

На правах рукописи

ДАВЛЯТНАЗАРОВА МОХИРА ДАВЛАТНАЗАРОВНА

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Душанбе- 2020

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

**Научный
руководитель:**

Исобаев Музафар Джумаевич-
доктор химических наук, профессор.

**Официальные
оппоненты:**

Шарифов Абдумумин-доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник-консультант государственного учреждения научно-исследовательский институт «Строительство и архитектуры», Комитета по архитектуре и строительству при Правительстве Республики Таджикистан

Ахмедов Матин Зафарджонович -кандидат химических наук, зам. директора Агентство по ядерной и радиационной безопасности НАНТ.

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. М.С. Осими, кафедра «Технологии энергоносителей и нефтегазового сервиса»

Защита состоится: «**26**» октября 2020 г, **9.00 часов** на заседании Диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

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

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор

М.Д. Исобаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наличие в республике Таджикистан богатой сырьевой базы с разведанными запасами различных видов угля свыше 4.5 млрд. т. и отсутствие месторождений газа и нефти, предполагает увеличения выработки и использования угля. В недрах Республики Таджикистан сосредоточены значительные ресурсы углей различного качества: от бурых углей Шураба до уникальных чистых антрацитов месторождения «Назар-Айлок».

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

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

В связи с этим, развитие отдельных видов или направлений переработки угля в ценные полупродукты, которые могут найти применение в промышленности, является актуальной в настоящее время. В частности, одним из важнейших продуктов переработки угля могут быть адсорбенты, имеющие важное значение для решения экологических проблем.

Адсорбенты, на основе местного углеродного сырья благодаря своей структуре и активной поверхности используются для интенсификации процессов химической технологии, металлургии, химической и медицинской промышленности.

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

В настоящее время сорбенты производят из углеродсодержащего сырья: древесины, каменные и бурых углей, торфа, полимерных материалов и растительных отходов. В этом плане, актуальным является поиск новых источников для получения технических адсорбентов. В связи с вышеизложенным, создание условий для производства отечественных сорбентов является актуальным с экономической и социальной точек зрения так как позволяет вовлечь сырьевые ресурсы месторождений угля и других углеродсодержащих материалов в производство сорбентов.

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

Для достижения поставленной цели были намечены следующие задачи:

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

Научная новизна работы:

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

2. Установлено, что:

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

- со снижением размера фракции частиц исходного угля для термолиза активность полученного сорбента возрастает. Для фракций частиц размером меньше 0.063 мм угля Зидды активность сорбента по йодовому числу составляет 54, а для угля Фон-Ягноб-40. Снижение йодового числа сорбента из угля Фон-Ягноб объясняется меньшим содержанием зольных минералов в его составе.

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

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

- сорбенты из угля месторождения Фон-Ягноб показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана. Найдено, что

извлечение U_3O_8 из шахтных вод урановых отвалов при использовании полученных угольных сорбентов достигает до 95%.

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

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

Практическая значимость работы:

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

2. Угольные адсорбенты показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана, поэтому их можно использовать для извлечения солей урана из вод хранилищ отходов предприятий по обогащению урановых руд.

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

Основные положения, выносимые на защиту.

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

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

3. Технические характеристики угольных сорбентов.

4. Технология получения сорбента из скорлупы грецкого ореха.

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

Всероссийском симпозиуме с международным участием «Углекислота и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного форума-2013», 2-4 октября 2013г, на Международной научно-практической конференции посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закрия Рази. Душанбе, 2015г., в Республиканской научной конференции «Состояние биологических ресурсов горных регионов в связи с изменениями климата», посвященной 75-летию Памирского ботанического сада и 100- летию экспедиции академика Н.И. Вавилова, 2016. г. Хорог. и на Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе. 2018г.

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена структура диссертационной работы, обосновывается актуальность работы, изложены цели и задачи, научная новизна и её практическая ценность.

В первой главе представлен анализ публикаций, касающихся глубокой переработки угля и основных продуктов, образующихся при термолизе. Основные источники для получения углеродных сорбентов. Обсуждаются так же процессы обогащения углей их активация и применения для решения экологических проблем.

Во второй главе представлены собственные экспериментальные работы по получению технических сорбентов из углей Зидды, Фон-Ягноба, и скорлупы грецкого ореха. Приведены методики анализов адсорбционной активности, полученных сорбентов в соответствии с требованиями ГОСТа 6217-74 для активированных углей. Показаны способы получения сорбентов, а также методики химической активации.

В третьей главе представлены данные, касающиеся основных подходов к получению технических адсорбентов на основе высокозольных углей Таджикистана и скорлупы грецкого ореха и исследование сорбции ионов тяжелых металлов на поверхности полученных адсорбентов.

Представлены данные по адсорбционной активности полукокса и кокса, полученных из углей месторождений Таджикистана и соответствия этих данных государственным стандартам. Изложены результаты обогащения полукокса, полученного из углей Зидды и Фон-Ягноба с использованием минеральных кислот. Представлены результаты извлечения солей урана из шахтных вод Таджикистана.

