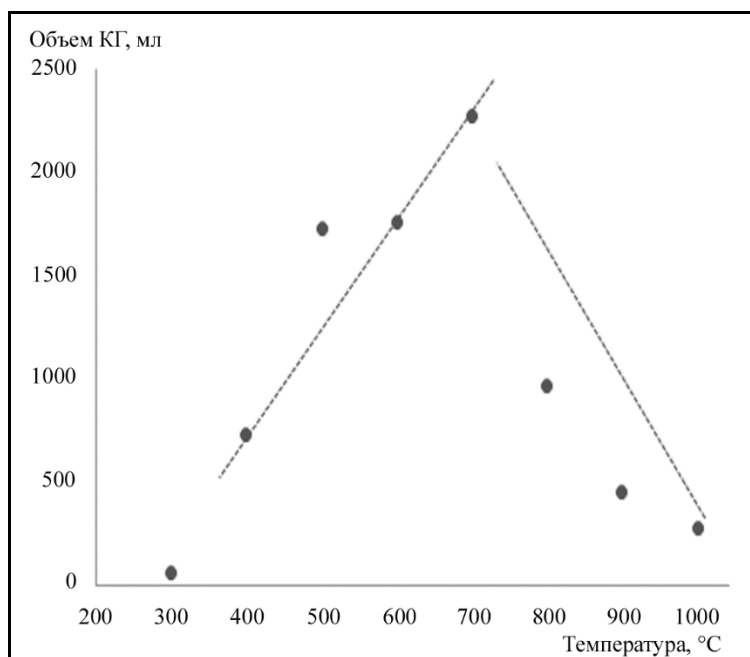


Рисунок 6 - Температурная зависимость выхода коксового газа.

Представив максимальный выход КГ в каждой из восьми фракций как функцию температуры, получим график, состоящий из двух прямолинейных участков (рис. 6).

Первый участок ограничен температурным интервалом 300-700 °C, а второй – 700-1000 °C. Непрерывное увеличение выхода КГ на первом участке может быть связано с разложением ОМУ. Зависимость выхода КГ от температуры, представленная графически на рисунке 6 может быть использована как калибровочный график для определения выхода газа в исследуемом интервале температур.

Общий выход КГ из 100г 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. 7 представлены кинетические кривые накопления КГ в восьми фракциях, на основе которых рассчитаны константы скорости образования КГ (табл. 16).

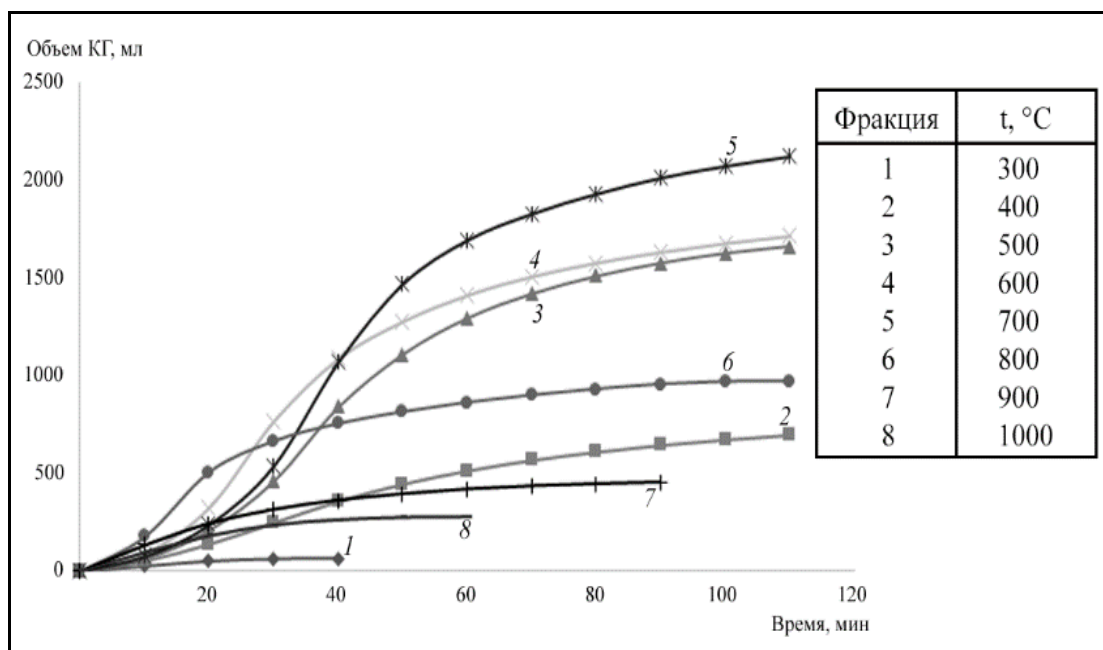


Рисунок 7 - Кинетические кривые накопления коксового газа в восьми фракциях.

Таблица 16 - 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

Как следует из табл. 16, в начальный период термолиза (фракции 1-4) наблюдается стабильное увеличение констант скоростей реакции, а потом – некоторое уменьшение их значений. Такое направление реакции, приводящей к образованию КГ, можно связать с различными химическими процессами, сопровождающими образование КГ.

На начальных стадиях термолиза, по-видимому, основной процесс образования КГ 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.

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

3.2 Выделение и фракционирование каменноугольной смолы с получением товарной продукции.

Одним из важных направлений экологически чистой переработки угля считается его газификация. В настоящее время исследования в области технологии газификации угля успешно развиваются во многих странах, и достигли уровня промышленного производства.

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.

Для уничтожения выделившейся ФВ предлагалось сжигание ее в топках ТЭЦ в качестве добавок к мазуту, однако, такой вид утилизации токсичных отходов оказался неэффективным и в целом не решал поставленных задач по экологической безопасности производства.

В связи с этим проведены исследования по утилизации отходов, образующихся на установках по газификации на ТАЛКО в плане создания безотходной технологии, результаты которых представлены в настоящем разделе.

На основе предложенной схемы (рис. 8) при полной утилизации 1 тонны ФВ может быть получено 6.3 кг суммы органических веществ и 0.35 кг смеси солей аминов.

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.

