

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи
УДК 541.183: 66.066:664.33

ОЧИЛОВ ГОЛИБЖОН МАМАЮНУСОВИЧ

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗРАБОТАННЫХ УГОЛЬНЫХ
АДСОРБЕНТОВ -**

Специальность: 02.00.11 – коллоидная и мембранная химия

А в т о р е ф е р а т

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

Ташкент – 2011

Работа выполнена в лаборатории коллоидной химии Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
академик Международной Академии наук
экологии и безопасности жизнедеятельности
Агзамходжаев Анварходжа Атаходжаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Аминов Собирджан Нигматович

кандидат химических наук, доцент
Саидова Минаввар Дадахоновна

Ведущая организация: **Национальный Университет Узбекистана имени М.Улугбека**

Защита состоится «___»_____2011 года в «14» часов на заседании специализированного совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а.

Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 262-76-57.

E-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Академии наук Республики Узбекистан по адресу: г.Ташкент, ул. Муминова, 13.

Автореферат разослан «___»_____2011 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Ибрагимова М. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время угольные адсорбенты нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства – очистка сточных вод металлургической, нефтегазовой, химической, биохимической промышленности, гидрометаллургии, водоподготовки, нефтегазодобычи и других. В связи с возрастающей потребностью в Республике к различным угольным адсорбентам возникает целесообразность их производства на основе местных сырьевых ресурсов, что приобретает исключительно важное значение в целях импортозамещения.

С точки зрения защиты окружающей среды работа промышленных предприятий должна быть организована таким образом, чтобы образующиеся сточные воды по содержанию различных вредных производственных примесей должны отвечать нормам ПДК. В связи с этим проблема очистки производственных стоков и снижения жесткости сточных вод промышленных предприятий и извлечения из них ценных продуктов – цветных и благородных металлов приобретает особое значение, так как решает не только природоохранную задачу, но и экономическую, содействуя сбережению сырьевых и материальных ресурсов страны.

В связи с выше изложенным, получение новых эффективных активированных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, исследование их коллоидно-химических и адсорбционных свойств, а также изыскание новых областей эффективного их практического применения для очистки производственных стоков металлургической промышленности представляют большой научно-практический интерес и являются весьма актуальными.

Степень изученности проблемы. Литературный обзор и анализ работ, посвященных получению активированных угольных адсорбентов и их применению для очистки сточных вод от растворенных неорганических солей показал, что вопросы очистки промышленных стоков активированными углями достаточно широко освещены в литературе. Определяющая роль при этом отводится микропорам активных углей.

Однако, в настоящее время все большее распространение получает очистка сточных вод и методом ионного обмена, так как этот метод позволяет утилизировать ценные примеси, очищать воду до нормы ПДК. Поэтому в литературе предлагается активирование углей путем их окисления с целью придания им ионообменных свойств. Однако, затраты на окисление активных углей еще больше удорожает их стоимость и снижает рентабельность их использования для очистки сточных вод.

Еще в 30-х годах были сделаны попытки использовать углеродные материалы в качестве сорбентов, способных к ионному обмену. Было установлено, что многие сорта природных бурых углей обладают естественными катионообменными свойствами благодаря наличию в их структуре гуминовых составляющих с карбоксильными группами.

Использование дешевых угольных адсорбентов, полученных на их основе, позволяет не только очистить сточные воды от неорганических примесей, но и утилизировать, при наличии в них, медь, золота, серебро и другие металлы. Нами установлена возможность использования полученных адсорбентов для очистки

стоков Медной обогатительной фабрики, Ангренской золотоизвлекательной фабрики и рудника «Каульды» ОАО «Алмалыкский ГМК» с последующим извлечением цветных и благородных металлов.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в Институте общей и неорганической химии АН РУз в соответствии с темой гранта: ФА-А5-Т067 «Разработка эффективной технологии глубокого извлечения цветных, редких и благородных металлов из промпродуктов и техногенных отходов» (2009-2011 г.г.).

Цель исследования – создание новых высокоэффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, изучение их коллоидно-химических свойств и применение их для извлечения цветных и благородных металлов при очистке производственных сточных вод.

Задачи исследования:

- анализ особенностей химического состава, коллоидно-химических и адсорбционных свойств углей, пригодных для получения;
- разработка эффективного способа получения адсорбентов из местных углей ангренского месторождения;
- изучение содержания гуминовых кислот и суммы, кислых кислород-содержащих (карбоксильных, гидроксильных-фенольных) групп в угольных адсорбентах;
- создание эффективных композиций адсорбентов для избирательной очистки сточных вод с последующим извлечением цветных и благородных металлов;
- оценка технико-экономической эффективности получения и применения предлагаемых адсорбентов для очистки сточных вод и извлечения ионов цветных и благородных металлов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования будут: местные ангренские угли и их активированные производные, производственные сточные воды ОАО «Алмалыкский ГМК», в которых содержание ионов меди, золота и других неорганических солей, хлоратов, сульфатов, а также других примесей превышает нормы ПДК.

Предмет исследования - оценка избирательной адсорбционной способности полученных адсорбентов к ионам при очистке промышленных сточных вод, а также применение комплекса исследований физико и коллоидно-химических методов анализа получаемых адсорбентов и контроля процесса очистки вод с использованием последних.

Методы исследования. Для выполнения работ будут использованы комплекс физико и коллоидно-химических методов исследования таких, как адсорбционные, аналитические, ИК-спектроскопия, рентгенография и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты по установлению влияния активации углей на адсорбционные и избирательные свойства адсорбентов, получаемых из местных углей для извлечения ионов меди и золота;
- создание композиции угольных адсорбентов для очистки промышленных сточных вод и извлечение ионов меди и золота.

Научная новизна: научно обоснована возможность получения новых эффективных угольных адсорбентов на основе ангреноского бурого угля для очистки производственных сточных вод от ионов цветных, благородных и др. металлов. Впервые показано, что сорбция ионов меди на этих адсорбентах в присутствии других катионов снижается в зависимости от их природы и валентности. Катионы по своему влиянию на сорбцию меди составляют следующий возрастающий ряд: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Установлены закономерности ионного обмена на полученных адсорбентах, которые позволяют прогнозировать возможность избирательной адсорбции катионов в зависимости от их положения в указанном ряду.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Выявленные новые закономерности взаимного влияния смесей катионов на процесс сорбции растворенных неорганических примесей сточных вод имеют важное значение при совершенствовании технологий получения адсорбентов. Результаты исследований также могут быть использованы при проектировании и строительстве новых производств для получения адсорбентов из местных углей, а также в учебных процессах ТашХТИ, ТашГТУ и других вузов.

Реализация результатов. Созданы эффективные композиционные адсорбенты из ангреноских углей для очистки сточных вод и извлечения из них цветных и благородных металлов. Проведены опытно-промышленные испытания предложенных адсорбентов при очистке сточных вод производств ОАО «Алмалыкский ГМК», получены положительные результаты (акты испытаний прилагаются в диссертации). Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых адсорбентов составил 443,8 млн. сум в год.

Апробация работы: Основные положения и результаты работы доложены, обсуждены и получили одобрение на: Респ. меж. научно-техн. конф. молодых ученых «Наноконпозиционные материалы» (Ташкент, 2009); Межд. научно-практ. конф. «Современные проблемы инновационных технологий в образование и науке» (Шымкент, 2009); Респ. научно-техн. конф. «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение» (Ташкент, 2010); Научно-практ. конф. молодых ученых ИОНХ АН РУз «Высокотехнологичные разработки-производству» посвященной «Году гармонично развитого поколения» (Ташкент, 2010); III-Респ. научно-практ. конф. «Аналитик кимё фанининг долзарб муоммолари» (Термиз, 2010); Межд. научная конф. «Коллоиды и поверхности» (Алматы, 2010); Межд. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», (Харьков, Украина, 2011); Респ. научно-техн. конф. «Композиционные материалы: и их применение» (Ташкент, 2011); Конф. молодых ученых, посв. памяти акад. С.Ю.Юнусова «Актуальные проблемы химии природных соединений» (Ташкент, 2011); Респ. научно-практ. конф. «Актуальные задачи развития химической науки, технологии образования в Республике Каракалпакстан», (Нукус, 2011); Межд. научно-техн. конф. «Новые композиционные материалы на основе местных и вторичных сырьевых материалов» (Ташкент, 2011); V Межд. конф. «Стратегия развития науки в XXI веке» (Ташкент, 2011); Респ. научно-практ. конф. «Проблемы очистки нефти от природных соединений химическими методами» (Карши,

2011); Респ. научно-техн. конф. «Перспективы развития науки и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» (г.Навои, 2011); научном семинаре Специализированного Совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии АН РУз от 24 октября 2011 г..

Опубликованность результатов. Основное содержание диссертации опубликовано в Международных и Республиканских изданиях. Всего опубликовано 20 работ, из них 5 статьи и 14 тезисов докладов и 1 заявка на патент РУз.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, анализа и обсуждения результатов экспериментальных исследований и заключения. Объем текстового материала диссертации составляет 107 страницы, включает 25 таблиц и 15 рисунков. Список литературы содержит 128 наименований отечественных и зарубежных источников. В приложении диссертации приведены акты проведенных опытно-промышленных испытаний.

