

УДК 541.183

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ АДсорбЕНТОВ

© 2020 г. М. Д. Исобаев^{1,*}, М. Д. Давлатназарова^{1,**}, Ш. А. Мингбоев^{1,***}

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

*e-mail: coordin@yandex.ru

**e-mail: mohira1607@mail.ru

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

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 25.08.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Исследована сорбционная емкость полукокса из угля месторождений “Зидди” и “Фон-Ягноб” по отношению к солям свинца. Показано, что сорбционная емкость полукокса пропорциональна содержанию в нем минеральных веществ (зольности), размеру частиц сорбента и концентрации раствора. Обсуждаются так же данные по адсорбционной активности продуктов анаэробного термоллиза (600°C) отходов переработки технических культур, таких как скорлупа грецкого ореха и корзинка подсолнечника.

Ключевые слова: кокс, полукокс, технические адсорбенты, сорбция ионов свинца

DOI: 10.31857/S0023117720020048

ВВЕДЕНИЕ

Уголь — один из основных сырьевых источников производства электроэнергии, тепла и металлургического кокса, продуктов коксохимии, в том числе технических адсорбентов. Возрастают объемы его использования для получения газа, жидкого топлива, высокоуглеродистых материалов, органических реагентов, пластических масс, гуминовых удобрений. Выработка и потребление угля в мире остается на высоком уровне.

Наличие в Таджикистане богатой сырьевой базы различных видов угля с общим запасом свыше 4.5 млрд т и отсутствие разведанных месторождений газа и нефти, предопределяет в ближайшем будущем увеличение выработки угля и внедрение технологии его глубокой переработки. Так, только запасы угля двух основных месторождений — “Фон-Ягноб” и “Зидди” — составляют 905 и 90 млн т, соответственно [1].

В [2–4] представлена технологическая схема глубокой переработки угля с получением в качестве конечного продукта коксового газа [2], полукокса и кокса [3, 4], которые проявляют свойства активированных углей. В этой связи целесообразно было изучить их на предмет использования в качестве адсорбентов, в частности для очистки вод от токсических органических веществ и тяжелых металлов.

В Таджикистане до настоящего времени отсутствует собственная производственная база по выпуску технических адсорбентов, что стимулирует

поисковые работы в направлении выбора подходящего сырья для их создания. С момента начала разработки и до закрытия урановых месторождений на севере Таджикистана происходило загрязнение окружающей среды (ОС) и сточных вод тяжелыми металлами, а также отработанными маслами. Использование этилированного свинца повышает риск попадания ионов свинца в сточные воды. Эти и другие проблемы ОС требуют поиска новых сырьевых источников для производства эффективных технических адсорбентов.

Для производства адсорбентов помимо угля, древесных опилок и торфа используются и другие природные материалы — скорлупа орехов [5], плодовые косточки [6], лузга зерновых культур [7].

В статье приведены данные по исследованию адсорбционной активности полукокса и кокса, полученных из углей месторождения “Зидди” и “Фон-Ягноб”, по отношению к ионам свинца. Для сравнения путем термоллиза отходов переработки технических сельскохозяйственных культур — корзинки подсолнечника и скорлупы грецкого ореха, получены адсорбенты, которые исследовали на их активность по отношению к ионам свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый полукокс получен в лабораторных условиях, в реакторе, рабочий объем которого составляет 100 г исследуемого материала, посредством термической обработки при темпера-

туре 600°C. При повторной обработке полукокса при температуре 1000°C получили кокс, который также исследовали на предмет адсорбционной активности.

Сорбенты были получены по следующей методике. Измельченную навеску угля (100 г) помещали в реактор, соединенный с водяным холодильником и приемником для сбора выделяющейся адсорбционной воды и смолянистых фракций. Образующийся коксовый газ направляли в газометр для измерения его объема. Смесь смолистых веществ и влаги разделяли путем выпаривания, по окончании которого остаток взвешивали. Вес загустевшей массы соответствовал весу каменноугольной смолы.

Полученный полукокс был исследован на предмет адсорбционной активности по отношению к молекулярному йоду и тяжелым металлам.