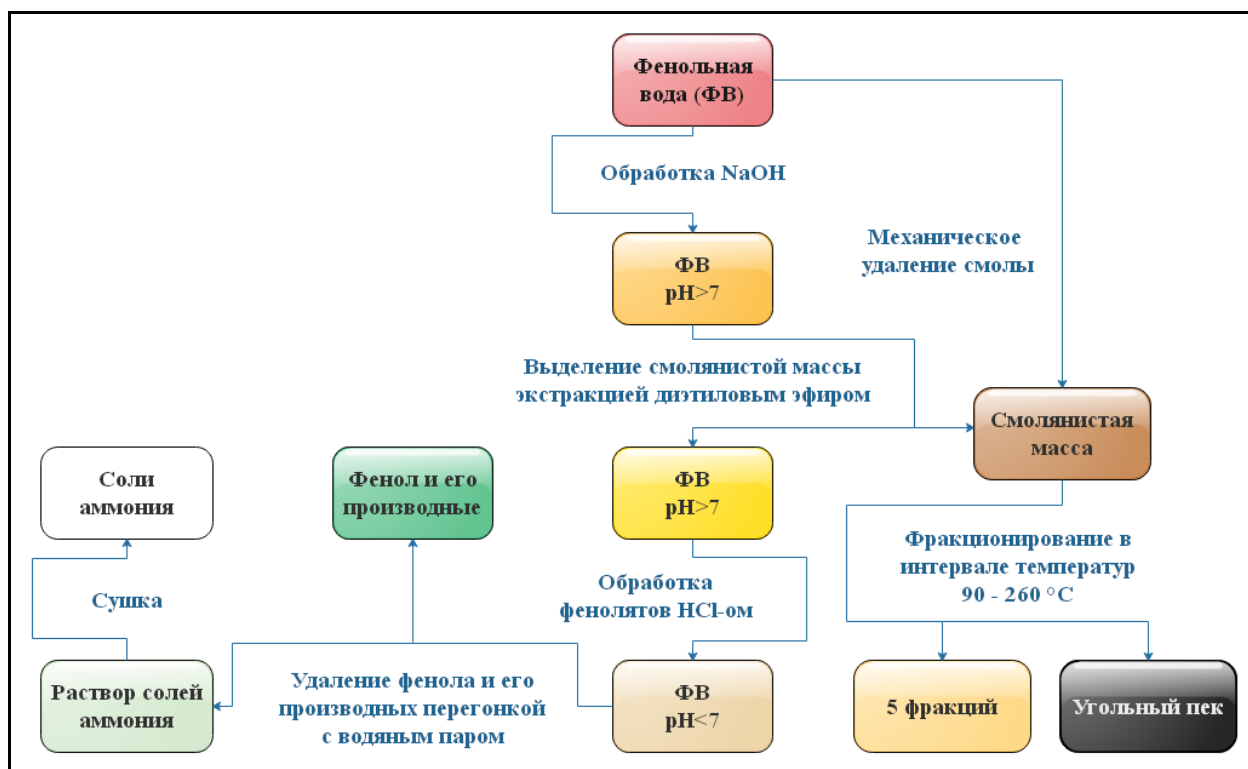


Рисунок 8 - Принципиальная схема переработки отходов газификации угля

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

В табл. 17 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.

Таблица 17 - Количество фракций, выход по массе, рассчитанный относительно взятой для перегонки каменноугольной смолы

№	Фракция	$T_{\text{кип}} (^\circ\text{C})$	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 при перегонке под вакуумом (66 мм рт. ст.).

На рисунке 9 представлена диаграмма по количественному составу фракций.

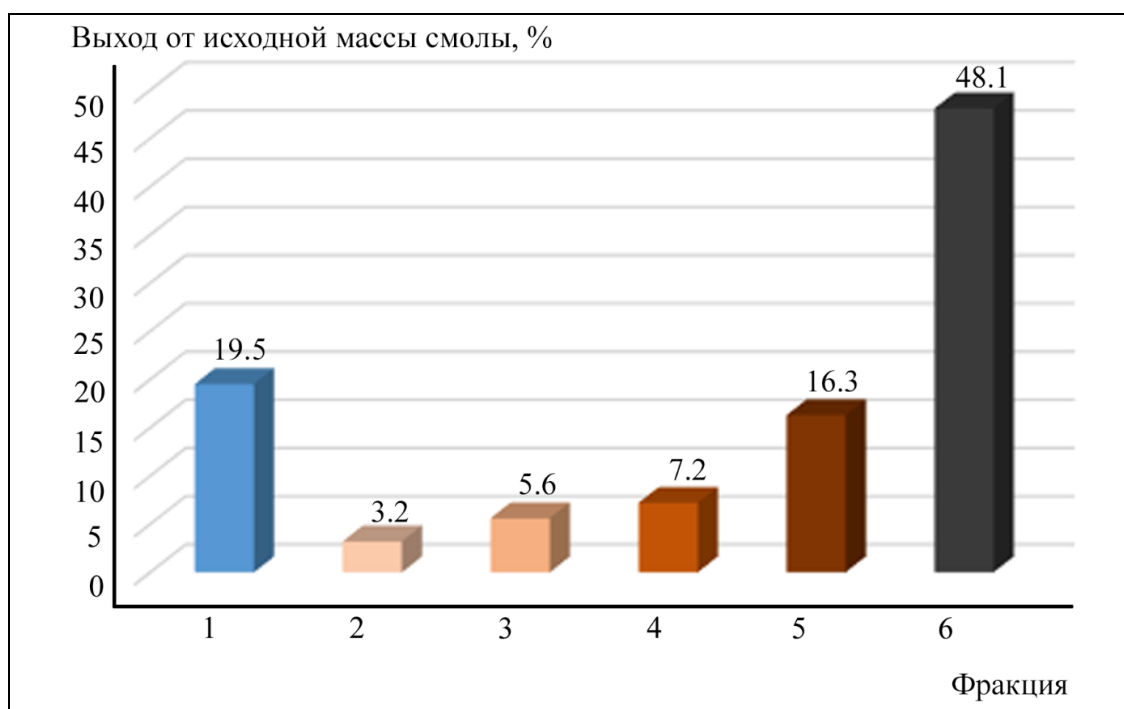


Рисунок 9 - Диаграмма по выходу легких фракций каменноугольной смолы (в процентах от исходной массы смолы)

Представлял определенный интерес по химическому составу полученного угольного пека. Для получения информации, касающейся наличия индивидуальных органических соединений использован хромато-масс спектральный метод.

На рис. 10 представлена ГЖХ хроматорграмма идентифицированных соединений. На основе совпадения параметров масс-спектров с имеющимися в электронной библиотеке базе данных удалось идентифицировать в смеси

более 50 индивидуальных соединений, в том числе производные: бензола, нафталина, азуллена, индена, дибензофурана, пиридина, антрацена, фенантрена, толилацетилен, пирена и других химических соединений.

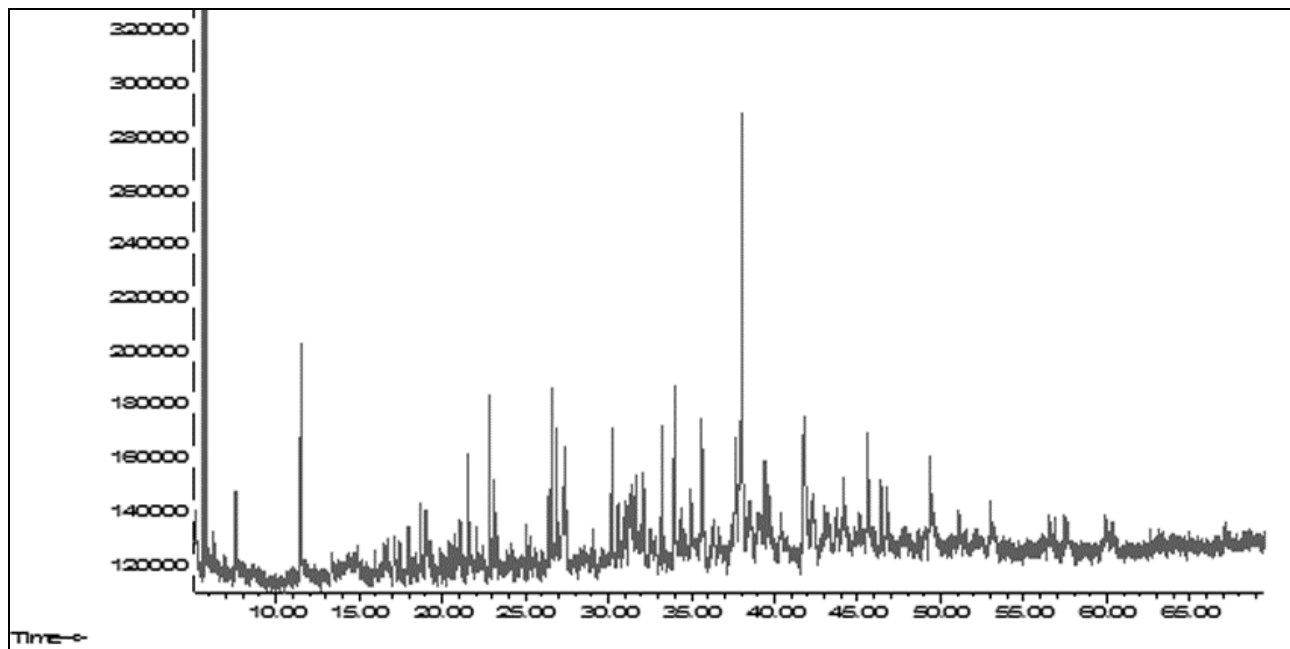


Рисунок 10 - Хроматограмма толуольного экстракта угольного пека

Исходя из химического состава и природы образующих угольный пек непредельных и гетероциклических соединений, можно заключить, что при высокой температуре происходит полимеризация непредельных соединений в новый матричный элемент гетероциклический полимер, включающий элементарные ячейки выше перечисленных соединений. При этом, в отличие от исходной органической массы, обладающей резким неприятным запахом, образовавшийся полимер не имеет запаха.