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность к.х.н., ст. науч. сотр. Гумарову Расиму Хатибовичу за постоянные ценные советы, участие в обсуждении результатов исследований и оказанную помощь при окончательном оформлении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность задачи и степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору современного состояния получения и применения активированных угольных адсорбентов, включающий их составы и свойства, способы их активации, а также их применения при очистке производственных сточных вод.

Вторая глава посвящена методике постановки эксперимента, анализу сырья и получаемых адсорбентов путем их активации, где подробно освещены отличительные особенности поставленных экспериментальных работ от известных, а также методы анализа исходных и очищенных сточных вод. Установлены химические составы местных ангренских углей, подобранных для получения направленно-активированных угольных адсорбентов.

Третья глава посвящена описанию проведенных экспериментальных работ, где приведены комплекс исследований по получению новых видов активированных угольных адсорбентов, изучению их свойств, применение их при очистке сточных вод, как в лабораторных, так и в производственных условиях.

Зависимость сорбционных свойств угля от содержания кислородсодержащих групп. Для проведения лабораторных исследований были отобраны пробы ангренских углей марки БСШ, рядовой и природно-окисленный. Исследованные угли отличаются по содержанию гуминовых кислот, а также карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп. Сорбция проводилась в

статических условиях при комнатной температуре с воздушно сухими пробами углей, размер частиц 2-5 мм. Катионы меди сорбировались из модельного 2,5% водного раствора CuSO_4 , содержащего 0,53 % меди. Уголь вносился в раствор CuSO_4 , смесь встряхивалась в течение 30 минут. Далее в фильтрате определялось содержание меди на иономере И-160МИ. По разности содержание меди в исходном растворе и в фильтрате устанавливалось емкость угля к ионам меди.

На сорбционную емкость ископаемых углей влияет различные факторы: петрографический состав, микропористость, степень химической зрелости, pH среда и другие. Чтобы выявить влияние одного фактора содержания кислых групп исследования были проведены на углях Шаргуньского месторождения разной степени естественной окисленности, с содержанием гуминовых кислот от 0 до 90%. Неокисленный Шаргуньский каменный уголь, в отличие от бурого, не обладает сорбционной способностью к катионам. По мере роста степени окисленности и повышения количества в угле гуминовых кислот от 2 до 90 %, сорбция меди из водных растворов возрастает с 13 до 32%.

Влияние термической обработки и окисления угля на его сорбционную емкость. Общеизвестно, что содержание в угле кислородсодержащих групп при термической обработке снижается, а при окислении повышается. Поэтому были проведены исследования влияния термообработки и окисления угля на его сорбционную емкость. Ангренский уголь марки БСШ подвергался термообработке при температурах 120, 200, 300, 400, 500 и 600°C. В термообработанных пробах угля определялось содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных, а также сорбционная емкость к ионам "Cu". По мере возрастания температуры обработки угля, в нем снижается сумма кислых групп (карбоксильных и гидроксильных – фенольных) и, соответственно, падает сорбция к ионам меди и снижается до нуля у пробы угля, термообработанного при 600°C. Ангренский уголь искусственно окисляли 6%-ым раствором перекиси водорода, взятой в трехкратном отношении к углю. Окисленную пробу подвергали анализу на содержание карбоксильных и гидроксильных (фенольных) групп и определяли в ней сорбционную емкость к ионам меди. Из полученных данных, представленных в табл.1 видно, что при окислении возрастает в угле содержание кислых групп и, соответственно, увеличивается сорбционная емкость к ионам меди с 32 до 74 г/кг.

Таким образом, результаты полученные в опытах с термообработкой и окислением угля служат доказательством связи сорбционной емкости угля с наличием в нем кислых групп, главным образом карбоксильных.

Ионный обмен на ангреномском угле. Были проведены серии опытов для прямого доказательства ионного обмена на ангреномском угле. С этой целью уголь аммонизировали обработкой аммиачным раствором. В аммонизированный уголь вносили раствор хлористых солей кальция, алюминия и железа образующиеся при этом осадки промывали дистиллированной водой до удаления ионов хлора. Полученные осадки высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния, измельчали до 5 мм. Анализ полученных продуктов показал, что они содержат катионы Ca^{2+} - 4 мг·экв/г; Al^{3+} - 10,2; Fe^{3+} - 10,3. После сорбции меди (из водного

2,5% раствора) эти значения снизились, соответственно, до 0,8; 9,2 и 9,6 мг·экв/г, что свидетельствует об обмене катионов испытуемых солей на катион меди. В большей степени медь обменивается на кальций (80%) в меньшей на алюминий (10%) и железо (7%).

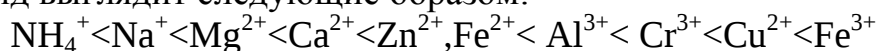
Таблица 1

Изменение содержания кислых групп и сорбционной емкости при обработке их перекисью водорода

№	Наименование проб	рН угля	А ^а	COOH	ОН	Сумма	Сорбция Cu ²⁺ г/кг сух. угля
				мгэкв/г			
1	Ангрен исход. (БСШ) до обра- ботки угля перекисью водорода	6,1	19,4	0,3	2,8	3,0	32,0
	То же, после обработки пере-кисью водорода	6,0	9,6	1,4	3,5	4,9	59,0
2	Ангрен исходный в Н-форме (обработанный HCl) до обра-ботки перекисью водорода	3,9	14,4	1,1	2,0	3,1	21,5
	То же, после обработки пере-кисью водорода	-	13,5	2,1	3,5	5,6	141,0
3	Кзыл-Кия выветрившийся до обработки перекисью водо-рода	5,4	30,0	1,3	5,7	7,0	40,0
	То же, после обработки пере-кисью водорода	5,3	29,1	3,8	5,8	9,6	74,7

Примечание: рН угля, обработанного перекисью водорода доводился до исходного путем подщелачивания раствора.

И так, ангрениский уголь обладает ионообменными свойствами, однако, величины сорбции отдельных ионов из водных растворов существенно различны. В сточных водах всегда присутствует смесь различных катионов. Поэтому представлял практический интерес исследование влияния других ионов на сорбцию меди природно-окисленным ангрениским углем (табл.2). В одном варианте ионы меди сорбировались из раствора CuSO₄ в присутствии в отдельности катионов NH₄⁺, Na⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, в другом варианте в присутствии смеси всех этих катионов в исследуемом растворе. Установлено, что сорбция ионов Cu⁺² на угле снижается в присутствии других катионов. Причем влияние катионов различное: влияние одновалентного катиона ниже, чем двух–и трех валентных, если в присутствии катионов NH₄⁺ и Na⁺: сорбции меда на угле снижается с 112 до 90 г/кг, то в присутствии катионов Zn²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ соответственно, до 86,0, 64 и 8,4 г/кг. Если расположить полученные данные в ряд по возрастанию отрицательного влияния катионов на сорбцию меди окисленным ангрениским углем, то этот ряд выглядит следующие образом:



Влияние рН среды на сорбцию ионов меди ангрениским углем. Известно, что сильноокислотные катиониты позволяют проводить процесс сорбции в любых средах в широком интервале рН, а слабоокислотные в щелочных и нейтральных. Поэтому представляет практический интерес исследование влияния рН- среды на сорбционную способность ангрениского угля. Для выяснения зависимости сорб-

Таблица 2

Сорбция ионов меди из раствора смеси катионов окисленным углем*)

Наименование катионов в растворе	Содержание катионов в растворе г/л	Содержание меди в фильтрате г/л	Сорбция меди, г/кг (в расчете на горячую массу угля)
Cu^{2+}	5,3	0,0	112,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^+$	5,3 - 5,3	0,63	93,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Na}^+$	5,3 - 5,3	0,8	90,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	5,3 - 5,3	0,90	88,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	5,3 - 5,3	0,92	87,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	5,3 - 5,3	0,96	86,0
$\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	5,3 - 5,3	0,96	86,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Al}^{3+}$	5,3 - 5,3	2,1	64,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$	5,3 - 5,3	2,3	60,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5,3 - 5,3	4,9	8,40
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	31,8	4,7	12,0
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$	26,5	2,5	56,0

*) Содержание каждого катиона в 1 л раствора по 5,3 г.

ции катионов ангрениским углем от рН среды были проведение эксперименты на модельном растворе CuSO_4 , содержащий 5,3 г/л «Cu» при различных значениях рН раствора. Раствор подкисляли серной кислотой. Сорбцию меди из сернокислого раствора проводили окисленным ангрениским углем. В 100 мл раствора CuSO_4 вносили 10 г окисленного ангрениского угля, смесь встряхивалась в течение 30 минут и в фильтрате определяли содержание меди на иономере И-160МИ: с увеличением рН раствора с 1,035 до 2,81 наблюдается уменьшение в фильтрате после сорбции содержание меди с 4,5 до 1,5 г/л, т.е. сорбция «Cu» окисленным ангрениским углем возрастает с 0,8 до 3,8 г/л (табл.3).