1. Получение сорбентов из углей Зидды и Фон-Ягноб

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

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

Термическое разложение угля начинается при температуре выше 200⁰С. При использовании нисходящего холодильника удается собрать ряд фракций представляющей собой жидкие компоненты. Общий выход жидких продуктов составляют около 18%.

При анаэробном термолизе угля большая часть органических субстанций, входящих в состав угля, разлагается и десорбируется, создавая на поверхности полукокса активные центры. С другой стороны, наличие в структуре полукокса определённого количества минеральных веществ допускает возможность хемосорбции ионов (Pb²⁺) на поверхности полукокса. Данный механизм ионного обмена, в принципе, аналогичен функционированию ионообменных смол.

В диапазоне 250-325⁰С процессы разложения угольного вещества усиливаются, идет интенсивное выделение горючих газов, некоторое количество сероводорода и органических соединений серы.

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

В процессе разложения органических примесей угля выделяются ряд веществ, перечень которых и количественное содержание в процентах по

отношению к исходной массе угля, подвергнутого термолизу, представлены в таблице 1.

Таблица 1- Содержание основных компонентов в составе угля месторождения Зидды при его термолизе

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

Данные табл. 1 показывают, что при термообработке 100 кг углей Зидды имеется возможность получить 65,4 кг смеси полукокса с минеральными веществами состава золы. Данное количество твердого остатка угля пригодно для использования в качестве сорбента. Данный сорбент можно назвать «полукоксодержащее минеральное вещество», поскольку состоит из полукокса и минеральных компонентов состава золы.

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

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

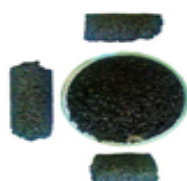
Данные по соотношению продуктов термолиза угля Фон-Ягноб представлены в таблице 2.

Таблица 2.-Основные компоненты состава исследуемой пробы угля месторождения Фон-Ягноба при его термолизе

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

В результате термообработки углей Фон-Ягноба получена смесь полукокса и золы в количестве 76,9% от общей массы, что значительно больше, чем при термообработке угля Зидды. Прирост выхода адсорбента составляет 17,5%. Полученный твердый остаток в виде сорбента показан на рисунке 3.

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



Адсорбент «Зидды»
0.56- 1 мм



Адсорбент «Зидды»
1- 2 мм



Адсорбент «Фон-Ягноб»
0.56- 1 мм

- Адсорбционная емкость по йоду определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 6217-79.
- Адсорбционная емкость конечного продукта зависит от степени измельчения исходного угольного материала и находится в пределах от 25% до 54%.
- Полученные сорбенты превосходит адсорбционную емкость (0.02-0.07%) применяемых в настоящее время бентонитов месторождений Таджикистана.

Рисунок 1.-Полученные сорбенты из угля месторождений Зидды и Фон-Ягноб.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

0,0127-масса йода в соответствующая его содержанию в 1см³ раствора KI концентрации 0,1моль/л;

100 мл-объём раствора KI используемый в экспериментах;

m - масса навески угля, г.

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

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

Степень измельчения угольного порошка контролировалась посредством использования сит различных размеров.

Оказалось, что полукокс, полученный из исходного порошка угля с размеров частиц угля до 0,063мм, обладает наивысшей адсорбционной емкостью, соответствующей требованиям ГОСТ 6217-74 для активированных углей. Согласно ГОСТ 6217-74 для разных марок сорбентов адсорбционная активность по йоду варьируется от 30 до 70%. Как следует из данных таблицы 3. полученные сорбенты имеют до 77,15 % активности наибольшего показателя ГОСТа 6217-74.

Таблица 3. -Данные по зависимости адсорбционной ёмкости полукокса от степени измельчения исходного материала в (%)

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

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

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

На рисунке 2 представлена зависимость йодного числа в процентах от размера частиц угольного порошка Зидды, взятого для приготовления полукокса.