Уголь является основой для производства таких затребованных продуктов, как угольные электроды для резки металлов, поддоны электролизных ванн и обожжённых анодов и др., в связи с чем, целесообразно было выяснить возможность использования полученного полимера (пека) в качестве связующего для производства угольных электродов.

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.

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.

В более ранних исследованиях сотрудников Института химии АН РТ, проведена оценка углей различного генезиса по параметру спекаемости, откуда следует, что наилучшей спекаемостью обладают угли месторождения «Фон-Ягноб». Однако, существенное ограничение в широком использовании углей данного месторождения связано с их относительно высокой зольностью в пределах от 7% и выше.

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.

В качестве связывающих добавок в производстве угольных электродов используют нефтяной и угольный пек. Большей эффективностью обладает нефтяной пек, однако, его использование в условиях Таджикистана ограничено трудностями с доставкой и высокой стоимостью. В нашей работе использован угольный пек, полученный в лабораторных условиях при термическом разложении угля.

На рис.11 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% т.е. отмечено практически полное спекание органической массы.



Рисунок 11 - Процент спекшейся шихты, состоящей из угля месторождений «Назар-Айлок» и «Фон Ягноб» в зависимости от содержания в шихте угольного пека.

Дальнейшее увеличение содержания угольного пека до 30% не приводит к существенным изменениям в выходе спекшейся массы. Более того отмечено снижение выхода конечного продукта.

3.3 Анализ химического состава углей месторождений «Шураб» и «Шишкат», рекомендации по рациональному использованию этих углей.

Важным составляющим угля являются органические кластеры, позволяющие при определенных условиях получать из угля ценные продукты: такие как химические реактивы, полупродукты для химической промышленности, стимуляторы роста и развития сельскохозяйственных культур типа ГК.

Наиболее полно с точки зрения влияния на урожайность сельскохозяйственных культур исследованы ГК в регионах, где содержание

гумуса в почве достаточное для хорошего плодородия и внесение ГК не является актуальным. Для почвенного покрова на лессовой основе, как в случае природных условий Таджикистана, внесение дополнительных удобрений типа ГК крайне необходимо. До последнего времени этому вопросу не уделялось должного внимания вследствие отсутствия надежного источника ГК.

Проведенные исследования по содержанию ГК в углях месторождений Таджикистана показали, что основные месторождения с большими разведанными запасами угля такие как «Зидди», «Фон Ягноб» и «Назар Айлок» не содержат ГК в достаточном количестве и не представляют интерес для промышленной переработки с целью получения ГК.

В связи с этим, продолжены аналогичные работы с углем, пробы которых взяты с месторождений с небольшой мощностью пластов угля. Оказалось, что перспективным в этом плане, по данным проведенных анализов являются месторождения «Шишкат» и «Шураб», расположенные на севере Таджикистана, в Согдийской области.

На месторождение «Шишкат» выявлен угольный пласт мощностью 2-2,5 м, который находится в нижней части терригенно-угленосной формации юрского периода. Общая мощность юрских отложений данного месторождения составляет 45-50 м.

По нашим данным угли имеют повышенную влажность 21—23%, зольность от 10,8 до 16,2%, выход летучих веществ составляет 32-52%. Теплотворность в расчете на сухую массу достигает 7000 ккал/кг. В зоне окисления данные угли имеют высокое содержание ГК. Спектральным анализом определено наличие в них таких элементов как Cr, Co, Pb, Zn, Cu, W и др. содержание которых превышает их кларки в углях других месторождений на 2-3 порядка. Таким образом, помимо ГК ценность этих углей связана и с возможностью получения из золы углей ряда редких элементов.

С химической точки зрения угли месторождения «Шураб» описаны довольно полно в литературе и наш интерес к ним связан, прежде всего, с достаточным содержанием в них ГК (9%) и проведении сравнительного исследования активности ГК, выделенных из углей различного генезиса. Можно отметить, что влажность углей месторождения «Шураб» достигает 13-15%, зольность 6%, выход бензол-спиртового экстракта согласно ГОСТ 10969-91 – 1,36%, летучие вещества до 27%.

Нами определено, что содержание ГК в исследуемых углях месторождения «Шураб» находится в пределах 9%, что более чем в четыре раза меньше чем их содержание в углях месторождения «Шишкат» (40%).

В настоящее время уголь в Таджикистане, остается основным энергетическим сырьем и практически не перерабатывается как источник химических продуктов. Технология глубокой переработки предполагает значительное расширение ассортимента полезных веществ, выделенных из угля в число которых входят ГК.

Ниже приведены данные, касающиеся, выделения ГК из угля месторождений «Шишкат» и «Шураб» в чистом виде и в виде гуматов натрия и калия.

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.

Известно, что ГК положительно влияют на рост и развитие ряда сельскохозяйственных культур, которые по эффективности воздействия условно разделены на четыре группы: а) картофель, помидоры, сахарная свекла (наибольшая); б) пшеница озимая и яровая, ячмень, овес, просо, кукуруза, рис, люцерна (заметная); в) маш, горох, фасоль, чечевица, арахис,

кунжут (слабая), г) подсолнечник, хлопчатник, тыква, клещевина (нет эффекта).

В настоящем разделе приведены данные, касающиеся исследования сравнительной рост регулирующей активности солей ГК, полученных из угля месторождений «Шураб» и «Шишкат», на примере озимой пшеницы сорта «Краснодарский». 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. Оценка степени влияния содержание микроэлементов в ГК, выделенных из различных месторождений угля на их активность является предметом настоящего исследования.

Количественное содержание металлов косвенно отражается в минеральном остатке, полученном после прокаливании 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».

Оценка рост 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 и без их обработки.

В табл. 18 приведены данные по отмеченным выше показателям роста и развития посевов пшеницы для натриевых и калиевых солей ГК, имеющих концентрацию активного вещества 0,005% и 0,05%, полученных из угля месторождений «Шишкат» и «Шураб». 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. Представленные данные по росту и развитию посевов пшеницы являются средними по измерениям параметров для 10 ростков.

Таблица 18 - 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

На рис.12 и 13 полученные экспериментальные данные представлены в виде диаграмм.

Как следует из представленных данных, обработка растений раствором ГК, имеющего концентрацию 0,005%, по сравнению с раствором имеющего концентрацию 0,05% дает больший прирост длины стебля и зеленой массы в среднем до 15% по длине стебля и значительно больший эффект по накоплению зеленой массы - выше 50%.