Таблица 3

Зависимость сорбции меди окисленным ангрениским углем от рН среды

№	Наименование адсорбента	Исходный раствор		Содержание «Cu» в фильтрате, г/л	Сорбция «Cu» углем, г/л
		рН среды	Содержание «Cu», г/л		
1	Окисленный ангрениский уголь	1,035	5,3	4,5	0,8
2	Окисленный ангрениский уголь	1,97	5,3	2,0	3,3
3	Окисленный ангрениский уголь	2,81	5,3	1,5	3,8

Следовательно, сорбцию катионов угольным адсорбентом следует проводить ближе к нейтральной. Однако, процесс сорбции катионов адсорбентом сопровождается выделением кислоты, которая будет снижать рН раствора, что приведет к обратному процессу – десорбции сорбированного катиона адсорбентом (см. реакцию): $2\text{R} - \text{COOH} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{RCOO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

В результате процесса десорбции сорбционная емкость угля не реализуется в полном объеме. Это послужило основанием для разработки композиционного

угольного адсорбента на основе бурых ангренских углей, позволяющий повысить их сорбционную емкость на 70-80%. При использовании разработанного нами композиционного угольного адсорбента при сорбции «Си» и др. катионов рН раствора не снижается, т.к. выделяющаяся кислота нейтрализуется.

Исследование влияния динамических и статических условий на сорбцию катионов ангренским углем. Установлено, при прочих равных условиях, в динамических условиях сорбция катионов происходит на 30 % ниже, чем в статических. Это объясняется тем, что на поверхности угля расположены не равнозначные карбоксильные группы. Последнее было установлено потенциометрическим титрованием. Если в статических условиях все карбоксильные группы принимают участие в сорбционном процессе, то в динамических условиях в сорбционном процессе участвуют в первую очередь наиболее активные, находящиеся на поверхности карбоксильные группы. Таких групп, по-видимому, около 70 %.

Исследование химической природы поверхности угольных адсорбентов и адсорбционных взаимодействий. Для исследования химической природы поверхности адсорбентов из ангренских углей и адсорбционных взаимодействий были использованы ИК – спектроскопия, потенциометрическое титрование, термография и др. В качестве исходного сырья для исследования получили рядовой и окисленный (выветренный) в пласте ангренские угля. Окисленный ангреский уголь содержит около 40,0% минеральных солей и 47,0% гуминовых кислот. Чтобы исключить влияние – минеральных примесей на результаты анализа, из угля были выделены в чистом виде гуминовые кислоты, которые в дальнейшем были подвергнуты физико-химическим исследованиям.

Определение констант диссоциации гуминовых кислот. Одним из наиболее точных методов определения содержания кислых групп является метод потенциометрического титрования. В работе использовали метод обратного титрования, так как этим методом получают более точные результаты. На рис.1 при-

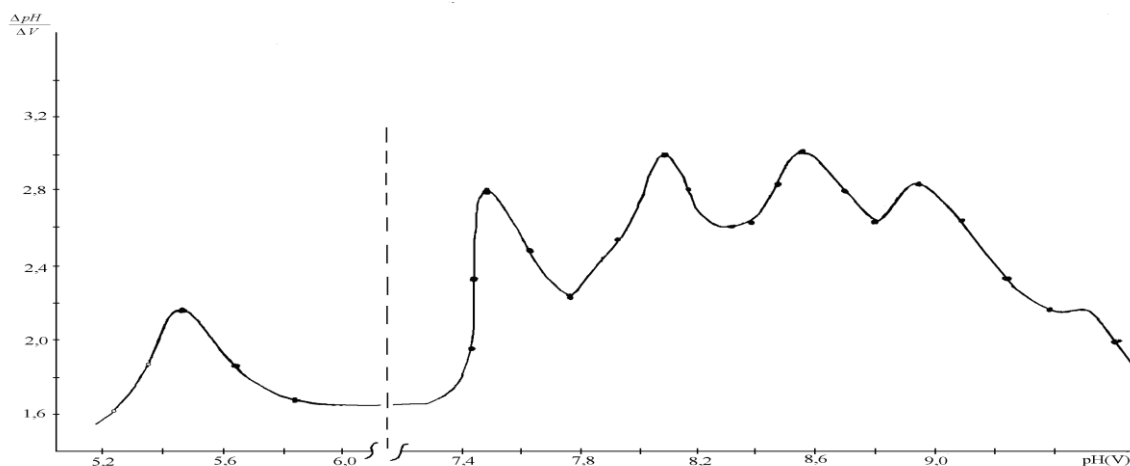


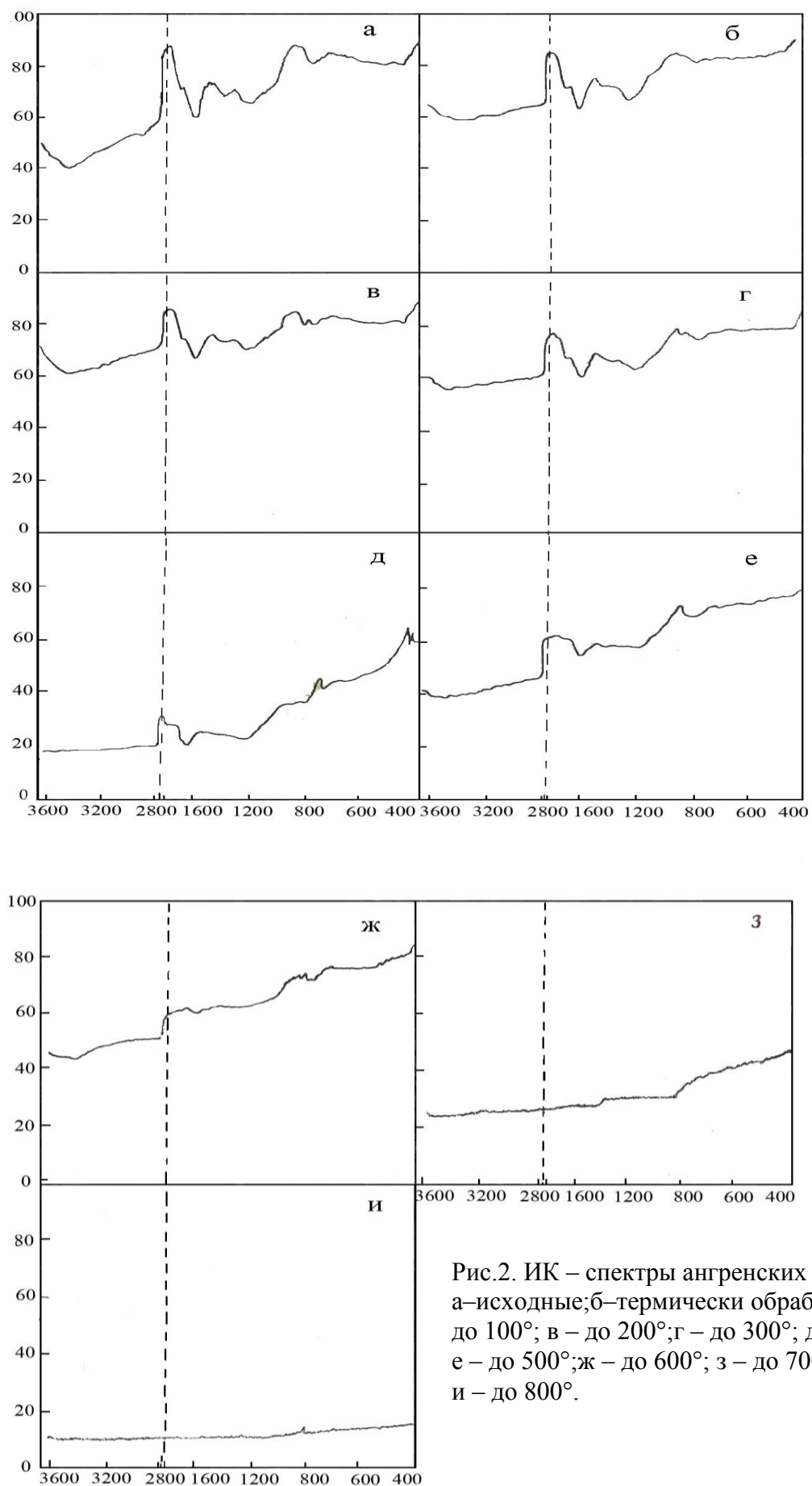
Рис. 1. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования гуминовых кислот ангренского угля

ведены дифференциальные кривые потенциометрического титрования в координатах: x – рН; y - $\Delta pH / \Delta V$, на которых четко прослеживается несколько пиков, указывающих на присутствии в гуминовых кислотах кислых групп различной силы. Как видно на рис.1, дифференциальные кривы потенциометрического

титрования гуминовых кислот имеют шесть явно выраженных пика, из которых четыре находятся в области рН от 10 до 8, и два в слабокислой ($\text{pH} \leq 8$). Исходя из этих данных нами были получены константы диссоциации фенольных (K_1, K_2, K_3, K_4) и карбоксильных групп (K_5, K_6): $K_1=3,16 \cdot 10^{-10}$; $K_2=1,26 \cdot 10^{-9}$; $K_3=3,16 \cdot 10^{-9}$; $K_4=7,94 \cdot 10^{-8}$; $K_5=2,51 \cdot 10^{-7}$; $K_6=2,5 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, гуминовые кислоты содержат не равнозначные по активности кислородсодержащие группы с широким диапазоном изменений кислотных свойств.