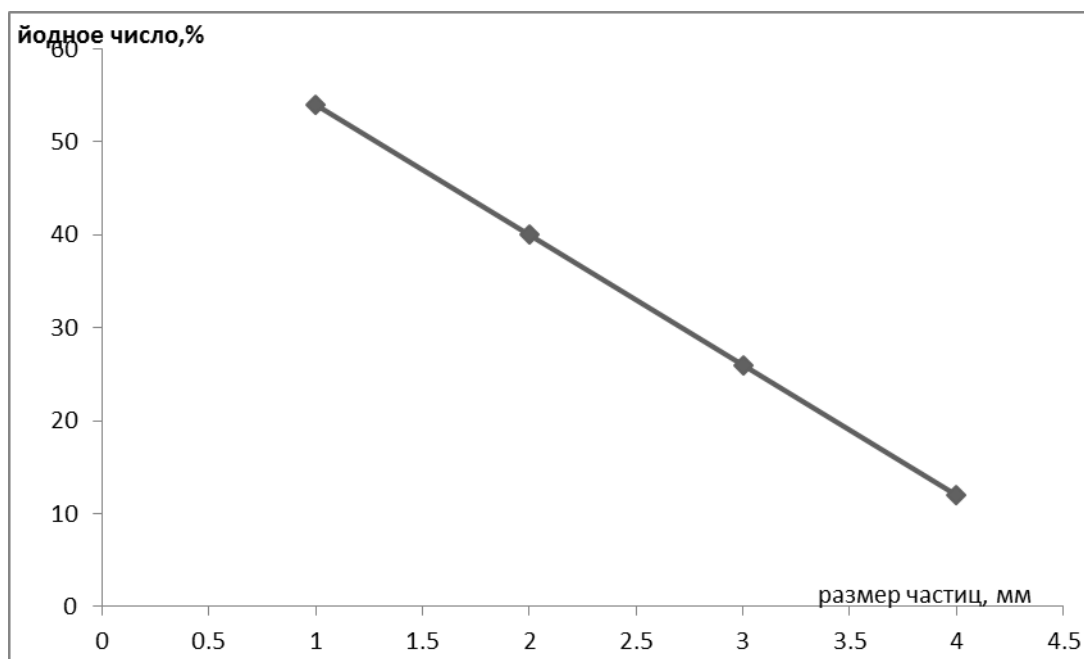


Рисунок 2- Зависимость йодного числа от размера частиц порошка полукокса из угля месторождения Зидды.

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

Для угля месторождения Фон-Ягноба показатели по зависимости величины йодного числа от размера гранул адсорбента представлены в таблице 4.

Таблица 4. - Адсорбционная ёмкость полукокса угля Фон-Ягноб от степени измельчения исходного материала в (%)

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

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

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

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

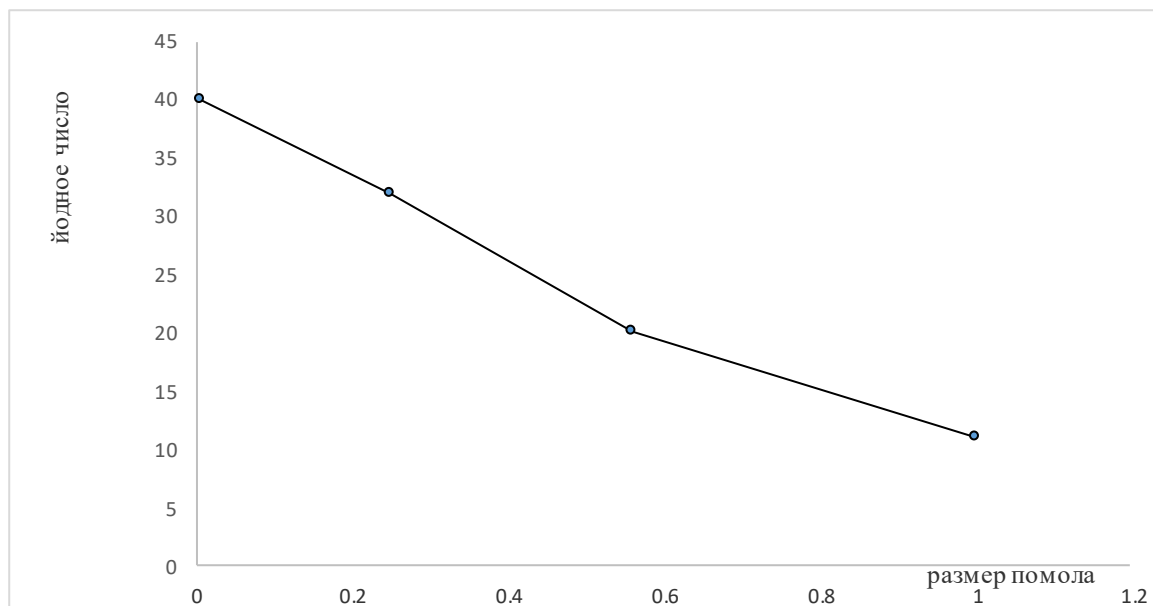


Рисунок 3. Зависимость йодного числа от размера частиц сорбента полукокса из угля месторождения Фон-Ягноба.

3. Альтернативные источники углеводородного сырья для получения технических адсорбентов

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

В данном разделе приведены данные, касающиеся исследований по адсорбционной активности по отношению к тяжелым металлам полукокса, полученного из отходов переработки технических сельскохозяйственных культур корзинки подсолнечника и скорлупы грецкого ореха.

Данные по содержанию основных продуктов термоллиза отходов сельскохозяйственных технических культур приведены в таблице 5.

Таблица 5. -Количественный состав продуктов термолиза растительных отходов

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

Из показателей таблицы 5 следует, что скорлупа грецкого ореха выделяет в процессе термолиза количество воды, превышающей более чем вдвое аналогичный показатель для корзинки подсолнечника. Этот показатель является косвенным указанием на возможно большую адсорбционную активность скорлупы грецкого ореха, так как выделение из структуры скорлупы воды, т. е. дегидратации, связано с появлением ненасыщенных углеродных центров, содержащих избыток электронной плотности.

Основные результаты по адсорбционной активности полукокса из растительных отходов раздела суммированы в таблице 6.

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

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

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

Таблица 6.-Зависимость адсорбционной активности полукокса от размера частиц адсорбента и концентрации раствора Pb (Ac)₂

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

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

Причем более чувствительными к изменению концентрации раствора оказываются фракции полукокса, имеющие меньший размер гранул. Графически это показано на рисунках 4-6.