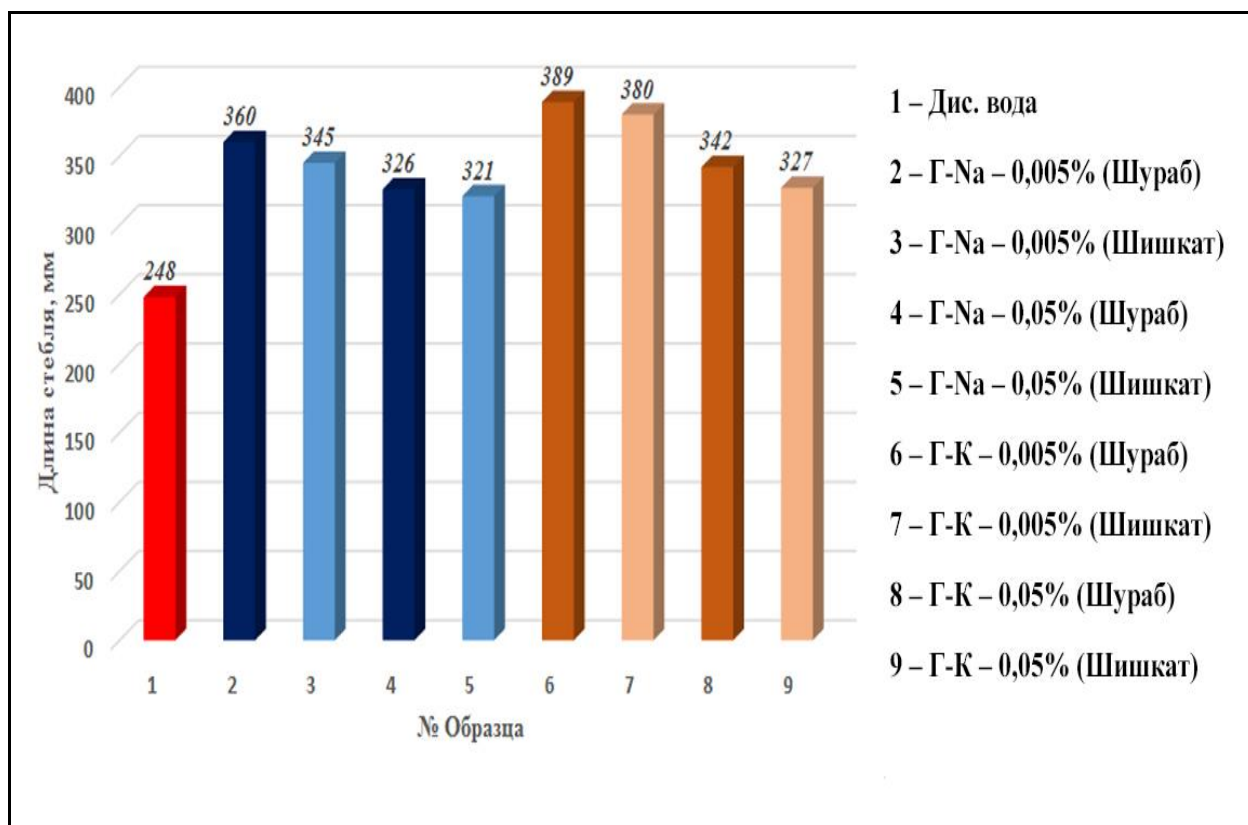


Рисунок 12 - Зависимость длины стебля пшеницы от концентрации используемых солей гуминовых кислот.

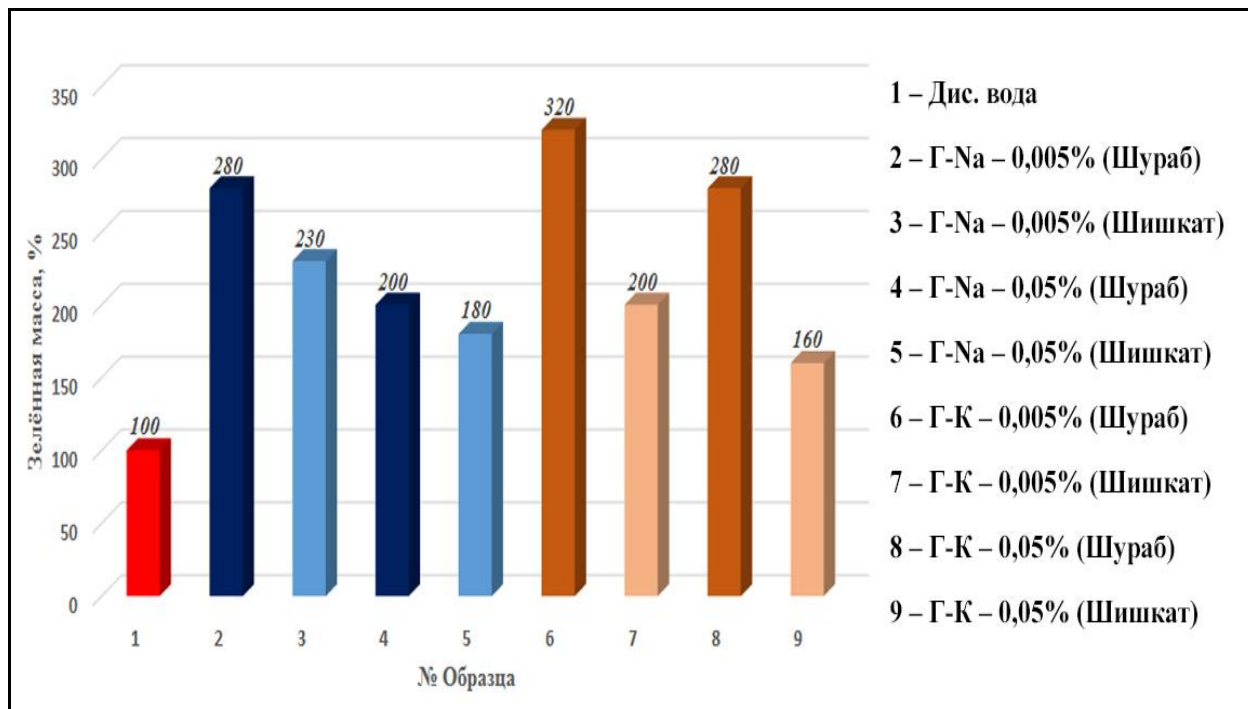


Рисунок 13 - Влияние концентрации солей гуминовых кислот на накопление зелёной массы озимой пшеницы.

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

2.4 Биологически активные составляющие бурых углей месторождений «Шураб» и «Шишкат»

Угольные месторождения Таджикистана представлены многими типами углей. Задачей диссертационной работы явилось не только выработка рекомендаций по возможным направлениям переработки высокозольных углей («Зидди» и «Фон-Ягноб»), но и бурых углей, представленных месторождениями «Шураб» и «Шишкат».

Особенностью углей этих месторождений является высокое содержание гуминовых кислот, которые по литературным данным обладают высокой биологической активностью.

В связи с тем, что гуминовые кислоты, полученные из углей месторождений Таджикистана практически не исследованы, данный раздел диссертационной работы позволяет в какой-то мере восполнить этот пробел.

Согласно литературным данным, ГК, выделенные из природных источников, таких как торф, сапропель и уголь, имеют значительную биологическую активность.

Поэтому, было целесообразно, проверить биологическую активность полученных нами ГК.

Эффективность препарата оценивали по показателям красса, приведенным в таблице 19.

Из таблицы видно, что применение препарата гуминовых кислот курам-несушкам способствует увеличению привеса на 12% и яйценоскости на 5,7%, средней массы яиц - на 0,75%, выводимости молодняка - на 1,6%.

Таблица 19 - Показатели контрольных и опытных кур-несушек.

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



Рисунок 14 - Общая технологическая схема переработки угля

Выводы

1. Разработаны физико-химические основы переработки высокозольных углей месторождений Таджикистана, направленной на получение органических субстанций и коксового газа (до 33%). Рассчитаны кинетические параметры образования коксового газа в температурном интервале 300-1000 °С. Найдено, что основная масса (до 70%) коксового газа 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. Проведенные испытания показали, что данный продукт является хорошим связующим материалом для создания угольных электродов. При добавлении данного угольного пека в количестве до 20% от общей массы угольной шихты спекаемость угольной массы достигает до 97%.

3. Выявлены основные угольные месторождения, являющиеся источниками гуминовых кислот. Такими являются месторождения бурого угля «Шураб» и «Шишкат» на севере Таджикистана. Показано, что внесение солей гуминовых кислот в рацион питания молодняка домашней птицы способствует увеличению привеса 3 месячных птенцов на 12-15%, яйценоскости на 5-7%, средней массы яиц - на 0,75% и выживаемости молодняка - на 1,6%.

4. Применение солей ГК при до посевной обработки озимой пшеницы способствует сокращению времени начала 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 «Шишкат» по всем параметрам растения в исследованном интервале концентраций. Калиевые соли более активны по сравнению с натриевыми солями.

5. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of coal. / J.G. Speight. - Third edition - New York. McGraw-Hill, 2008. – 807 p.
2. Рахманкулов, Д. Л. О проблеме истощения мировых запасов нефти / Д. Л. Рахманкулов, С. В. Николаева, Ф. Н. Латыпова, Ф. Ш. Вильданов // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – №2. – С. 5-35.
3. Рахманкулов, Д. Л. Развитие работ по альтернативным источникам энергии, органического топлива и углеводородов в целях экономии нефтяного сырья / Д. Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, У. Б. Имашев, Ф. Н. Латыпова // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т. 12. – № 4. – С. 5-26.
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., Поплавский В. М., Сидоров Г. И., Чебесков А. Н., Лепендин Е. В. Производство моторных топлив из бурых углей методом гидрогенизации с применением ядерных технологий: Материалы междун. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2003. – С. 2.

11. Поплавский, В. М., Сидоров Г. И., Декусар В. М., Кричко А. А., Малолетнев А. С., Заманов В. В., Косушкин В. Г. Использование атомной энергии и в производстве синтетического моторного топлива из угля и тяжелых нефтяных остатков: Мат. междун. форума «Высокие технологии XXI века».— М., 2005.— С. 17.
12. 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. Новая технология производства моторных топлив из угля с применением атомной энергии: Мат. седьмого междун. форума «Высокие технологии XXI века». – М., 2006. – С. 20.
13. Кричко, А. А., Озеренко А. А. Новая концепция глубокой переработки углеводородного сырья: 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. Абдурахимов, Б.А. Угольная промышленность Таджикистана: сырьевая база, состояние, развитие и перспективы / Б.А. Абдурахимов, Р.В. Охунов // Душанбе: «Недра», 2011. – 248 с.
19. Лучников, В.С. Перспективы угленосности Таджикистана / В.С. Лучников // Душанбе: Госгеолфонд, 1995 г.
20. Терентьев, Г. А. Моторные топлива из альтернативных сырьевых источников / Г. А. Терентьев, В. М. Тюков, Ф. В. Смаль // - М.: Химия, 1989. – 271 с.
21. Кузнецов, Б. Н. Моторные топлива из альтернативного нефти сырья / Б. Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал.– 2000.– Т.6, № 4.– С. 51-56.
22. Кузнецов, Б. Н. Новые подходы к химической переработке ископаемых углей / Б. Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал– 1996.– № 6.– С. 50-58.
23. Vaughman, G. L. Synthetic fuels Handbook–Denver: Cameron Engineers Inc., 1978.
24. Лapidус, А. Л. Уголь и природный газ – источники для получения искусственного жидкого топлива и химических продуктов / А. Л. Лapidус, А. Ю. Крылова // – М.: Знание. – 1986. – 48 с.
25. Кричко, А. А. Состояние и перспективы производства жидкого топлива из угля / А. А. Кричко // – М.: ЦНИЭИ уголь. – 1981. – 38 с.
26. Probststein, R. F. Synthetic fuels / R. F. Probststein, R. F. Hicks //New York: McGraw-Hill. – 1982.– 490 pp.
27. Еремин, И. В., Жарова М. Н., Скрипченко Г. Б. // Химия твердого тела. – 1981. – № 1. – С. 86.
28. Кричко, А.А. Гидрогенизация угля в СССР / А.А. Кричко // М.: ЦНИЭИуголь. – 1984. – 48 с.
29. Freel J., Jackson D., Schmid D. // Chem. Eng. Prog. – 1981. – V. 77, №5. – P. 86.

30. Wade, D.T., Ansell L. L., Epperly W. R. // Chemtech.– 1982.– V. 12, №4.– P. 242.
31. Langhoff J. // Canadian J. Chem. Eng. – 1980. – V. 58, N 6. – P. 693.
32. Wolowski E., Hosand H. // Erdöl und Kцhle. – 1983.– V. 36, N 8.– P. 373.
33. Кричко, А. А., Лебедев В. В., Фарберов И. Л. Нетопливное использование углей / А. А. Кричко, В. В. Лебедев, И. Л. Фарберов // М.: Недра. – 1978. – 215 С.
34. Кричко, А. А. Развитие углехимии за 50 лет / А.А. Кричко// М.: Недра. – 1984. – С. 52.
35. Янковский, С. А. Особенности физико-химических превращений смесевых топлив на основе типичных каменных углей и древесины при нагреве / С.А. Янковский, Г.В. Кузнецов // Химия твердого топлива. – 2019, №1, с. 26-33
36. Кузнецов, П.Н. Влияние соединений кальция на процесс паровой газификации карбонизированных бурых углей / П. Н. Кузнецов, Е. С. Каменский, Л. И. Кузнецова, Б. В. Поляков, С. М. Колесникова // Химия твердого топлива. – 2019, №1, с. 41-47
37. Зайцев, А.С. Газификация водоугольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности / А. С. Зайцев, Р. И. Егоров, П. П. Ткаченко, М. В. Белоногов. // Химия твердого топлива. – 2019, №1, с. 54-60
38. Жеребцов, С.И., Оптимальные параметры получения гуминовых кислот из бурых углей с определенным структурно-групповым составом / С. И. Жеребцов, К. С. Вотолин, Н. В. Малышенко, О. В. Смотрина, В. Дугаржав, З. Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2019, №5, с. 3-11
39. Холливуд, П. Превращение угля в экологически чистое топливо / П. Холливуд // Нефтегазовые технологии. – 2006. – № 4. – С. 67.
40. Шиллинг, Г. Газификация угля / Г. Шиллинг, Б. Бонн, У. Краус; пер. с нем. С.Р. Исламова. – М.: Недра, 1986. – 175 с.

41. Калечица, И.В. Химические вещества из угля / пер с нем. И.В. Калечица // М.: Химия. – 1980. – 616 с.
42. Karpenko, E.I. Plasma–Fuel Systems for Enhancement Coal Gasification and Combustion / E.I. Karpenko, V.E. Messerle, A.B. Ustimenko // Presentations Abstracts of 30th International Symposium on Combustion. – University of Illinois at Chicago, July 25–30, 2004. – P. 110.
43. Serbin, S.I. Investigation of the working processes in a gas turbine combustor with steam injection / S.I. Serbin, A. Mostipanencko, I. Matveev // Proceedings of the ASME/JSME 8th Thermal Engineering Joint Conference. – Honolulu, Hawaii, USA, March 13-17, 2011. – AJTEC2011-44042. – 6 p.
44. Serbin, S.I. Theoretical investigations of the working processes in a plasma coal gasification system / S.I. Serbin, I. Matveev // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2010. – Vol. 38. – Issue 12. – P. 3300-3305.
45. Липович, В. Г. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц, Б. М. Равич, Г. Д. Харлампович, Э. Э. Шпильрайн, И. П. Крапчин, А. В. Полубенцев, В. В. Тутурина, Г. П. Лебедева, Т. М. Белослюдова, В. В. Земсков, С. К. Мартянова, М. В. Левинзон // М.: Химия. – 1988. -336с.: ил.
46. 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.
47. Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш, В. А. Меньщиков, Г. Л. Аврех // М.: Химия, 1987. – 238с.: ил.
48. Макаров, Г. Н. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: Уч-к для вузов / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев, А. П. Бронштейн, А. П. Фомин, Б. Н. Житов // М.: Химия. – 1968. – 496с.: ил
49. Исобаев, М.Д. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля / М. Д. Исобаев, Э. Х. Пулатов, Т. Х. Абдуллаев, М. З. Турдиалиев, М. Д.

Давлатназарова, Ш.А. Мингбоев. // Изв. АН РТ. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и техн. н., 2013, №3 (152), с.52-58.

