

УДК 622.765

КИСЛОТНАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

© 2019 г. М. Д. Исобаев^{1,*}, М. Д. Давлатназарова^{1,**}, Ш. А. Мингбоев^{1,***}

¹ Институт химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан,
734063 Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: coordin@yandex.ru

**e-mail: mohira1607@mail.ru

***e-mail: sheroz.mingboev@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 05.11.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Проведена деминерализация полукокса, полученного из угля месторождений Таджикистана Зидди и Фон-Ягноб, путем обработки азотной кислотой. Показано, что зольность полукокса может быть снижена в 2–3 раза по сравнению с исходным. Для обогащенного полукокса определено йодное число, которое свидетельствует об увеличении его адсорбционной активности.

Ключевые слова: деминерализация, активация, адсорбент, зольность

DOI: 10.1134/S0023117719030058

Полукоксы и коксы — продукты глубокой переработки угля — обладают уникальными адсорбционными свойствами.

Ранее было показано, что полукоксы, полученный из угля месторождений Таджикистана Зидди и Фон-Ягноб, обладает способностью к адсорбции на своей поверхности ионов свинца из водных растворов ацетата свинца. Было отмечено, что зольность влияет на специфическую активность полукокса, что объяснялось образованием ионогенного слоя, способствующего удержанию ионов свинца по поверхности адсорбента [1, 2].

Проведенные исследования также показали, что полукоксы и коксы, полученные из высокозольных углей месторождения Зидди, могут быть использованы для очистки сточных вод от загрязнения органическими загрязнителями, например моторным маслом [3].

Таким образом переработка высокозольных углей в сорбенты широкой направленности может быть альтернативным использованием углей месторождений Таджикистана.

Следует учесть, что угольные адсорбенты на мировом рынке — чрезвычайно востребованный товар и по отдельным категориям их цена достигает 4000 долл. США за тонну.

Глубокая переработка угля позволяет получать угольные адсорбенты, коксы и полукоксы, электроды, гуминовые кислоты, химические реактивы и другие продукты — более 300 наименований. Од-

ним из этапов глубокой переработки угля является процесс термической обработки, или термолитиз, при температуре 600°–1200°С, при котором органическая масса угля (ОМУ) подвергается разложению и претерпевает структурные изменения.

Ископаемые твердые топлива отличаются большим разнообразием по содержанию ОМУ в своем составе. Как правило, ОМУ содержит 50–98% углерода, 1.5–6% водорода и до 25% кислорода, кроме того, в органической массе содержится небольшое количество азота и серы, хотя в некоторых углях их доли могут быть значительными [4].

В процессе деструкции ОМУ определенная часть низкомолекулярных соединений удаляется с поверхности угля, придавая углю новое свойство — адсорбционную активность.

Цель настоящей работы — анализ характера изменений адсорбционной активности после стадий термической обработки и химической активации.

Объектом исследования является полукоксы, полученный из угля месторождений Зидди и Фон-Ягноб, расположенных на территории северного Таджикистана. Основные показатели качества исходных углей приведены в табл. 1.

Продукты термического разложения ОМУ — в большей части ценные органические продукты, основным из которых является коксовый газ (КГ).

Таблица 1. Данные по химическому составу угля месторождений Зидди и Фон-Ягноб, %

Месторождение	Влага	Зольность	Летучие вещества
Зидди	8	21	7.5
Фон-Ягноб	1.3	9	23.11–36.90

На рис. 1 представлена диаграмма выхода КГ из угля месторождения Зидди. Как следует из экспериментов по термолизу угля месторождения Зидди, выход КГ составляет 260 нм³/т. Таким образом, создаются условия для появления у полукокса адсорбционных свойств.

Продукты пиролиза углей месторождений Зидди и Фон-Ягноб проявляют адсорбционные свойства, на что указывают показатели йодного числа (17 и 14% соответственно), тогда как в исходных образцах данный показатель близок к нулю. Угли месторождения Зидди представляют собой высокозольные каменные угли, в которых присутствует около 20% минеральных примесей. Угли Фон-Ягнобского месторождения относятся к типу коксующихся и отличаются хорошей спекаемостью, зольность этих углей достигает 10% [5].

В связи с высокой зольностью отечественных углей, ограничивающей их широкое вовлечение в процесс глубокой переработки, обогащение проводилось путем кислотной деминерализации.

Образцы угля для исследования измельчали до порошка, просеивали через сито (1 мм) и подвергали пиролизу для получения полукокса при температуре 700°C. Для каждой серии экспериментов были подготовлены три одинаковые навески полукокса. Первая навеска являлась контрольным образцом сравнения, а две другие обрабатывались 20 и 35%-ными растворами HNO₃. Образо-

вавшуюся суспензию перемешивали на магнитной мешалке с обратным холодильником при температуре $T = 80^\circ\text{C}$ течение 1 ч. Далее реакционную массу многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Исследуемые образцы выдерживали в сушильном шкафу при $T = 110^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Зольность определяли по ГОСТу 1102-95.

Установлено, что в исходном полукоксе из угля месторождения Зидди, зольность составляет 21%, а для угля месторождения Фон-Ягноб – 9%.

После обработки полукокса угля из месторождения Зидди 20%-ной HNO₃ зольность снижается с 21 до 15%, а при использовании 35%-ной HNO₃ зольность достигает 10%. Аналогичные показатели для полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб с начальной зольностью 9% снижаются до 7% (20%-ная HNO₃) и 3% (35%-ная HNO₃) соответственно.

Как следует из полученных данных, кислотная обработка полукокса приводит к заметному уменьшению зольности в исследуемых образцах – двукратного в случае полукокса, полученного из угля месторождения Зидди, и трехкратного для полукокса из угля месторождения Фон-Ягноб.