Вычисленная адсорбционная емкость ($X = 54\%$) по йоду для полукокса (размер частиц 0.063 мм), полученного из угля месторождения “Зидди”, соответствует требованиям ГОСТ-6217-74 для технических адсорбентов [8]. Несколько меньшие показатели адсорбционной емкости по йоду ($X = 15\%$) имеет полукокс из угля месторождения “Фон-Ягноб”.

Ниже приведена методика расчета адсорбционной емкости полукокса по отношению к ионам тяжелых металлов на примере ацетата свинца. Расчет базируется на количественном определении остаточного количества ионов свинца путем осаждения в виде йодида свинца.

Раствор (10 мл) 0.05%-ного ацетата свинца смешивали с 0.2 г измельченного и высушенного (120°C, 3 ч) полукокса. Образовавшуюся суспензию выдерживали при перемешивании в течение 1 ч. Суспензию переносили на фильтр. Полученный фильтр обрабатывали раствором КJ определенной концентрации и отделяли осадок. Высушенный осадок PbJ_2 взвешивали и сравнивали с весом осадка контрольного образца. По разности в массе осадков определяли количество адсорбированной полукоксом соли свинца. Результаты измерений по количеству адсорбированных на поверхности продуктов термолитиза углей являются среднеарифметическими из пяти повторных экспериментов.

Полукоксы из скорлупы грецкого ореха и корзинки подсолнечника получены путем термолитиза измельченной массы растительных отходов при температуре 600°C в реакторе по методу, описанному для термолитиза угля. В результате термолитиза происходит выделение газа, жидкой смеси воды и смолистых веществ и полукокса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что адсорбционная емкость полукокса, полученного из угля место-

рождения “Зидди”, по отношению к ацетату свинца составляет 0.019 г на 1 г адсорбента или 9.5% от количества соли в исходном растворе. Адсорбционная емкость полукокса из угля месторождения “Фон-Ягноб” несколько меньше и составляет 0.005 г на 1 г адсорбента или 2.5% от исходной концентрации ацетата свинца.

При анаэробном термолитизе 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 определенного количества минеральных веществ допускает возможность хемосорбции ионов (Pb^{2+}) на поверхности полукокса. Данный механизм ионного обмена, в принципе, аналогичен функционированию ионообменных смол.

Предварительный химический анализ угля месторождений “Зидди” и “Фон-Ягноб” показал, что данные угли имеют в своем составе довольно значительное количество минеральных веществ. Ниже приведены данные по содержанию основных продуктов термолитиза угля при температуре 600°C и результаты определения зольности навески образца 100 г. Общее количество накопившейся в приемнике эмульсионной массы, включающей адсорбированную воду и смолистые вещества, составляет 10.6 г. Выход полукокса составляет 65.4 г. Потеря массы исходного угля за счет разложения органических веществ, образующих коксовый газ, составляет 24 г. Всего получено 26 л коксового газа. Зольность угля определена ГОСТ 11022-95 составляет 21%.

Для угля месторождения “Фон-Ягноб” получены следующие показатели: сумма жидких веществ, включающих адсорбированную воду и смолистые вещества, составляет 8.9 г, выход полукокса – 69.3 г, потеря в весе исходного угля за счет разложения органических веществ, образующих коксовый газ, – 21.7 г, зольность – 8.5%. Всего получено 17.6 л коксового газа [9].

Один из возможных вариантов объяснения наблюдаемой разности в адсорбционной активности полукокса из угля месторождений “Зидди” и “Фон-Ягноб” – это различие в содержании в исходной матрице минеральных веществ, которые способны придавать активированным углям ионогенный характер, что является положительным фактором, влияющим на адсорбционную активность полукокса по отношению к ионам металлов [10].