50. 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
51. Турдиалиев, М.З. Фракционный состав продуктов анаэробного термолиза углей месторождений Таджикистана / Турдиалиев М.З., Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х. // Респ. научно-практ. конф. Душанбе. 2011, с.150.
52. 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.
53. 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.
54. Твердов, А. А. Перспективные направления использования углей / А. А. Твердов, А. В. Жура, С. Б. Никишичев // Глобус, № 2, (05) май 2009, с. 16-19.
55. 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
56. Ефремов, С.А. Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газоздушных смесей / С.А. Ефремов, А.Т. Кабулов, С.В. Нечипуренко // Журнал Труды Кольского научного центра РАН, 2015, с. 527-531

57. Кузнецов, Б.Н. Термическая обработка гидролизного лигнина в реакторе с циркулирующим слоем / Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.А. Винк, В.В. Головина // Химия растительного сырья. 1999. №2. С.53–59
58. 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, март №1, с. 67-71
59. 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
60. Мирсаидов, И.У. Природные сорбенты для очистки урансодержащих вод / И.У. Мирсаидов, Н.Н. Рахматов, Х.М. Назаров, Ф.Дж. Саломов, академик АН Респ. Таджикистан У.М. Мирсаидов // Докл. АН Респ. Таджикистан, 2015, том 58, №12, с. 1119-1129.
61. 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.
62. 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.
63. Страхов, В.М. Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса для электротермических производств / Страхов В.М. – М; Кокс и Химия, Metallurgizdat № 9 Год: 2008 С. 44-49.
64. 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.
65. 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.
66. Чеснокова, Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы / Н.В. Чеснокова, Н.М. Микова, И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1, 2014, №7, с.42-53.
67. Габрук, Н. Г. Получение, активация и модификация углеродного материала из скорлупы грецкого ореха / Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, Т.А. Шутеева, Д.Е. Смальченко // Научные Ведомости БелГУ, Сер. естеств. науки, 2013, №7 (160), вып. 24, с. 114-116.
68. Федорова, Н.И. Влияние зольности каменных углей на качественные характеристики и спектров их ИК-спектров / Н.И. Федорова, В.Ю.Малышева, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского Гос. Техн. Университета, 2016, №2, с. 111-116.
69. Кузнецов, Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б. Н. Кузнецов // Соровский образовательный журнал, № 12, 1999, с. 29-34.
70. Пирузян, А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / А.В. Пирузян, Т.Н. Боковинова, Ю.В. Найденов // Научн. Журн. "Фундаментальные исследования" Росс. Акад. Естествознания, №10, 2008, (www.rae.ru)
71. Патраков, Ю.Ф. Получение и исследование углеродных сорбентов из длиннопламенного угля / Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова, О.С. Гладкова // Химическая технология, №3 (67), 2008, с.88-90
72. Литвиненко, М. С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М. С. Литвиненко, И. М. Носалевич. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962.

73. Макаров, Г. Н. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович, Ю. Г. Королев, А. П. Бронштейн, А. П. Фомин, Б. Н. Житов // М.: Химия. – 1968. – 496с.: ил
74. Свентославский, В. В. Физическая химия каменноугольной смолы / В. В. Свентославский // – М.: ИЛ, 1958. – 370 с.
75. Глузман, Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1957. – С. 416-462.
76. Камнева, А. И. Лабораторный практикум по химии топлива / А. И. Камнева, Ю. Г. Королев. – М.: Типография МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1968. – 124 с.
77. Nakamura, D.N. Global ethylene capacity increases slightly in 06 / D.N. Nakamura//Oil and Gas Journal. - 2007. - Vol.105, - № 27. - P. 45-48.
78. Беренц, А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза /А. Д. Беренц, А. Б. Воль-Эпштейн, Т. Н. Мухина, Г. Л. Аврех – М.: Химия. – 1985. – 216с.
79. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов/ В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М.: Химия, 1980.–336 с.
80. Иванова, Н.В. Влияние асфальтенов на индекс корреляции тяжелой смолы пиролиза как сырья для получения технического углерода [Электронный ресурс] / Н. В. Иванова. – Режим доступа: <http://sno.gubkin.ru/doklad.php>, свободный.
81. Красникова, О. В. Нефте/каменноугольные пеки, полученные совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств [Электронный ресурс] /О.В. Красникова. – Режим доступа: <http://uoc.ustu.ru/index.files/pdf/396.pdf>, свободный.
82. Орочко, Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д. И. Орочко, А. . Сулимов, Л.Н. Осипов. – М.: Химия, 1971.–352 с.

83. Сулимов, А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья/А. Д. Сулимов. – М.: Химия, 1975.–304 с.
84. Кобе, К.А. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки: в 10 т. Т.9-10/ К.А. Кобе, под ред. Дж. Дж. МакКета; пер. с англ. и ред. инж. И.И. Абрамсона.–М.: Химия, 1970. – 372 с.
85. Гуревич, Д.А. Фталевый ангидрид / Д.А. Гуревич.– М.: Химия, 1968.– 233.
86. Доналдсон, Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда /Н. Доналдсон; пер. с англ.–М.: Госхимиздат, 1963.–656 с. 11.
87. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов.–Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
88. Разумовский, С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков //. –М.: Наука, 1974. 322 с.
89. Камьянов, В.Ф. Озонолиз нефтяного сырья / В.Ф. Камьянов, А.К. Лебедев, П.П. Сивиролов // –Томск: МГП «Раско», 1997. 271 с.
90. Камьянов, В.Ф. Озонолиз в переработке природного углеводородного сырья / В.Ф. Камьянов, П.П. Сивиролов, И.Ю. Литвинцев, Т.В. Антонова // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. №7. С. 141-155.
91. Справочник коксохимика // М.: Металлургиздат. 1966. – Т. 3. – С. 229.
92. Технические условия ТУ 113-03-498-86 «Проскан» взамен ТУ 6-03-13-14-80 «ХСТН – раствор сухих солей» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. Кемерово, 1986. – 26 с.
93. Технические условия ТУ 6-03-13-23-80 «ХСТН – водный раствор» с извещением об изменении ТУ от 01.01.83 / Руковод. разработ. И.А. Ощепков. Кемерово, 1980. – 19 с.; Технические условия ТУ 113- 03-13-88 «Солут» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. Кемерово, 1988. – 21 с.

94. Технические условия ТУ 113-03-488-84 «ЩСПК – щелочной сток производства капролактама» / Руковод. разработ. И.А. Ощепков и др. М., Кемерово, 1984. – 40 с.
95. Исследование влияния добавки отходов производства капролактама и диафена «ФП» на процессы коксования углей: Отчет о НИР / КузГТУ; Руковод. работы И.А. Ощепков, Кемерово, 1984. - № ГР 81076938. – 57 с.;
96. Ощепков, И.А. Химическая переработка твердых топлив на стадиях подготовки и переработки / И.А. Ощепков // Уголь. 2002. – № 12. – с. 49-50.
97. Исследование влияния добавки отходов производств капролактама и диафена «ФП» на процессы обогащения и дробления каменных углей: Отчет о НИР / КузГТУ; Руковод. работы И.А. Ощепков, Кемерово, 1984. – № ГР 81076938. – 59 с.
98. Ощепков, И.А. Бесцементные бетонные смеси для закладки подземных выработок / И.А. Ощепков // Известия вузов. Горный журнал. 2002. – № 4. – С. 105-110
99. Ощепков, И.А. Термодинамическое обоснование влияния натриевых солей карбоновых кислот на высокотемпературные процессы синтеза алюмосиликатных конгломератов / И.А. Ощепков, П.Т. Петрик, М.И. Ощепков // Вестник КузГТУ. 2000. – № 4. – С. 28-30.
100. Ощепков, И.А. Исследование и разработка процесса получения чистого бензола на активированном алюмомолибденовом катализаторе / И.А. Ощепков // Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Кемерово. 1977. – 140 с.
101. Ощепков, И.А. О коксовании углей с добавками Na-солей органических и минеральных кислот / И.А. Ощепков // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив.,. 2006. – № 5. – С. 102-104.
102. Лозбин, В.И. Получение товарных продуктов из отходов коксохимического производства / В.И. Лозбин, С.В. Мочальников, Г.А.