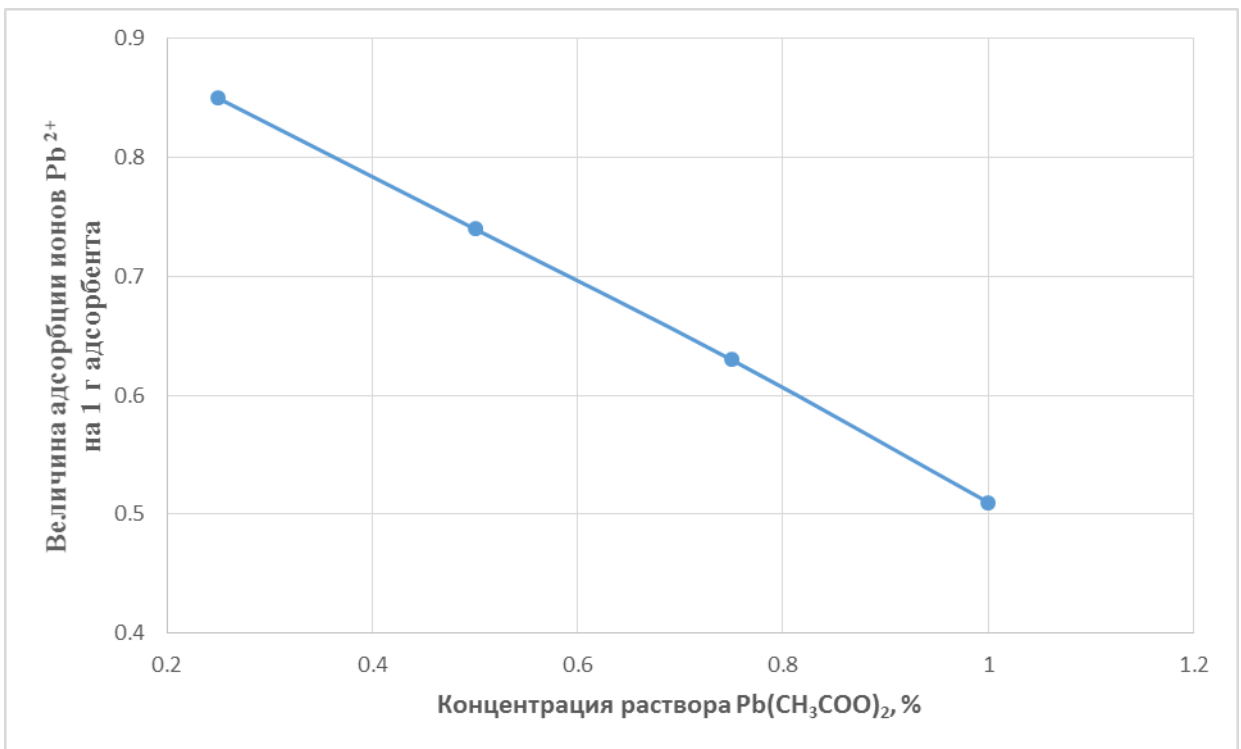


Рисунок 4.-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.063-0.25 мм.