Исследование природы поверхности угольных адсорбентов ИК-спектроскопическим методом анализа. ИК – спектры угольных препаратов сняты в области $3700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в присутствии КВг (прибор UR-20). На рис.2 представлены ИК-спектры исходной пробы рядового угля и термообработанного от 100°C . до 800°C , а также гуминовых кислот и гуматов, выделенных из окисленного ангреновского угля. Видно, что в исходных пробах ангреновского угля и гуминовых кислот широкая полоса поглощения $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием большого количества кислородсодержащих групп. В этой области выделяется небольшой пик 1240 см^{-1} , соответствующий поглощению хинонов или простых эфиров. Полоса связи С-ООС максимумам 1400 см^{-1} присутствует в рядовом угле и в гуминовых кислотах. Широкие полосы в области $1280\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ валентные колебания С-ОН групп интенсивно выражены как в гуминовых кислотах, так и в исходном угле. Отчетливо выражен пик 3380 см^{-1} за счет фенольных гидроксильных, связанных водородной связью. Сопоставления спектров проб углей исходных и термообработанных при $200\text{--}800^\circ\text{C}$ дает возможность проследить за ходом распада и отщепления функциональных кислородсодержащих групп. Общее исчезновение полос ИК-спектров функциональных групп углей отмечается при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При замещении ионов водорода карбоксильных групп металлами характеристическая полоса колебаний карбонила карбоксильных групп 1700 см^{-1} исчезает или ослабляется, но в спектрах появляются полосы, соответствующие симметричным ($1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$) и антисимметричным ($1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$) колебаниям карбоксил иона. По наличию или отсутствию такого эффекта, а также по расщеплению (или отсутствию такового) антисимметричных колебаний судят о характере связи металла с карбоксильной группой. На рис.3 приведены участки спектров гуминовых кислот окисленных ангреновских углей и его Na, Ca, и Cu замещенных форм в области $1800\text{--}1300$, $1100\text{--}900$ и $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах гуминовых кислот окисленного ангреновского угля, ионы водорода карбоксильных и других протогенных групп которого замещены катионами металлов, тоже наблюдается изменение положения и интенсивности полос, однако оно не столь четко выражено, как в карбоксильных смолах. По ИК-спектрам окисленных ангреновских углей и их катионзамещенных форм можно, хотя и качественно, но с достаточными основаниями, судить о том, что отдельные ионы координационное связываются с функциональными группами окисленного угля, и эти связи существенно зависят от природы замещающего металла.



Исследование природы поверхности угольных адсорбентов методом термографии. Были проведены термографическое исследование гуминовых кислот, гуматов натрия, кальция и алюминия, полученных из окисленного ангреноского угля. Полученные термограммы представлены на рис.3, из которых видно, что вначале нагревание приводит к эндотермическому эффекту около 140°С. Это эффект относится к удалению связанной функциональными группами водородной связью воды. Разложение поверхностных функциональных групп при дальнейшем повышении температуры происходит непрерывно с экзотермическим эффектом. По-видимому, это связано с тем что на поверхности гуминовых веществ имеется много типов функциональных групп, близких по термической стабильности. Следует отметить, что начало и конец интенсивного термического разложения для гуминовых кислот лежит в пределах температур 200 - 400°С, а для гуматов натрия, кальция и алюминия этот интервал сдвинут в сторону высоких температур и составляет 320 - 540°С. Это говорит о том, что в гуматах катионы Na, Ca, и Al химически связаны с кислородсодержащими группами гуминовых кислот, что обуславливает их термостойкость

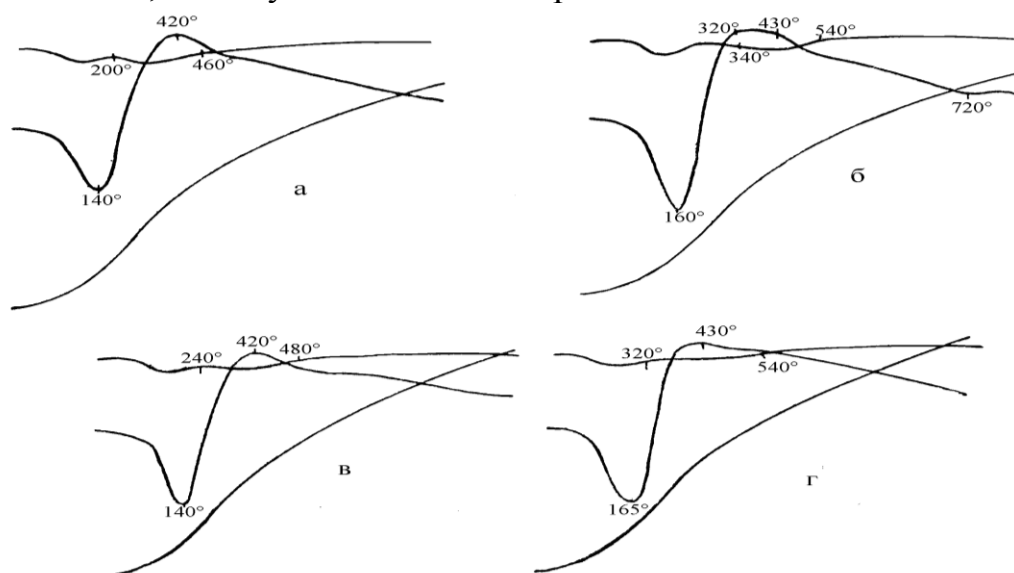
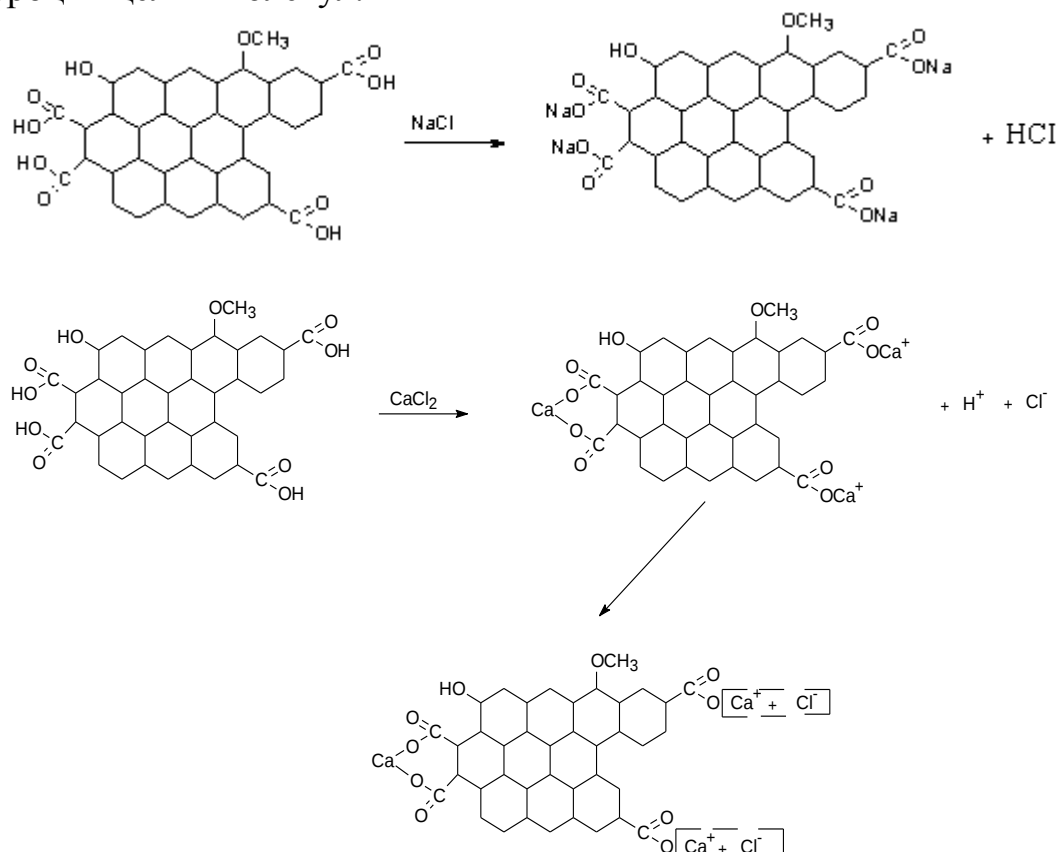


Рис.3. Термограммы гуминовых кислот (а) и гуматов: б – натрия; в – кальция; г – алюминия.

Механизм сорбции катионов из водных растворов адсорбентами, полученных из ангреноских углей. Исследование механизма ионного обмена одно-, двух-, трехвалентных катионов на гуминовых кислотах ангреноского угля методом микроэлектро-фореза показали,

Ниже приведена схема взаимодействия одновалентного Na^+ и двухвалентного Ca^{2+} с кислородсодержащими группами угля. Если одновалентные катионы (Na^+ , K^+ и др.) при сорбции реализуют полностью свои валентности, то поливалентные катионы при сорбции на окисленном угле не всегда могут реализовать все свои валентности из-за стерического фактора. Согласно электрофоретическим опытам, при сорбции гуминовыми кислотами поливалентных катионов, ионы Ca^{2+} недосыщают 50-70%, а ионы Fe^{3+} 30-70% своих валентностей, что может вызвать перезарядку поверхности адсорбента. Будучи сорбированным углем, такие катионы притягивают из раствора экви-

валентное количество анионов противоположенного знака, что создает впечатление сорбции целых молекул.