- Солодов // Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. – Заринск: Алтай-кокс, 2005. – С. 162–170.
103. Лозбин, В.И, Углехимия в Кузбассе. Анализ и перспективы / В.И. Лозбин, Г.А. Солодов, Б.Г. Трясунов // Химия – XXI век. Новые технологии, новые продукты. – Кемерово, 2002. – С. 56–59.
 104. Чистяков, А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных / А.Н. Чистяков // смол. – Челябинск: Metallургия, 1990. – 234 с.
 105. Коляндр, Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л.Я. Коляндр // М.: Metallургия, 1962. – 389 с.
 106. Гоголева, Т.Я. Фракционирование каменноугольной смолы с расширением ассортимента фракций / Т.Я. Гоголева, Е.Т. Ковалев, М.А. Красуля // Кокс и химия. – 1992. – № 7. – С. 26–28.
 107. Павлович, О.Н. Особенности ректификации антраценовой фракции каменноугольной смолы / О.Н. Павлович, Г.Б. Лехова, Г.Д. Харлампович // Кокс и химия. – 1980. – № 12. – С. 24–27.
 108. Надиров, Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы: в 5 т. / Н.К. Надиров // Алматы: Ғылым, 2001. Т. 3. Нетрадиционные методы переработки. 414 с.
 109. Ваксман, С. А. Гумус: происхождение, химический состав и его значение в природе / С. А. Ваксман // М.; Л., 1937.
 110. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод/ Дж. Драйвер Пер. с англ. Л.Н. Барабанова и Г.А. Соломина // М., 1985. – 440 с., ил.
 111. Кухаренко, Т. А. Химия и генезис ископаемых углей / Т. А. Кухаренко // М., Госгориздат. – 1960. – 380 с. ил.
 112. Лопотко, М. З. Озера и сапропель / М. З. Лопотко Под ред. чл.-кор. АН БССР И. И. Лиштвана. Минск. – 1978. – 88 с.
 113. Трусов, Л. Г. Материалы к изучению почвенного гумуса. Часть I. Процессы образования "гуминовой кислоты"// Матер, по изучению русских почв. - Петроград: Типография М. М. Стасюлевича, 1917. 210 с

114. Тюрин, И. В. Органическое вещество и его роль в почвообразовании плодородия. Учение о почвенном гумусе / И. В. Тюрин. М.- Л.: Сельхозгиз, 1937.- 288 с.
115. Элингтон, Д. Органическая геохимия / Д.Элингтон, Д. Мэрфи // Л., Недра. – 1974. – 487 с.
116. Adhikari, M. Soil organic matter humus / M. Adhikari, B. Mandal // Sci. and Cult. 1979. Vol. 45. N 4.
117. Александрова, Л. Н. Процессы гумусообразования в почве// Гумусовые вещества почвы (их образование, состав, свойства и значение в почвообразовании и плодородии) Там же. Т. 142. Л.; Пушкин, 1970.
118. Александрова, Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л. Н. Александрова // Л., Наука. – 1980. – 288 с.
119. Гришина, Л. А. Гумусообразование и гумусное состояние почв / Л. А. Гришина // М., МГУ. – 1986. – 245 с.
120. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова // М., Изд-во: АН СССР. – 1963. – 315 с.
121. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв. М., 1974.
122. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.
123. Schnitzer, M. Some observation on the chemistry of humic substances// Agrochemica. 1978. Vol. 22. N 3–4.
124. Бракш, Н. А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971.
125. Thurman, E. M. Organic geochemistry of natural water. Wageningen, 1985.
126. Алекин, О. А. Основы гидрохимии. Л., 1970.

127. Алиев С. А. Азотфиксация и физиологическая активность органического вещества почв. Новосибирск, 1988.
128. Лактионов, Н. И. Органическая часть почвы: Лекция. Харьков, 1988.
129. Tombácz E., Rice J. A. Changes of Colloidal State in Aqueous Systems of Humic Acids// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.
130. Кононова, М. М. Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. М., 1951.
131. Попов, А.И. Гуминовые вещества: Свойства, строение, образование // Под ред. акад. РАСХН Е.И. Ермакова, И-во С.-Петербургского ун-та. 2004. – 264 с.
132. Swift R. S. Organic Matter Characterization// Methods of Soil Analysis/ Part 3. Chemical Methods/ SSSA Book Series no. 5. Madison, 1996.
133. Brady, N. C., Weil R. R. The Nature and Properties of Soils. New Jersey, 2002.
134. Шеуджен, А.Х. Микроудобрения и регуляторы роста растений на посевах риса / А.Х. Шеуджен, Т.Н. Бондарева, С.В. Кизинек, А.П. Науменко, А.К. Шхапацев. – Майкоп: «Полиграф – ЮГ», 2011. – 292 с.
135. Ермаков, Е. И. Развитие представлений о влиянии гуминовых веществ на метаболизм и продуктивность растений / Е. И. Ермаков, А. И. Попов // Вестн. Рос. акад. с.-х. наук. 2003. - № 2. - С. 16-20.
136. Лотош, Т. Д. Экспериментальные основы и перспективы применения препаратов гуминовых кислот торфа в медицине и сельскохозяйственном производстве// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.

137. Попов, А. И., Шишова М. Ф. Действие гуминовых веществ на биохимический состав различных сельскохозяйственных культур// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 2001.
138. Борисенко, В.В., Жолобова И.С. Изучение влияния обогащенного биогумата «ЭКОСС» на работу фотосинтетического комплекса растений редиса / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 107 (03)
139. Пронько, В. В. Эффективность солей гуминовых кислот при возделывании озимой пшеницы на южных черноземах Поволжья / В. В. Пронько, К. В. Корсаков // Агрохимия. – 2011. – № 8. – С. 51-59.
140. Овчинникова, Т. Ф. Влияние гидрогумата гуминового препарата из торфа на пролиферативную активность и метаболизм дрожжевых микроорганизмов// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.
141. Рыжиков, С. В., Стрелков В. М., Ведерников Н. А., Гайлитис Ю. П. Фракционный состав продуктов механохимической деструкции гуминовых веществ торфа// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. 1991. № 10 (334).
142. Стрелков, В. М., Гайлитис Ю. П., Шмит У. Я. и др. Стимулирующее влияние продуктов механохимической деструкции гуминовых веществ торфа на рост кормовых дрожжей// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. № 10 (334). 1991.
143. Толпа, С., Чыжевский В. Применение торфяной фракции как стимулятора при кормлении телят. Л., 1963.
144. Сокрут, В. И., Вертушков В. Т., Кротов П. П. Влияние физиологически активных веществ, получаемых из торфа, на рост молодняка крупного

- рогатого скота и свиней// Гуминовые удобрения: Теория и практика их применения. Т. 6. Днепропетровск, 1977.
145. Степченко, Л. М., Жорина Л. В., Кравцова Л. В. Влияние гумата натрия на обмен веществ и резистентность высокопродуктивной птицы// Биол. науки: Науч. докл. высш. школы. 1991. № 10 (334).
 146. Машковский, М. Д. Лекарственные средства (пособие для врачей). В 2 ч. Ч. 1. М., 1967.
 147. Klöcking, R., Helbig B., Schötz. G., Wutzler P. A Comparative Study of the Antiviral Activity of Low-Molecular Phenolic Compounds and their Polymeric Humic Acid-Like Oxidation Products// The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection: Proc. 8th Meeting IHSS/ Eds J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber. Wroclaw, Poland, 1997.
 148. Klöcking, R., Sprößig M. Wirkung von Ammoniumhumat auf einige VirusZell-Systeme// Z. Allgem Mikrobiol. 1975. Bd 15.
 149. Малама, А. А. Характеристика гриба *Pullularia prototropha*, получение из него меланина и полисахарида и влияние данных биополимеров на опухоль Эрлиха: Автореф. дис. канд. биол. наук. Минск, 1966.
 150. Хрулева, И. М. Исследование структуры и свойств меланина и его синтетических аналогов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1973.
 151. Юрлова, Н. А. Химический состав клеток культуры *Aureobasidium (Pullularia) pullulans* Arnaud (De Bary), 1910: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1977.
 152. Wick, M. M. An experimental approach to the chemotherapy of melanoma// J. Invest. Dermatol. 1980. Vol. 74. N 2.
 153. Буряк, А. К., Аввакумова Н. П. Определение приоритетных экотоксикантов органической и минеральной природы в пелоидах Самарского региона// Гуминовые вещества в биосфере/ Тез. докл. 2-й Междунар. конф. М.; СПб., 2003.