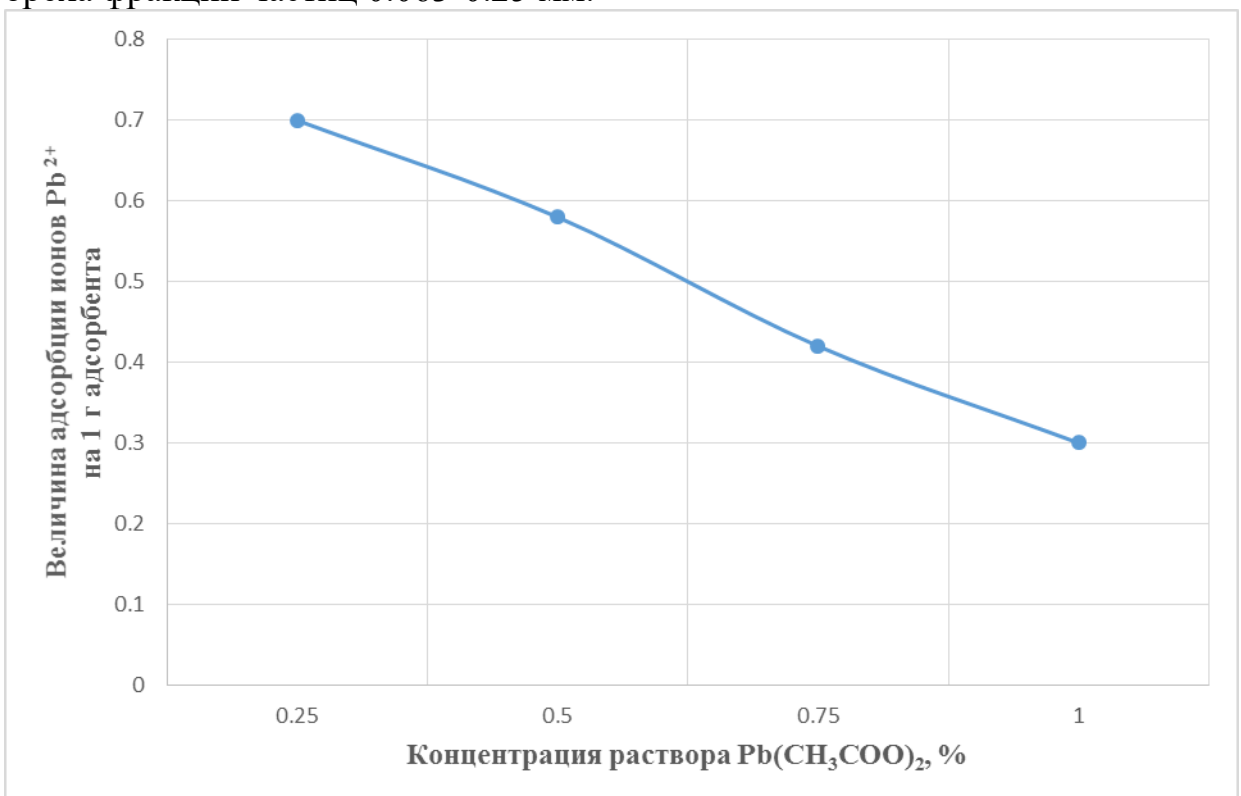


Рисунок 5.-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.25-0.56 мм.

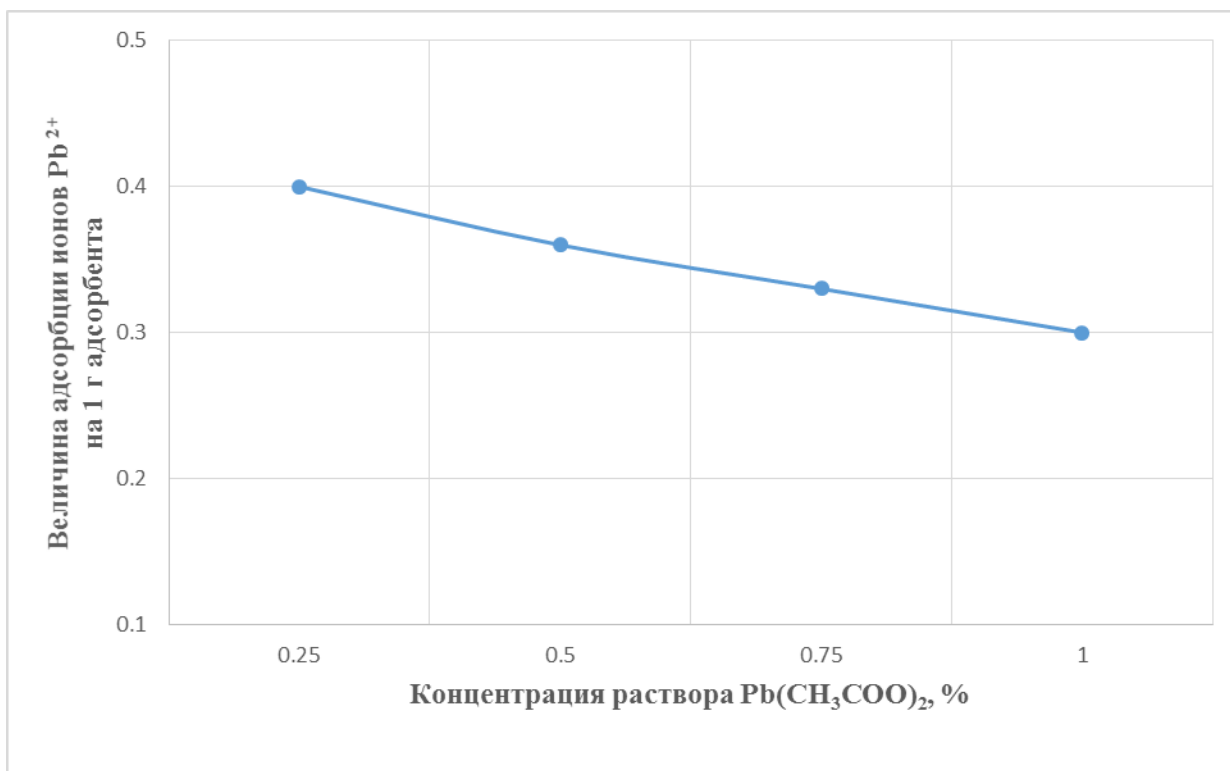


Рисунок 6.-Зависимость количества адсорбированной соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокса из скорлупы грецкого ореха фракции частиц 0.56-1.0 мм.

Зависимости, приведённые в рисунках 4 - 6 еще раз подтверждают, что оптимальными фракциями углей для получения сорбентов являются фракции частиц от 0.063 до 0.25 мм. кроме того, для полноты извлечения агрессивного вещества из растворов важным является содержание этого вещества в растворе: сорбент при постоянном количестве более эффективен для малоконцентрированных агрессивных веществ. В случае концентрированных вредных веществ, возникает необходимость увеличения соотношения сорбента по отношению к агрессивному раствору.