Регенерации угольных адсорбентов. Очень многие сорбированные катионы могут быть легко и полностью элюированы с поверхности окисленного угля растворами минеральных кислот. Это обусловлено тем, что окисленный уголь слабокислотный катионит имеет высокое сродство к ионам водорода, однако растворы солей, даже концентрированные, не всегда могут удалить с поверхности поглощенные ионы. При этом наблюдается явная зависимость способности к вытеснению от относительного положения катионов в «ряду адсорбируемости». Данные табл.4 служат подтверждением этого вывода. Следствием широкой полифункциональности окисленного угля является то, что ионы одного и того же сорта имеют различную прочность связи с отдельными протогенными группами окисленного угля.

Таблица 4

Десорбция (%) поглощенных окисленным углем ионов растворами различных электролитов

Сорбированные ионы	Элюент	Десорбция после пропускания раствора %
NH_4^+	0,01 н CaCl_2	100
Ca^{2+}	0,01 н NH_4Cl	27
Ca^{2+}	0,01 н NaCl	38
Ca^{2+}	0,01 н BaCl_2	97
Ca^{2+}	0,01 н AlCl_3	99
Cu^{2+}	0,01 н HCl	100
Cu^{2+}	0,01 н NaCl	2
Cu^{2+}	0,01 н CaCl_2	5
Cu^{2+}	0,01 н FeCl_3	95

Действительно, некоторая часть, в общей прочно удерживаемых окисленным углем ионов меди может быть быстро удалена даже промывкой растворами NaCl, по всей видимости, это та часть, которая связана с наиболее сильноокислотными центрами. Однако дальнейшая промывка окисленного угля этим раствором не затрагивает оставшихся, связанных значительно прочнее ионов. Растворы солей кальция могут вытеснить с поверхности угля уже большее количество ионов меди с тех центров на которых прочность связи ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} соизмерима, но не реагирует с теми группировками, где прочность связи ионов меди с окисленным углем намного выше, чем у ионов кальция и т.д.

Таким образом, для регенерации адсорбента после сорбции на нем «Cu» можно использовать, кроме HCl, хлорное железо, которое на 95% регенерирует угольный адсорбент.

Очистка сточных вод рудника «Каульды» АГМК. Проведены серии опытов по очистки сточных вод рудника. «Каульды» АГМК ангрэнским углем марки БСШ и композиционным угольным адсорбентом. Исходный ангрэнский уголь и полученный на его основе, композиционный адсорбент, позволили снизить в сточных водах рудника «Каульды» содержание катионов Ca^{2+} снизилось с 444,89 до 124,25 мг/л, катионов Na^+ с 140,0 до 63 мг/л, а анионов (хлоридов) с 153 до 30,10 мг/л, анионов (сульфатов) с 1362,06 до 364,59 мг/л. Общая жесткость воды упала с 13,9 до 8,1 мг.экв/л.

Извлечение меди из водного раствора сернокислой меди ангрэнскими углями. В лабораторных условиях были проведены исследования сорбционной емкости ангрэнских углей марки БСШ, рядового гидроотвала и окисленного в пласте (выветрившиеся) к ионам «Cu». Сорбцию проводили из раствора сернокислой меди, содержащего в растворе меди 0,18 % или 1,8г/л. Полученные результаты показали (табл.5), что сорбционная емкость углей зависит от pH среды и окисленности угля. Так, если рядовые сорбируют медь, соответственно, 20,8-21,5, то окисленные 77-90 мг/л. Это превышает емкость ангрэнского сульфогля и сульфоугля, выпускаемого Воскресенским химическим заводом (60-75 мг/л). И так, окисленные (выветрившиеся) ангрэнский угли вполне пригодны как адсорбенты для очистки сточных вод и извлечения меди с угольных адсорбентов. По нашим предварительным данным с угольного адсорбента медь на 90–95% десорбируется 3% раствором H_2SO_4 , и раствором FeCl_3 .

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использование углей ангрэнского месторождения для очистки сточных вод от неорганических солей и извлечения ионов меди из них.

Способ получения композиционных угольных адсорбентов для очистки сточных вод. Разработан способ получения композиционных угольных адсорбентов с добавкой в ангрэнский уголь углекислой соли кальция (CaCO_3 – мел, известняк). При введении в рядовой уголь 5 % CaCO_3 его сорбционная емкость к ионам меди возрастает с 30 до 56 г/кг, а в случае окисленного угля максимум сорбционной емкости достигается при введении 7% CaCO_3 (от 90 до 157 г/кг).

Влияние различных факторов на осветление сточных вод, после обработки угольными адсорбентами. На модельных водных суспензиях угольных адсорбентов изучалось влияние на их осветление концентрации дисперсной

фазы, ее удельный вес, pH среды, методы осветления (отстаиванием и центрифугированием). Результаты исследований показали, что углеродистые материалы в нейтральной и щелочной средах пептизируют в дисперсионную среду, что исключает возможность их осаждение отстаиванием, а центрифугирование позволяет осветлить водные суспензии в при pH – 7-9.

Таблица 5.

Влияние физико-химических свойств угля на его сорбционную емкость к меди.

№	Наименование пробы угля.	pH, среды.	Содержание меди в исходном растворе, мг/л.	Содержание меди после сорбции в фильтрате, мг/л.	Сорбция меди углем, мг/г.
1	Уголь гидроотвала	6	216	0,2	21,5
2	Уголь гидроотвала, обработ. H_2SO_4	3-4	216	3,2	20,3
3	Уголь БСШ	6	216	1,3	21,5
4	Уголь БСШ, обработ. H_2SO_4	3-4	216	17,6	19,6
5	Уголь рядовой	6	216	8,2	20,8
6	Уголь рядовой, обработ. H_2SO_4	2	216	17,0	20,0
7	Уголь окисленный. Проб. 1	6	954	50	90,4
8	Уголь окисленный, обработ. H_2SO_4	3-4	954	228	72,6
9	Уголь окисленный. Проб. 2	6	954	184	77,0
10	Уголь гидроотвал обработ. NH_3+200^0C	6	216	1,3	21,5
11	Ангренский сульфуголь	-	-	-	60-75
12	Сульфуголь Воскресенского завода	-	-	-	60-75

Опытно-промышленное испытание адсорбентов, полученных на основе ангренских углей, для очистки сточных вод рудника «Каульды» и МОФ АГМК. 1) Опытно-промышленные испытания очистки сточной воды рудника «Каульды» были проведены в 2009 г. Для испытания было взято по 100 л сточной воды и угольного адсорбента по 10 кг для каждого опыта. Опыты проводились на опытной установке на руднике «Каульды», по следующей технологической схеме (рис.5). В емкость с мешалкой (2) подавалась сточная вода, подлежащая очистке, и угольный адсорбент. Суспензия угля и сточной воды перемешивалась в течение 60 минут и дальше поступала в отстойник (3), где отстаивалось в течение 3 часов. Отстоявшаяся очищенная вода сливалась водоканал, а шлам шнеком (4) подавали в емкость (5) с мешалкой, для регенерации адсорбента, где обрабатывался 3 % раствором H_2SO_4 . После регенерации смесь подавалась на центрифугу, где регенерированный адсорбент отделяли от подкисленного раствора промывался водой и вновь возвращался для очистки сточной воды. Химические анализы выполнены ЦЭАЛ АГМК. Данные табл.6 свидетельствует о том, что адсорбенты, полученные на основе ангренского угля позволили снизить в сточных водах рудника «Каульды» АГМК содержание катионов и анионов, а также жесткость воды до нормы ПДК.

Содержание ионов Ca^{2+} снижается с 192 до 55 мг/л, Na^+ с 120 до 30 мг/л, а анионов (хлоридов) 110 до 25 мг/л, и анионов (сульфатов) с 650 до 135 мг/л. При этом общая жесткость воды падает с 15,2 до 7,0 мг·экв/л.