Графическое представление зависимости зольности от концентрации азотной кислоты (рис. 1 и 2) показывает линейную функцию.

В работе [6] приведены данные о наличии в составе углей месторождений Таджикистана ряда элементов, таких, как Fe, Mn, Sr, Ba, Ga, Ti, Cr, Ni, Co, V, Pb, Zn, Cu, Sn, Ge, Mo, As, Be, Te др., что позволяет сделать предположение о том, что основной процесс, обуславливающий потерю массы полукокса при обработке азотной кислотой, связан с переводом ряда металлов в водорастворимые нитраты.

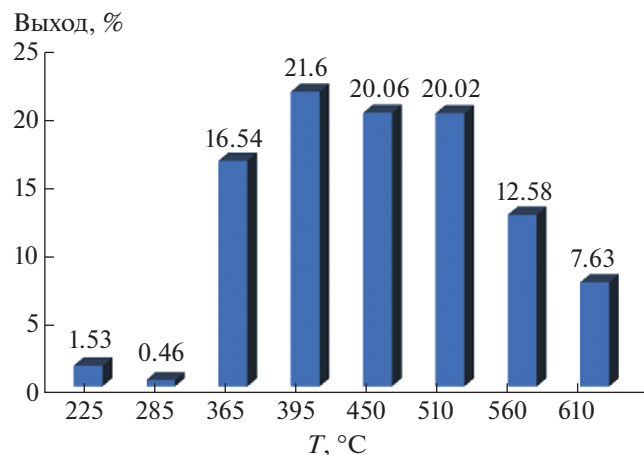
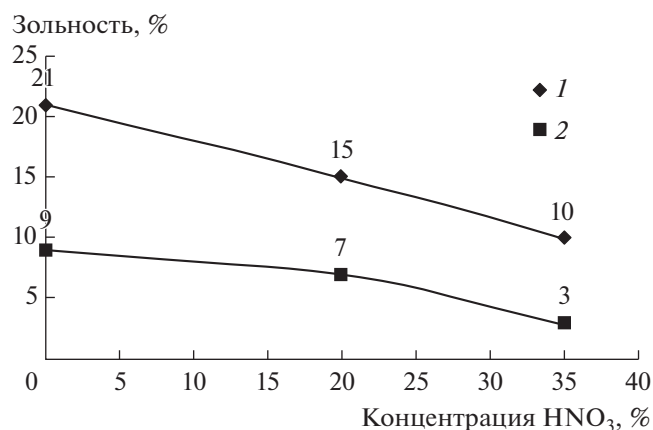
**Рис. 1.** Диаграмма выхода коксового газа при термоллизе угля месторождения Зидди в температурном интервале 225–610°C.**Рис. 2.** Зависимость остаточной зольности полукокса от концентрации азотной кислоты: 1 – Зидди; 2 – Фон-Ягноб.

Таблица 2. Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой (размер помола полукокса 1 мм)

Месторождение	Йодное число, %		
	исходный полукокс	полукокс обработанный азотной кислотой	
Зидди	17	39*	69.7**
Фон Ягноб	14	32*	58.2**

*20%-ная HNO_3 , **35%-ная HNO_3 .

Следует заметить, что параллельно с образованием водорастворимых солей азотной кислоты с щелочноземельными и тяжелыми металлами протекает нитрование ароматических соединений, входящих в состав угля, что свидетельствует о способности к самопроизвольному взрыву полукокса после нитрования и температурной обработки при температуре выше 300°C без доступа кислорода.

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

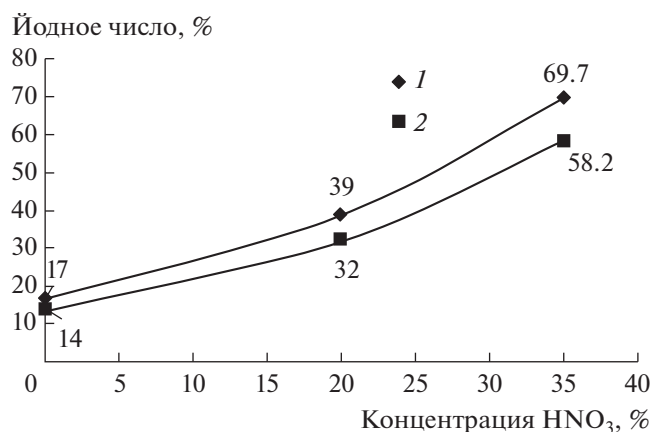


Рис. 3. Йодное число полукокса до и после обработки азотной кислотой: 1 – Зидди; 2 – Фон-Ягноб.

Данные по адсорбционной активности полукокса, полученного из угля месторождений Таджикистана, представлены в табл. 2. Как следует из графического представления данных (рис. 3), зависимость йодного числа от концентрации азотной кислоты так же может быть описана как линейная функция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдалиев М.З., Давлатназарова М.Д. // Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана. Матер. респ. конф. Душанбе: ТНУ, 2013. С. 72.
2. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. 405 с.
3. Исобаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдалиев М.З., Файзилов И.У. // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2014. Т. 157. № 4. С. 76.
4. Исобаев М.Д. // Проблемы устойчивого развития производства пищевых продуктов в Центральной Азии. Матер. 2-й Междунар. науч.-практ. конф. Худжанд: Худжандский фил. техн. ун-та Таджикистана. 2013. С. 64.
5. Караваев Н.М., Румянцев А.А., Певзнер З.И., Фейгин С.А., Бондарь В.П. Пути использования ископаемых углей Зеравшанской долины и их технико-экономическая оценка. Душанбе: Дониш, 1963. 176 с.
6. Валиев Ю.Я. // Горный журн. 2009. № 8. С. 37.