4. Адсорбционная активность сорбентов по отношению к ионам свинца

Полученные в предыдущем разделе данные показывают, что полукоксы из полученный из высокозольных углей месторождений северного Таджикистана обладают высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов и технических масел, а также по остаточному количеству йода в растворе йодид калия.

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

В данном разделе приведены результаты исследования по селективной адсорбции полукоксом ионов свинца из 0,05% раствора уксуснокислого свинца. В этих экспериментах использовался полукокс, с зольностью, превышающей 20%. Для выяснения роли минеральной составляющей полукокса к адсорбции тяжелых металлов проведен сравнительный анализ активности полукокса, полученного в аналогичных условиях из угля месторождения Фон-Ягноб. Проведено сравнительное исследование по адсорбционной ёмкости полукокса и кокса, полученных из исследуемых проб углей Фон-Ягноб и Зидды (таблица 7).

Таблица 7. -Сорбция ионов свинца коксом и полукоксом, полученных из углей месторождений Фон-Ягноб и Зидды

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

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

5. Извлечения солей урана образцами углеродных сорбентов

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

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

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

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

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

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

Таблица 8. - Условия проведения анализов и полученные результаты по сорбции U_3O_8 на поверхности технических адсорбентов

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

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

тем, что для его производства используется более доступное сырье- уголь месторождения Фон-Ягноб.

6. Кислотная активация технических адсорбентов

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

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

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

Наличие адсорбционных свойств у продуктов пиролиза угля месторождений Зидды и Фон-Ягноба свидетельствуют данные по определению «Йодного числа», представленные в таблице 9.

Таблица 9. - Йодное число исходного угля и полукокса

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

Примечание: Пиролиз пробы угля проведен при температуре 610⁰С

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

нагревании на магнитной мешалке с обратным холодильником течение 1 часа. По завершению реакцию массу многократно промывали водой до нейтральной реакции. Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при $T=110^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Зольность определялась по ГОСТу 1102-95. Полученные данные по содержанию золы в контрольном и обработанных HNO_3 образцах представлены в таблице 10.

Таблица 10- Результаты деминерализация полукокса

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

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

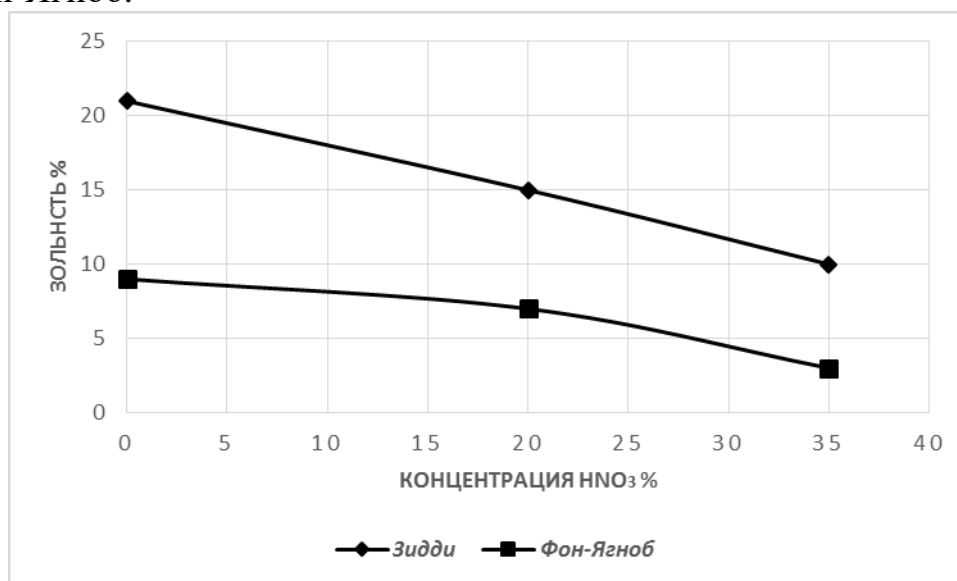


Рисунок 7.- Зависимость остаточной зольности полукокса от концентрации азотной кислоты (коэффициент корреляции $R=0.67$ и 0.64 соот.)

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

Полученный нами обезоленный полукоксы из угля месторождений «Зидды» и «Фон-Ягноб» проявляют значительно большую активность при

обработке азотной кислотой. Ниже приведены в виде табличных данных изменения в адсорбционной активности угля, происходящие при изменении химического состава. Два принципиальных момента в этом процессе связано с удалением с поверхности угля примесных веществ.

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

Во втором случае изменения в составе угля связаны с удалением с поверхности полукокса минеральных веществ. Степень деминерализации представляет величину, достигающую в среднем 50% при использовании 35% азотной кислоты и способствует 4 кратного увеличения адсорбционной активности полукокса

Данные по адсорбционной активности полукокса представлены в таблице 11.

Таблица 11- Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой

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

Примечание: Размер помола полукокса до 1 мм.

Как следует из графического представления данных, представленных в таблице 11, зависимость йодного числа от концентрации азотной кислоты так же может быть описана как линейная с коэффициентом корреляции R=0.66 и R=0.65.