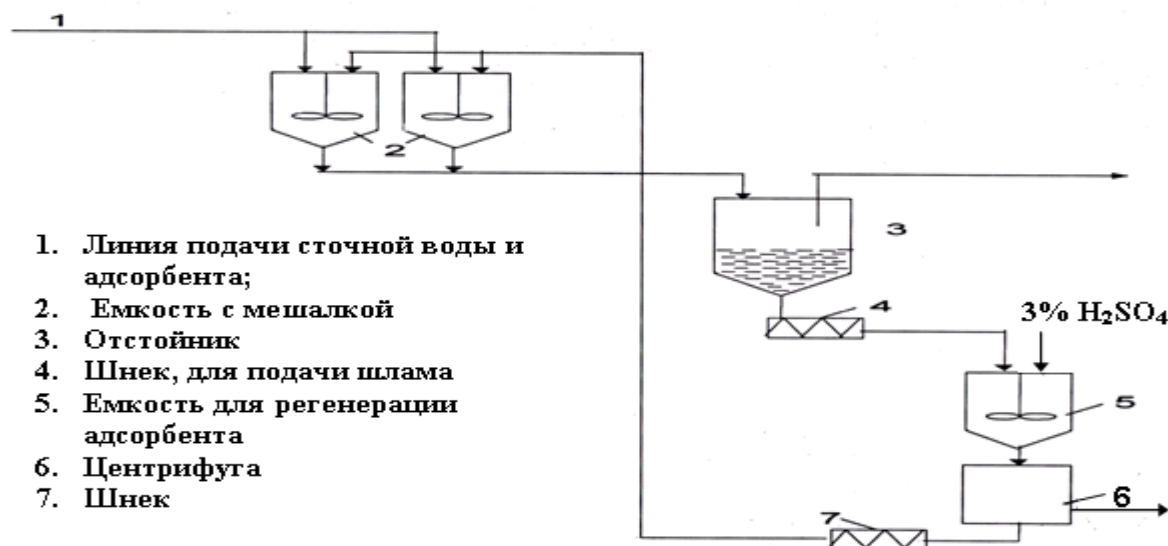


Рис.5. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод рудника «Каульды» АГМК

Таблица 6

Результаты химических анализов сбросных вод рудника «Каульды» АГМК до и после очистки их адсорбентами из ангреноского угля

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов до очистки, мг/л	Содержание ингредиентов после очистки, мг/л	
		Опыт №1	Опыт №2
Калий	11,0	3,0	4,0
Натрий	120,0	50,0	30,0
Кальций	192,0	60,0	55,0
Магний	55,0	20,0	15,0
Хлориды	110,0	30,0	25,0
Сульфаты	650,0	150,0	135,0
Гидрокарбонаты	175,0	25,0	22,0
Жесткость воды	15,2 мг·экв/л	7,0 мг·экв/л	8,0 мг·экв/л

Эти данные свидетельствуют о том, что адсорбенты из ангреноского угля являются универсальными и могут сорбировать как катионы, так и анионы. Адсорбенты проявляют ионообменные свойства полифункциональных слабо-кислотных ионитов. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний адсорбенты, полученные на основе ангреноских углей, рекомендуются для очистки сточных вод рудника «Каульды» АГМК (прилагается акт испытаний).

2) В период 2009-2010 г.г на Медно-обогащательной фабрике АГМК проводились производственные испытания новых угольных адсорбентов, полученных на основе ангреноского угля. Проведены серии опытов по извлечению меди из производственных стоков МОФ АГМК. Для проведения опытно-производственных испытаний была отобрана средняя проба производственных стоков из сгустителей №№ 5 и 6 в количестве по 10 л. Предварительный анализ исходной пробы промстока показал о наличии меди в них в среднем 14 мг/л. Исследуемые пробы промстока смешивались с угольными адсорбентами, обладающие сорб-

ционной ёмкостью по меди 90г/кг (в расчете на горючую массу угольного адсорбента). После сорбции и отделения осадка в фильтрате содержание меди оказалось менее 0,01 мг/л, что соответствует требованиям ПДК. Экономический расчет, представленный в табл.7, показал что, при использовании предложенного лабораторией коллоидной химии ИОНХ АН РУз угольного адсорбента, ожидаемая прибыль составит 277402,9 долларов США в год или 443,8 млн.сум в год.

Таким образом, разработанные ИОНХ АН РУз новые угольные адсорбенты могут быть рекомендованы для очистки и утилизации меди из промстоков Медно-обогащительной фабрики АГМК с ожидаемым экономическим эффектом 443,8 млн.сум в год (акт испытаний от 12 сентября 2010 г).

Таблица 7

Расчет ожидаемой экономической эффективности от извлечения меди из стоков Медно-обогащительной фабрики АГМК с использованием нового угольного адсорбента.

Ожидаемая экономия от извлечения меди из стоков МОФ ОАО «Алмалыкский ГМК» с использованием нового угольного адсорбента.				
№	Наименование	Ед.изм.	Показатель	
1	Расход адсорбента на 350 м ³ сточной воды в час	кг	55	П ₂
	Годовая потребность адсорбента по фабрике	т	470	
2	Цена адсорбента за тонну	USD	0,313 \$	Ц ₂
		млн.сум	0,5	
3	Расходы на закупку адсорбента в год	млн сум	0,5х470=235	
4	Извлечение меди за час	кг/350 м ³	5	П ₁
	Годовое извлечение меди	т	42,7	
5	Цена за тонну извлеченной меди	USD	6500 \$	Ц ₁
		млн.сум	10,4	
6	Стоимость годовой экономии от извлеченной меди	млн сум	10,4х42,7=444,08	
		USD	6500х42,7=277550	
Расчет ожидаемой экономической эффективности				
Ожидаемая экономия от извлечения меди из стоков МОФ ОАО «Алмалыкский ГМК»:				
Э.Э.= П ₁ ·Ц ₁ – П ₂ ·Ц ₂ = 42,7х6500 – 470х0,313 = 277550 – 147,11 = 277402,89\$				
или 443,8 млн.сум				

Определение возможности очистки сточных вод Ангреной ЗИФ АГМК с извлечением золота. Опыты проводились в стационарных условиях следующим образом. Навески проб углей брали по 20 г, заливали их золотосодержащим сливом, взятом в количестве 200 мл. Смесь взбалтываясь в течении одного часа и далее осадок отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге марки ОПН-3, работающей в режиме 3000 об/мин. Нами было установлено, что осветление водоугольных суспензий центрифугированием позволяет не только ускорить процесс осветления в 10-15 раз по сравнению с способом отстаивания, но и дает возможность осветлять их в нейтральной и щелочной средах. Золото может присутствовать в различных формах и разных фазах, и для выяснения этого был проведен ряд анализов:

1. Определение суммарного содержания золото в ионной и коллоидной формах в фильтрате. Для определения отбирается 250 мл фильтрата, который обрабатывается 40 мл царской водкой в течение 1,5 часа при температуре 80-90°C. Затем производится экстракция хлорной формы AuCl₃ 3%-ным раствором

нефтяного сульфида в толуоле. На 250 мл фильтрата используется 5 мл раствора нефтяного сульфида, т.е. соотношение фаз 1:50. Таким образом, концентрируется золото в 50 раз. Определение концентрации золота производится атомно-абсорбционным методом на резонансной волне 242,8 НМ.

2. Определении суммарного количества золота, а именно ионной коллоидной форм и золота захваченного флокулянт. Для проведения этой работы отбирается 500 мл взмученного раствора, в который добавляется такое количество Na_2SO_3 чтобы его концентрация составила 0,25 н. В связи с тем, что рН при этом бывает не мене 10. Ионная форма золота остается в растворе не восстанавливаясь до металла, коллоидная форма остается без изменений, а захваченная флокулянт, находящаяся в пульпе переходит в раствор в виде $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$. После 30 минутного перемешивания раствор фильтруют, добавляют в него царскую водку порциями. Первую порцию до полной нейтрализации Na_2SO_3 с выделением SO_2 , затем добавляют избыток царской водки 70-80 мл и раствор кипятят 1,5 часа, за это время он упаривается до 500 мл. После охлаждения раствор доводят до 500 мл водой, перемешивают и отбирают от него 250 мл, экстрагируют золото и определяют как в случае 1.

3. Определение золото в осадке. Осадок после фильтрации сгущается при температуре 110°C. Отбирается навеска от 5 до 50 г в зависимости от предполагаемого содержания золота. Проба помещается в муфельную печь и температура медленно, в течение 1,5-2,0 часов поднимается до 600-650°C и выдерживается около 2-х часов. После охлаждения проба переносится в коническую колбу объемом 500 мл, увлажняется 40-50 мл водой, затем в пробу малыми порциями заливают около 50 мл царской водки и оставляют на холоду 1 час. После этого медленно нагревают пробу до 80-90°C и выдерживают 1 час. После охлаждения добавляют еще около 150 мл воды и фильтруют. Осадок промывают 150 мл подкисленной воды и промывную воду объединяют с основным раствором. Полученный раствор доводят до 500 мл. Для исключения влияния на результат Fe, присутствующего в пробе, золото экстрагируют как в случае 1 и определяют золото атомно-абсорбционным методом.

Результаты по извлечению золота из слива Ангренской ЗИФ АГМК углеродистыми адсорбентами представлены в табл.8. Из табл.8 видно, что в фильтрате

Таблица 8

Содержание золота в осадке и в фильтрате после обработки золотосодержащего слива Ангренской ЗИФ АГМК угольными адсорбентами

№	Наименование проб	Влажность, W ^л , %	Зольность, А ^л , %	Содержание золота, г/т	
				В фильтрате	В осадке
1	Исходный золотосо- держажий слив	Содержит золото – 0,175 г/т			
2	Уголь ангренский участка «Апартак»	22,0	9,0	отсутствует	0,178
3	Уголь ангренский марки «БСШ»	11,0	20,0	отсутствует	0,182
4	Уголь ангренский рядовой	15,0	8,0	отсутствует	0,130
5	Уголь активирован-ный марки БАУ	2,0	2,5	отсутствует	0,125

после обработки золотосодержащего слива Ангренской ЗИФ АГМК угольными адсорбентами, во всех четырех пробах золото отсутствует. Анализ осадков показал, что содержание золота в них колеблется от 0,125 до 0,182 г/т, т.е. в тех же пределах, как и в исходной пробе золотосодержащего слива – 0,175 г/т.