154. Парфенов, В. В., Салмина З. А. Продукт окислительно-щелочной деструкции органических отходов биогенного происхождения оксидат. Технология получения. Токсиколого-гигиеническая характеристика// Медицина труда и промышл. экология. 1994. № 3.
155. Азанова-Вафина, Ф. Г. О комплексном характере действия физиологически активных гумусовых веществ на растения// Биол. науки: Науч. докл. высшей школы. № 10 (946). 1992.
156. Лисин, Г. Р., Волковинский А. А., Попов А. И., Покинбара В. А. Полевое производственное испытание действия раствора гуминовых веществ, выделенных из компостированных отходов бытового городского мусора, на урожайность картофеля// Гумус и почвообразование/ Сб. науч. трудов С.-Петерб. гос. аграрн. ун-та. СПб., 1998.
157. Cacco, G., Dell'Agnola G. Plant growth regulator activity of soluble humic complexes// Can. J. Soil Sci. 1984. Vol. 64. N 1.
158. Чуков, С. Н., Талашкина В. Д., Надпорожская М. А. Физиологическая активность ростовых стимуляторов и гуминовых кислот почв// Почвоведение. 1995. № 2.
159. Алиев, С. А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку, 1978.
160. Senesi, N., Steelink C. Application of ESR Spectroscopy to the Study of Humic Substances// Humic Substances II/ Eds M. H. B. Hayes et al. London, 1989.
161. Ермаков, Е. И., Попов А. И. Аспекты управления круговоротом органического вещества в системе почва-растение// Вестн. Россельхозакадемии. 2001. № 1.
162. Попов, А. И., Суханов П. А. Гуминовые препараты эффективное средство биологической коррекции минерального питания сельскохозяйственных культур, их роста и развития// Агро-Пилот: Информац.-аналитич. бюл. Комитета по с.-х. правительства Ленингр. области. СПб., 2002. № 18–19. Май.

163. Гуминьски, С. Современные точки зрения на механизм физиологических эффектов, вызываемых в растительных организмах гумусовыми соединениями// Почвоведение. 1968. № 9.
164. Горовая, А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизмы действия, протекторные свойства, экологическая роль / А.И. Горовая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко // — Киев: Наукова думка, 1995. — 304 с.
165. Комиссаров, И. Д. Влияние гуминовых препаратов на фотосинтез и дыхание растений / И. Д. Комиссаров, А. А. Климова, Л. Ф. Логинов // Гуминовые препараты/ Науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. Тюмень, 1971.
166. Nardi, S., Concheri G., Dell'Agnola G., Scrimin P. Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic fractions// Soil Biol. Biochem. 1991. Vol. 23.
167. Visser, S. A. Effect of humic substances on mitochondrial respiration and oxidative phosphorylation// Sci. Tot. Environment. 1987. Vol. 62.
168. Šmidová M. Über den Einfluss von Na-Humat auf die OxydationsReduktions-Prozesse in den Wurzeln von Winterweizenpflanzen// Studies about Humus: Proc. Symp. Humus and Plant/ Eds S. Prát, V. Rypáček. Prague, 1962.
169. Šlesak E., Kowaliszyn E. The effect of potassium humate on the redox activity of the plant cell plasmalemma// The role of humic substance in the ecosystem and in environmental protection/ Trans. 8th Meeting of IHSS. Wroclav, Poland, 1996.
170. Перминова, И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра химич. наук. М., 2000.
171. Perminova, I. V., Kovalevsky D. V., Yashchenko N. Yu. et al. Humic substenses as natural detoxicants// Humic substenses and organic matter in soil and water environments: characterization, transformation and interactions/ Eds C. E. Clapp, M. H. B. Hayes, N. Senesi, S. M. Griffith. St. Paul, USA, 1996.

172. Weber, J. H. Binding and Transport of Metals by Humic Materials// Humic Substances and Their Role in the Environment/ S. Bernhard. Dahlem Konferenzen/ Eds F. H. Frimmel, R. F. Christman. Dahlem, 1988.
173. Schnitzer, M. Some observation on the chemistry of humic substances// Agrochemica. 1978. Vol. 22. N 3–4.
174. Дроздова, Т. В. Роль гуминовых кислот в геохимии почв / Т. В. Дроздова // Почвоведение. 1963. № 8. С. 40-47.
175. Элингтон, Д. Органическая геохимия / Д.Элингтон, Д. Мэрфи // Л., Недра. – 1974. – 487 с.
176. Hirner, A. V. Metall(oid)organic Geochemistry// 18th Int. Meeting on Org. Geochem./ Abstracts. Part I./ Forschungszentrum Jülich. 1997

Приложение 1

Утверждаю

Директор Института ботаники,
физиологии и генетики растений НАНТ
к.б.н. Б.Б. Бобозода



2020 г.

АКТ**испытания эффективности применения солей гуминовых кислот
при выращивании озимой пшеницы**

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий лаборатории «Биохимии фотосинтеза» д.б.н., профессор, член-корр. НАНТ Абдуллоев А. и ведущий научный сотрудник лаборатории «Биохимии фотосинтеза», к.б.н. Атоев М.Х. составили настоящий акт в том, что в период с 1 июля по 15 июля 2019 г. проведены испытания солей гуминовых кислот (СГК), на рост и развитие озимой пшеницы.

Соли гуминовых кислот получены в лаборатории органического синтеза (руководитель д.х.н., профессор Исобаев М.Д.) Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, путём экстракции щелочными растворами угля месторождений «Шураб» и «Шишкат».

Испытания проводились в лабораторных условиях с сортом озимой пшеницы «Краснодарский» в песочном субстрате. Семена предварительно замачивались водными растворами СГК с концентрацией 0,005% в течение 12 часов. В качестве контрольного образца использовали дистиллированную воду. Далее семена по 20 штук посадили в емкости с субстратом разделив на 9 групп образцов:

Утверждаю
директор ООО «Голден микс»
Салимов А.М.
«___» _____ 2019 г.

АКТ

о проверке эффективности применения препарата гуминовых кислот при выращивании кур-несушек

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий цехом доращивания цыплят ООО «Голден микс» Ходжаев Д.Ф., заведующий лабораторией ООО «Голден микс», к.х.н. Шахматов А.Н., рабочий цеха доращивания цыплят Карихонов М.С., составили настоящий акт о том, что нами в период с 8 июля по 28 августа 2019 г. проведена проверка эффективности применения препарата гуминовых кислот (ПГК) при выращивании кур-несушек.

Цыплята были получены из инкубатория ООО «Голден микс» (р-н Рудаки, джамоат М.Турсунзода, п.Истиклол-2) в возрасте 18-68 недель в количестве 1000 гол., 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%-ного водного раствора путем выпаивания. Эффективность препарата оценивали по показателям кросса, приведенным в таблице.

Препарат гуминовых кислот был получен в лаборатории органического синтеза (руководитель д.х.н., профессор Исобаев М.Д.) Института химии им. В.И.Никитина АН РТ.

Результаты проведенных испытаний по активности ПГК приведены в таблице.

Показатели контрольных и опытных кур-несушек

Показатель	Группа кур-несушек	
	контрольная (КК)	опытная (КК+ПГК)
яйценоскость за 68 нед жизни на среднюю несушку, шт	295	312 (+5,7%)
средняя масса яиц, г	60,5	60,92 (+0,7%)
у 30-недельных кур	66,8	67,33 (+0,8%)
у 52-недельных кур		среднее 0,75%
живая масса кур, кг		
18-недельных	1,62	1,8 (+11%)
52-недельных	2,06	2,33 (+13%)
		среднее 12%