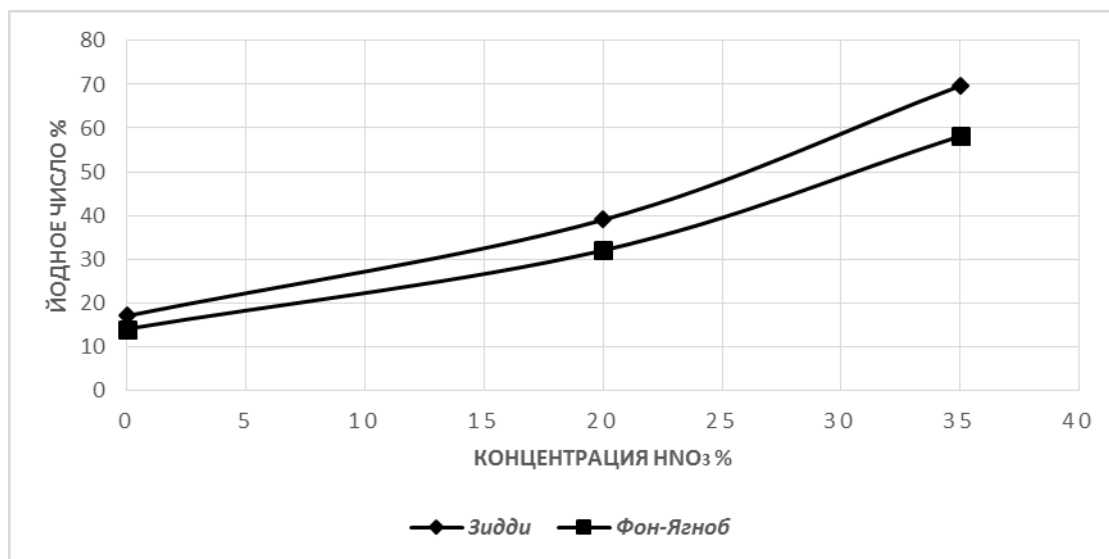


Рисунок 8- Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой (коэффициент корреляции $R=0.66$ и 0.65 соответственно).

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

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

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

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

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

1. Проведена оценка адсорбционной активности полученных сорбентов по значению йодного числа. Установлено, что адсорбционная активность сорбентов из угля Зидды соответствует до 77,15% наибольшего показателя активности промышленных сорбентов.
2. Установлено, что со снижением размера фракции частиц исходного угля для термолиза активность полученного сорбента возрастает. Для фракций частиц размером меньше 0.063 мм угля Зидды активность сорбента по йодовому числу составляет 54, а для угля Фон-Ягноб-40. Снижение йодового числа сорбента из угля Фон-Ягноб объясняется меньшим содержанием зольных минералов в его составе.
3. Проведены исследования адсорбционной активности полученных сорбентов по отношению к ионам свинца. Установлено, что при использовании сорбента из угля Зидды остаточное содержание свинца составляет 12%, а при использовании сорбента из угля Фон-Ягноб - всего 5% от общего содержания ионов Pb^{2+} в растворе ацетата свинца. Разработана методика определения остаточного количества ионов свинца применительно к данным объектам исследования.
4. Сорбенты из угля месторождения Фон-Ягноб показали высокую адсорбционную активность по отношению к солям урана. Найдено, что извлечение U_3O_8 из шахтных вод урановых отвалов при использовании полученных угольных сорбентов достигает до 95%.
5. Разработаны технологические условия для кислотной деминерализации и активации полукокса, полученного термолизом угля. Использование азотной кислоты для этих целей приводит к снижению зольности до 3% для полукокса из углей месторождения Фон-Ягноба и до 10% для углей месторождения Зидды.
6. Предложены технические сорбенты на основе отходов сельскохозяйственных культур скорлупы грецкого ореха, корзинки подсолнечника и косточки урюка для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Показано, что при извлечении ионов свинца из ацетата свинца адсорбционная активность данных сорбентов зависит от размера частиц и концентрации агрессивного раствора.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ АВТОРА

**Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства высшего образования и науки Российской Федерации**

1. Исобаев М.Д. Кислотная деминерализация и активация угольных сорбентов / Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А// Химия твердого топлива, 2019 -№ 3, -С.48–50. Isobaev M.D. Acid demineralization and activation of coal sorbents / Isobaev M.D., Davlatnazarova M.D., Mingboev Sh.A // Solid Fuel Chemistry, 2019. -№ 3, -pp. 172–174.