Таким образом, установлена возможность использования ангренских углей в качестве адсорбентов для очистки золотосодержащего слива и извлечения золота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный комплекс теоретических и экспериментальных исследований по разработке способа получения новых высокоэффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей путем их активации с последующим применением для интенсификации процессов очистки сточных вод от ионов неорганических солей металлургической промышленности, позволили сформулировать следующие выводы:

1. Исследованы физико-химические свойства углей ангренского месторождения и адсорбентов полученных на их основе с привлечением ИКС, ДТА, потенциометрического титрования и других методов исследования. Установлено, что в исследованных объектах содержание гуминовых кислот колеблется в пределах 1,0-50,0 %, а сумма кислых кислородсодержащих (карбоксильных, гидроксильных–фенольных) групп от 0,6 до 3,5 мг.экв/г в зависимости от степени окисленной угля.

2. Исследование влияния различных факторов (рН среды, окисления, термообработки и др.) на сорбцию углем ионов меди показало, что она связана главным образом с содержанием в адсорбентах карбоксильных групп. Наибольшей сорбционной емкостью обладают окисленные (выветрившиеся) угли: емкость их по меди составляет 77-90 г/кг, что превышает емкость сульфоглей (60-75г/кг).

3. Показано, что на сорбцию катионов меди влияет степень ионизации кислоты, входящей в анион медьсодержащей соли – чем она ниже, тем больше сорбируется меди; в кислой среде сорбционная способность угля реализуется не в полной мере. Разработан способ получения композиционных угольных адсорбентов с добавкой углекислых солей щелочно-земельных металлов (CaCO_3 , BaCO_3), позволяющий повысить сорбционную емкость адсорбента к ионам меди на 70-80%.

4. Впервые установлено, что сорбция ионов меди на окисленном ангренском угле в присутствии других катионов снижается по разному в зависимости от их валентности и радиуса ионов, если в присутствии в растворе Na^+ и NH_4^+ сорбция меди снижается на 20%, при наличии 2-х валентных Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} на 21-23%, а 3-х валентных Al^{3+} и Cr^{3+} , соответственно на 43 и 46%, то в присутствии Fe^{3+} - на 92,0%.

5. Впервые по отрицательному влиянию катионов на сорбцию ионов меди углем составлен следующий «ряд адсорбируемости» катионов на ангренском угле: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Эти результаты говорят, что для ангренского угля характерна высокая избирательность катионного обмена.

6. Впервые потенциометрическим титрованием гуминовых кислот ангреновского угля показана неравнозначность по активности кислородсодержащие группы. Кривые титрования имеют шесть явно выраженных пика из которых четыре находятся в области рН 10-8, и два в слабокислой рН<8, что характеризует ангреновский уголь как типичный слабокислотный катионит. Изучение механизма ионообмена одно- и поливалентных катионов на гуминовых кислотах позволило сделать вывод о том, что поливалентные катионы в отличие от одновалентных, вступая в ионообмен с одной карбоксильной группой не могут реализовать все свои валентности из-за стерического фактора, что приводит к сорбции из раствора эквивалентного количества анионов.

7. Физическими методами ИКС, ДТА и др. исследована природа поверхности и изменения происходящие при поверхностных реакциях на ангреновском угле и гуминовых кислотах из него (термообработка, окисление, сорбция катионов и др.), в частности установлено исчезновение полос ИК-спектров функциональных групп при термообработке и появление полос кислородсодержащих групп при окислении. ИК-спектры гуминовых кислот, замещенных ионами меди, кальция и натрия отличаются от спектров гуминовых кислот в «Н» и «Na» формах.

8. Показана возможность использования адсорбентов из ангреновских углей для извлечения золота и очистки золотосодержащего слива от присутствующего в нем полиакриламида на ангреновской ЗИФ АГМК. Установлено, что при очистке сточных вод рудника «Каульды» и МОФ АГМК адсорбентами из ангреновского угля содержание ионов натрия, кальция, магния, хлоридов и сульфатов снижается до норм ПДК. Проведены опытно-промышленные испытания предложенных адсорбентов при очистке сточных вод АГМК. Результаты положительные (акты испытания прилагаются). Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых адсорбентов при очистке сточных вод с последующим извлечением из них ионов меди на МОФ АГМК» составил 443,8 млн. сум в год.

Список опубликованных трудов

1. Очилов Г.М., Салиханова Д.С., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А., Хамраев С.С. К вопросу очистки шахтных и сточных вод с использованием местных углей и композиций адсорбентов на их основе // Журн. Композиционные материалы. Ташкент. 2009. № 1. - С. 62-64.
2. Очилов Г.М., Салиханова Д.С., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Адсорбционная очистка шахтных стоков с использованием местных углей и композиций на их основе // Узбекский химический журн. 2009. №5. – С.102-105.
3. Очилов Г.М., Салиханова Д.С., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Халматов М.М. Использование углей и композиционных адсорбентов для очистки сточных вод рудника «Каульды» // Цветные металлы. Специальный выпуск. Москва. 2009. №8. - С. 25-28.
4. Очилов Г.М. Осветление сточных вод угольными адсорбентами // Узбекский химический журнал. Ташкент. 2010. №.3 – С.102-105.
5. Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Факторы, влияющие на осветление сточных вод, обработанных угольными адсорбентами //

Вестник Каз. Гос университета. Серия химическая. Материалы научной конф. «Коллоиды и поверхности» Алматы № 3 (59) 2010. – С. 376-378

6. Очилов Г.М., Салиханова Д.С., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А., Хамраев С.С. Очистка шахтных вод с использованием местных углей и композиций адсорбентов на их основе // Матер. Рес. Межв. научно-техн. конф. молодых ученых «Наноконпозиционные материалы» Ташкент. 2009. С.79-80

7. Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Салиханова Д.С., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка производственных сточных вод с извлечением меди адсорбентами, полученными на основе ангреновского угля // Матер. Рес. научно-техн. конф. «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». Ташкент 2010. С.147-149

8. Очилов Г.М., Влияние различных факторов на осветления гидросуспензии угля, шунгита и бентонита // Труды научно-практ. конф. молодых ученых «Высокотехнологичные разработки-производству» Ташкент. 2010. – С. 77-79.

9. Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Эшметов И.Д., Кулдашева Ш.А., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод с извлечением меди угольными адсорбентами // «Аналитик кимё фанининг долзарб муоммолари» 3-Рес. илмий-амалий конф. илмий мақолалар тўплами. Термиз. 2010. С. 161-162.

10. Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод адсорбентами полученных на основе бурых ангреновских углей // Матер. VIII Межд. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 23-24 февраля 2011 г., ХПИ, г. Харьков, Украина, 2011, С. 94-95.

11. Эшметов И.Д., Очилов Г.М., Ши-сянь В.В., Зокирова, Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности адсорбентами на основе ангреновских углей // Матер. Межд. научно-техн. конф. «Новые композиционные материалы: на основе местного и вторичного сырья». Ташкент. 2011. С 77-79.

12. Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Эшметов И.Д., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Получение и применение новых угольных адсорбентов для очистки сточных вод МОФ АГМК // Матер. Межд. научно-техн. конф. «Новые композиционные материалы: на основе местного и вторичного сырья». Ташкент. 2011. С 173-174.

13. Эшметов И.Д., Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж. Получение угольного адсорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Тез. Рес. научн. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений» ИХРВ АН РУз. Ташкент. 2011. С 91.

14. Эшметов И.Д., Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Высокоэффективные угольные адсорбенты для очистки сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности // Тезисы докл. V Межд. конф. «Стратегия развития науки в XXI веке», Ташкент. 2011. С 80-82.

15. Очилов Г.М., Ши-сянь В.В., Эшметов И.Д., Зокирова, Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод с использованием местных углей и композиций адсорбентов на их основе // Матер. Рес. научно-практ. конф. «Актуальные задачи развития химической науки, технологии образования в Республике Каракалпакстан», Каракалпакский ГУ, Нукус. 2011. С 114-115.

16. Эшметов И.Д., Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Адсорбенты из ангрениских углей для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Матер. Рес. научно-прак. конф. «Актуальные задачи развития химической науки, технологии образования в Республике Каракалпакстан», Каракалпакский ГУ, Нукус. 2011. С 116-117.
17. Эшметов И.Д., Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Зокирова Д.Ж., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Технология адсорбционной очистки сточных вод нефтегазоперерабатывающей промышленности // Сб. трудов Рес. научно-прак. конф. «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами». Карши, 2011. С.19-21.
18. Очилов Г.М., Ши-сянь В.В., Эшметов И.Д., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Очистка сточных вод с использованием композиций угольных адсорбентов // Матер. Рес. научно-техн. конф. «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» г. Навои, 2011. С. 278
19. Эшметов И.Д., Ши-сянь В.В., Очилов Г.М., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Новые угольные адсорбенты для очистки сточных вод металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности // Матер. Рес. научно-техн. конф. «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» г. Навои, 2011. С. 276
20. Агзамходжаев А.А., Гумаров Р.Х., Очилов Г.М., Салимов З.С., Шарипова Э.Р., Хасполадов В.Ш., Халматов М.М., Зокирова Д.Ж. Способ получения композиционных угольных адсорбентов // Заявка на патент в Государственное патентное ведомство РУз IAP 2010 0575 от 29.11.2010 г.