Сопоставляя данные по зольности и адсорбционной емкости данных типов полукокса, можно отметить наличие корреляции между параметрами зольности и адсорбционной емкости: чем выше зольность, тем выше адсорбционная активность полукокса. Далее провели сравнительное исследование по адсорбционной емкости полукокса и кокса. Полученные экспериментальные

Таблица 1. Адсорбционная активность кокса и полукокса, полученных из угля месторождений “Фон-Ягноб” и “Зидди”

Образец	Величина адсорбции ионов Pb ²⁺ на 1 г адсорбента	
	г	%
Полукок “Фон-Ягноб”	0.007	3.5
Кокс “Фон-Ягноб”	0.009	4.5
Полукок “Зидди”	0.019	9.5
Кокс “Зидди”	0.024	12

Примечание. Размер гранул адсорбента – 1 мм; концентрация раствора Pb(CH₃COO)₂ – 0.5%.

данные (табл. 1) для кокса из угля месторождения “Фон-Ягноб” свидетельствуют об увеличении величины адсорбции соли на 0.007 г на 1 г адсорбента или 3.5% от общего содержания ацетата свинца в растворе. Аналогичное исследование проведено для кокса, полученного из угля месторождения “Зидди”. Выход адсорбированной соли составляет 0.024 г на 1 г адсорбента или 12% от общего содержания ацетата свинца в растворе.

Таким образом, выявленная адсорбционная активность полукокса относительно J₂ в растворе KJ и ацетата свинца указывают на универсальность данных адсорбентов.

Полукок, полученный из растительных отходов, отличается от ранее рассмотренных адсорбентов отсутствием заметных количеств минеральных веществ. Таким образом, при сравнении адсорбционных свойств полукокса, полученного из растительного сырья и угля, можно сделать вывод о том, насколько существенен вклад минеральной составляющей полукокса в адсорбционную активность.

Данные по содержанию основных продуктов термолитиза отходов сельскохозяйственных технических культур приведены в табл. 2, из которой следует, что скорлупа грецкого ореха выделяет в процессе термолитиза объем воды, превышающий более чем в 2 раза, 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

Таблица 2. Количественный состав продуктов термолитиза растительных отходов

Растительные отходы	Вода, мл/кг	Смолистые вещества, г/кг	Коксовый газ, л/кг	Полукок, г/кг
Скорлупа грецкого ореха	297	60	400	231
Корзинка подсолнечника	130	80	460	282

Таблица 3. Адсорбционная активность полукокса из скорлупы грецкого ореха

Концентрация раствора Pb(CH ₃ COO) ₂ , %	Размер гранул адсорбента, мм	Величина адсорбции ионов Pb ²⁺ на 1 г адсорбента	
		г	%
0.25	0.025	0.85	42.5
0.5		0.74	37.5
0.75		0.63	30
1.0		0.51	25
Среднее значение адсорбированных ионов Pb ²⁺ – 0.68 г			
0.25	0.56	0.7	35
0.5		0.58	30
0.75		0.42	20
1.0		0.3	15
Среднее значение адсорбированных ионов Pb ²⁺ – 0.5 г			
0.25	1	0.4	20
0.5		0.36	15
0.75		0.33	15
1.0		0.3	15
Среднее значение адсорбированных ионов Pb ²⁺ – 0.35 г			

Примечание. Масса адсорбента – 0.2 г; продолжительность контакта фаз – 1 ч.

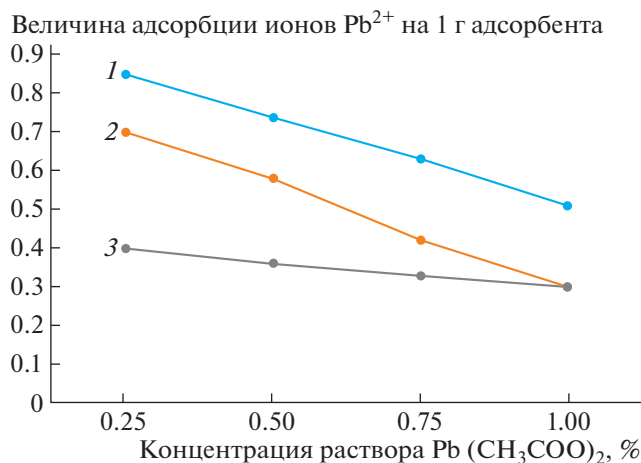


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции соли свинца от концентрации раствора и дисперсности полукокка из скорлупы грецкого ореха, мм: 1 – 0.025; 2 – 0.56; 3 – 1.