2. Исобаев М.Д. Использование продуктов термической обработки угля в качестве технических адсорбентов / Исобаев М.Д., **Давлатназарова М.Д.**, Мингбоев Ш.А., // Химия твердого топлива, -2020. -№ 2, -С. 30-40. Isobaev M.D. Use of heat-treated coal products as technical sorbents/ Isobaev M.D., **Davlatnazarova M.D.**, Mingboev Sh.A.//Solid Fuel Chemistry, 2020, -Vol. 54, - No. 2, -pp. 87–90.
3. Исобаев М.Д. Динамика образования коксового газа из бурого угля при изменении технологического режима/ Исобаев М.Д., Мингбоев Ш.А., **Давлатназарова М.Д.**// Химия твердого топлива, 2019, -№ 4, -С. 67-70. Isobaev M.D. Dynamics of Coke-Oven Gas Formation from Brown Coal under Changes in Process Conditions / Isobaev M.D., Mingboev Sh.A., **Davlatnazarova M.D.** // Solid Fuel Chemistry, 2019, -№ 4, -pp. 249-252.
4. Исобаев М.Д. Ионогенные адсорбенты на основе угля месторождений «Зидди», «Фон-Ягноба» и экологические аспекты их применения/ Исобаев М.Д., **М.Д. Давлатназарова** Абдуллаев Т.Х., Файзилов И.У // Известия отд. физ-мат. хим. геол. и техн. наук, 2014, -№ 4, С. 76-81.
5. Исобаев М.Д. Адсорбционные свойства активированных углей, полученных из отходов сельскохозяйственных культур углей месторождений Таджикистана / Исобаев М.Д., **М.Д. Давлатназарова** Абдуллаев Т.Х // Известия отд. физ-мат. хим. геол. и техн. наук, 2017, -№ 3, -С. 62-68.

Изобретения по теме диссертации

6. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ1044 / Способ извлечения урана из шахтных вод. **Давлатназарова М.Д.**, Бобоев М.Д., Баротов М.Д., Мирсаидов У., Хамидов Ф.А., Муминов С.Б., Исобаев М.Д./ №

Статьи и тезисы докладов, опубликованные в материалах республиканских и международных научных конференций

7. Исобаев М.Д. Анаэробный термолиз высокзолельных углей для целей получения углеводородного сырья и химических реагентов / Исобаев М.Д., Э.Х. Пулатов., Т.Х.Абдуллаев., М.З.Турдиалиев., **М.Д. Давлатназарова** // Международная научная конференция «Химия производных глицерина: синтез, свойство и аспекты их применения»; посвященной международному году химии памяти д.х.н., профессор Кимсанов Б.Х. Душанбе, -2011,- С. 201-203.
8. Исобаев М.Д. Адсорбционная активность углей подвергнутых термообработке при 600°C / М.Д. Исобаев., **М.Д. Давлатназарова** Э.Х. Пулатов., Б.Д. Халиков., М.З.Турдиалиев // Международная научная конференция «Комплексный подход к использованию и переработке угля». Душанбе,- 2012, -С. 127.
9. Исобаев М.Д. Адсорбционная активность сорбентов на основе высокзолельных углей по отношению к ионам свинца / Исобаев М.Д., **Давлатназарова М.Д.**, Абдуллаев Т.Х. // Республиканской конференции

- «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе, -2013, -С. 48-49.
10. Isobaev.M.D. Ionogenic adsorbents based on local Raw materials for radiation protection / Isobaev M.D., **Davlatnazarova M.D.**, Abdullaev T.Kh., Pulatov E.KH // International conference: “Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward” Dushanbe, 20-22 November-2012, -pp. 151-152.
 11. Исобаев М.Д. Получение низкотемпературного синтез-газа высокой степени чистоты из высокозольнистых углей и экологические аспекты его применения / Исобаев М.Д., **М.Д. Давлатназарова** Э.Х. Пулатов., Мингбоев Ш.А // III- Всероссийский симпозиум международным участием «Углекислотная и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного форума-2013», 2-4 октября 2013, -С. 24.
 12. Исобаев М.Д. Обогащение каменноугольной смолы для целей получения обожженных анодов / Исобаев М.Д., Э.Х. Пулатов., **М.Д. Давлатназарова** Мингбоев Ш. // Всероссийский симпозиум международным участием «Углекислотная и экология Кузбасса» в рамках «Кузбасского международного форума-2013», 2-4 октября 2013г,-С. 25.
 13. Исобаев М.Д. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав угля / Э.Х. Пулатов., Т.Х. Абдуллаев., М.З. Турдалиев., **М.Д. Давлатназарова.**, Ш.А.Мингбоев // Известия отд. Физ-мат. хим. геол. и техн. наук, 2013, -№ 3, -С. 52-58.
 14. Исобаев М.Д. Адсорбция тяжелых металлов продуктами термического разложения растительных отходов / Исобаев М.Д., **Давлатназарова М.Д.**, Файзилов И.У., Абдуллаев Т.Х // Сбор материалов//Межд научно- практ конф посвященная 1150-летию персидско-таджикского ученого-энциклопедиста, врача, алхимика и философа Абу Бакра Мухаммада ибн Закрыя Рази. Душанбе, -2015г. - С. 96-97.
 15. Исобаев М.Д. Термолиз скорлупы, листьев и древесины грецкого ореха / Исобаев М.Д., **Давлатназарова М.Д.**, Мардонова Р.Т // Материалы Республиканской научной конференции «Состояние биологических ресурсов горных регионов в связи с изменениями климата», посвященной 75-летию Памирского ботанического сада и 100- летию экспедиции академика Н.И. Вавилова, 2016. г.Хорог. -С. 182.
 16. Давлатназарова М.Д. К вопросу о механизме взаимодействия тяжелых металлов с поверхностью технических адсорбентов / **Давлатназарова М.Д.**, Исобаев М.Д., Абдуллаев Т.Х // Материалы Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе. 2018, - С. 23-24.