Р Е З Ю М Е

диссертации **Очилова Голибжона Мамаюнусовича** на тему: «**Очистка сточных вод от ионов цветных металлов с применением разработанных угольных адсорбентов**» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.11-коллоидная и мембранная химия.

Ключевые слова: угли, угольные адсорбенты, сточная вода, адсорбция, карбоксильные и гидроксильные группы, жесткость воды, медь, ионы металлов, катионы, анионы, металлургическая промышленность.

Объекты исследования: Местные ангренские угли и их активированные производные, производственные сточные воды металлургических предприятий, в которых содержание ионов неорганических солей, хлоратов, сульфатов и других примесей превышают нормы ПДК.

Цель работы: Создание новых высокоэффективных угольных адсорбентов на основе местных ангренских углей, изучение их коллоидно-химических свойств и применение их для извлечения цветных и благородных металлов при очистке производственных сточных вод.

Методы исследования: Для выполнения работ использованы комплекс физико- и коллоидно-химических методов исследования таких, как адсорбционные, аналитические, ИК-спектроскопия, рентгенография и др.

Полученные результаты и их новизна: Научно обоснована возможность получения новых эффективных угольных адсорбентов на основе ангренского бурого угля для очистки производственных сточных вод от ионов цветных, благородных и др. металлов. Впервые показано, что сорбция ионов меди на этих адсорбентах в присутствии других катионов снижается в зависимости от их природы и валентности. Катионы по своему влиянию на сорбцию ионов меди составляют следующий возрастающий ряд: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Установлены закономерности ионного обмена на полученных адсорбентах, которые позволяют прогнозировать возможность избирательной адсорбции катионов в зависимости от их положения в указанном ряду.

Практическая значимость: Созданы эффективные композиционные адсорбенты из ангренских углей для очистки сточных вод и извлечения из них цветных и благородных металлов. Полученные адсорбенты рекомендуются для очистки производственных сточных вод металлургической промышленности. Выявленные новые закономерности взаимного влияния адсорбции смесей катионов на процесс сорбции растворенных неорганических примесей сточных вод имеют важное значение при совершенствовании способа получения адсорбентов. Результаты исследований также могут быть использованы при проектировании и строительстве новых производств для получения адсорбентов из местных углей, а также в учебных процессах ТашХТИ, ТашГТУ и других вузов.

Степень внедрения и экономическая эффективность: Проведены опытно-промышленные испытания предложенных адсорбентов при очистке сточных вод АГМК, результаты положительные (акты испытания прилагается). Ожидаемый экономический эффект от внедрения предлагаемых адсорбентов при

очистке сточных вод с последующим извлечением из них ионов меди на МОФ АГМК» составил 443,8 млн. сум в год.

Область применения: Металлургические комбинаты и другие отрасли промышленности.

кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор **Очилов Ғолибжон Мамаюнусовичнинг** 02.00.11- «Коллоид ва мембрана кимёси» ихтисослиги бўйича «Ишлаб чиқилган кўмир адсорбентлари ёрдамида оқава сувларни рангли металл ионларидан тозалаш» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕ СИ

Таянч сўзлар: кўмир, кўмир адсорбентлари, оқава сув, адсорбция, юза, говаклик, тузлар, сув қаттиқлиги, металл ионлари, катионлар, анионлар, металлургия саноати.

Тадқиқот объектлари: Махаллий ангрен кўмирлари ва уларнинг фаолланган ҳосилалари, таркибида ПДК нормасидан юқори бўлган ноорганик туз ионлари, хлорат, сульфат аралашмалари бўлган металлургия саноати оқава сувлари.

Ишнинг мақсади: Махаллий ангрен кўмирлари асосида янги юқори-самарали кўмир адсорбентларини олиш, уларни коллоид-кимёвий хусусиятларини ўрганиш, саноат оқава сувларни тозалаш ҳамда рангли ва нодир металл ионларини ажиратиб олиш ва амалиётда қўлланиш соҳаларини аниқлаш.

Тадқиқот методлари: Ишни бажарилишида адсорбцион, аналитик, ИҚ-спектроскопик, рентгенография ва бошқа усулларни қамраб олган комплекс физик ва коллоид-кимёвий усуллари қўлланилган.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Саноат оқава сувларини рангли, нодир ва бошқа металл ионларидан тозалаш учун ангрен кўнғир кўмири асосида янги самарали кўмир адсорбентлари олиш имкониятлари илмий асосланди. Биринчи мартаба ушбу адсорбентларда мис ионининг ютилиш миқдори бошқа катионлар иштирокида камайиб бориши уларнинг табиати ва валентлигига боғлиқлиги кўрсатилган. Мис ионининг ютилиши катионлар таъсирига кўра қуйидаги ошиб бориш қатори яратилди: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Олинган адсорбентларда ион алмашилиш қонуняти аниқланиб, бунда катионларни адсорбентда уларнинг нисбий жойлашув қаторига кўра танлаб ютилиш имконияти кўрсатилган.

Амалий аҳамияти: Олинган адсорбентлар металлургия саноати оқава сувларини тозалаш ҳамда улар таркибидаги рангли ва нодир металлларни ажратиб олиш учун тавсия этилади. Оқава сувлардаги катионлар аралашмасининг эриган ноорганик аралашмаларнинг ютилиш жараёни бўйича яратилган янги қонуниятлар асосида кўмир адсорбентларни олиш усулини такомиллаштиришда муҳим аҳамиятга эга. Тадқиқот натижалари махаллий кўмирлардан янги фаолланган кўмир адсорбентларини тайёрлаш лойиҳаларини тузиш ва ишлаб чиқаришни йўлга қўйишда ишлатилиши мумкин ҳамда ТошКТИ, ТошДТУ ва бошқа олий ўқув юр்தларининг ўқув жараёнларида қўлланилиши мумкин.

Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: кўмир адсорбентлари ёрдамида ОТМК оқава сувларини тозалаш бўйича саноат синовлари ўтқа-

зилди (синов акти илова қилинади). Қўмир адсорбентини ОТМК оқава сувларини тозалаш ва улар таркибидаги мис ионларни ажритиб олишдан кутилаётган иқтисодий самарадорлик йилига 443,8 миллион сўмни ташкил этади.

Қўлланиш соҳаси: металлургия комбинатлари ва бошқа саноат соҳалари.

RESUME

thesis of **Golibjon Mamayunusovich Ochilov** on the scientific degree competition of Philosophy doctor in chemistry degree on specialty 02.00.11- colloidal and membrane chemistry: **“Clearing the sewages from ion of the color metals with using designed coal adsorbents”**

Key words: coals, coal adsorbents, sewage water, adsorption, surface, porosity, salts, hard water, metal's ions, cations, anions, metallurgical industry.

Subjects of research: local Angren's coals and their activated derivatives, sewage water of metallurgical industry, in which concentration of inorganic salts' ions including chlorates, sulphates and other mixtures exceeds the norm of MAC (maximum allowable concentration).

Purpose of work: development of production of highly effective, import replacing coal's adsorbents on the basis of local Angren's coals, study of their adsorptive and colloidal-chemical properties, purification of sewage waters following with extraction of non-ferrous and precious metals, as well as search for their application.

Methods of research: directed activation of Angren's coals via their reprocessing with heat and activation with water vapor for obtaining of effective adsorbent for sewage purification, complex physical and colloid-chemical methods of researches, such as adsorptive, analytical, IR-spectroscopy, DTA, potentiometric titration etc.

The results obtained and their novelty: scientifically possibility of the reception new efficient coal adsorbents is motivated on base angren's borax of coal for peelings of the production sewages from ion colour, noble and others metal. Is it for the first time shown that sorption ion honeys on these of adsorbents in whitens of the other cations falls depending on them under-birth and valences. cations on its influence upon sorption ion honeys form following increasing row: $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. The Installed regularities of the ion exchange on got adsorbents, which allow to forecast the possibility to electoral adsorption cations depending on their positions in specified row.

Practical value: they are created efficient composition adsorbents from Angren's coal for peelings of the sewages and extractions of them color and precious metals. The obtained adsorbents are recommended for purification of industrial sewage water of metallurgical industry. The revealed new regularities of the mutual influence to adsorptions of the mixtures cation on process of the sorption's of the dissolved inorganic admixtures of the sewages have important importance at improvement of the way of the reception directed-activated adsorbents. The results of the studies also can be used when designing and construction new production for reception directed actuated adsorbent from local coal, as well as in scholastic process at TashChTI, TashSTU and other higher educational institutions.

Degree of embed and economic effectivity: the industrial tests of the offered adsorbents at purification of sewage waters of Almalyk Mountain-Metallurgy Combine have been carried out, the act of positive testing is annexed. An expected economic effect of application of the adsorbents at the Almalyk Mountain-Metallurgy Combine makes 443,8 mlns soums per year.

Field of application: metallurgical plants and other branches of industry.