избыток электронной плотности. По остальным параметрам наблюдается обратная направленность, а именно: количество выделяющейся смолы, полукокка и коксового газа при термоллизе корзинок подсолнечника выше, что свидетельствует о большей устойчивости первичной структуры скорлупы грецкого ореха к высоким температурам.

Полукокк из растительных отходов исследовали на предмет их адсорбционной активности по отношению к тяжелым металлам. Основные результаты, относящиеся к сорбенту, полученному из скорлупы грецкого ореха, приведены в табл. 3.

Как и в случае угольного полукокка, расчет количества адсорбированного ацетата свинца проводили по остаточному содержанию соли после обработки раствора полукоксом. Исследовали зависимость количества адсорбированной соли от размера гранул сорбента. Высушенный и измельченный полукокк из скорлупы грецкого ореха с помощью специальных сит разделен на три фракции, имеющие размер гранул 0.025; 0.5 и 1.0 мм. В этом ряду наблюдается симбатное уменьшение количества адсорбированной соли в порядке 42.5–35–20%. При сравнении адсорбционной емкости в идентичных условиях угольного полукокка и сорбентов из скорлупы грецкого ореха установлено, что адсорбционная емкость сорбентов многократно превосходит адсорбционную емкость угольного полукокка.

Несколько неожиданным оказалось некоторое уменьшение количества адсорбированной соли из более концентрированных растворов, причем более чувствительными к изменению концентрации раствора оказались фракции полукокка, имеющие меньший размер гранул. Графически это показано на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, о том, что адсорбенты из угля месторождений Таджикистана и скорлупы грецкого ореха обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ацетату свинца. Приведены технические условия получения сорбентов и количественная характеристика продуктов термоллиза исходного сырья, а также данные по адсорбционной емкости по отношению к ацетату свинца. Найдена зависимость адсорбционной емкости полукокка от содержания в нем минеральных веществ (зольности), размера частиц сорбента и концентрации раствора. Сорбционная емкость по отношению к ацетату свинца полукокка из угля месторождения “Зидди”, имеющего зольность более 20%, заметно выше, чем у полукокка, полученного из угля месторождения “Фон-Ягноба” с зольностью 8%. Адсорбционная емкость сорбентов из скорлупы грецкого ореха по отношению к ацетату свинца многократно превосходит адсорбционную емкость угольного полукокка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдурахимов Б.А., Охунов Р.В.* Угольная промышленность Таджикистана: сырьевая база, состояние, развитие и перспективы. Душанбе: Недра, 2011. 248 с.
2. *Исбаев М.Д., Мингбоев Ш.А., Давлатназарова М.Д.* // ХТТ. 2019. № 4. С. 67 [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 4. P. 249] <https://doi.org/10.3103/S0361521919040074> <https://doi.org/10.1134/S0023117719040078>
3. *Исбаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А.* // ХТТ. 2019. № 3. С. 48 [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 3. P. 172] <https://doi.org/10.3103/S0361521919030042> <https://doi.org/10.1134/S0023117719030058>
4. *Isobaev M.D., Davlatnazarova M.D., Turdialiev M.Z., Abdullayev T.H., Pulatov E.H.* // Coll. papers, Int. conf. “Uranium legacy of Soviet Union in Central Asia: problems and way forward”. Dushanbe. 2012. P. 151.
5. *Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А.* // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 61.
6. *Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А.* // Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. об-ва имени Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 89.
7. *Касьянов Г.И., Нематулаев И., Палагина И.А., Золотокопова С.В.* // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. 1996. № 5–6. С. 87.
8. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. М.: Изд-во стандартов, 2003. 8 с.
9. *Исбаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдидалиев М.З., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А.* // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2013 г. № 3 (152). С. 52.
10. *Исбаев М.Д., Давлатназарова М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдидалиев М.З., Файзилов И.У.* // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2014. № 4 (157). С. 76.