

МИНЕРАЛДЫҚ ШИКІЗАТТЫ РАЦИОНАЛДЫ ҚОЛДАНУ

Ж.К. Қайырбеков, Е.А. Әубәкіров, *Н.Ж. Жалғасұлы

Бұл жұмыста минералдық шикізаттарды үнемді пайдаланудың жолдары мен мәселелеріне жүйелі талдау берілген.

MINERAL RAW MATERIALS CONSERVATION

Zh.K. Kairbekov, E.A. Aubakirov, N.Zh. Zhalhasuly

In the present study systematic analysis of problem and ways of mineral raw materials conservation are performed.

УДК 547.992.2

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина, Н. Ережеп, Р.Д. Шингисова, Ж.К. Мылтыкбаева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Факультет химии и химической технологии

В данной работе были проведены физико-химические анализы гуминовых кислот. Было установлено, что гуминовые кислоты - природный полимер можно использовать в качестве модификатора катализаторов.

Введение

Угли являются ценнейшим углеродистым сырьем для получения разнообразных химических продуктов. Наиболее важными продуктами из них являются гуминовые кислоты, прикладная значимость которых, с каждым годом возрастает [1].

Согласно литературным данным [1, 2, 3], гуминовые кислоты представляют собой неоднородную смесь природных высокомолекулярных азотсодержащих органических кислот, молекулы которых содержат ароматические группировки. Гуминовые кислоты – поликомпонентные соединения, неоднородные по своему составу. Их состав и поликомпонентность зависит от природы источников образования, механизмом биохимических реакций, сопровождающих процесс формирования и условиями их геохимической трансформации.

Несмотря на то, что состав гуминовых кислот хорошо изучен, до сих пор не найдена химическая формула, так как их состав многообразен и зависит от многих факторов.

Гуминовые кислоты способны к различным химическим превращениям и представляют богатейший исходный материал для получения многообразных по назначению материалов.

В данной работе исследованы физико-химические характеристики ГК из угля месторождений «Куньмин», «Ой-Карагай» и «Мамыт».

Методы и материалы

Для получения гуминовых кислот применяют метод экстрагирования щелочью из исходного угля. Для повышения выхода гуминовых кислот из углей Мамытского и Куньминского месторождений был использован метод окисления их 8 М HNO₃. Выделение гуминовых кислот из окисленных углей проводилось при определенных оптимальных условиях.

Результаты исследования

Были определены влажность и зольность неокисленного и окисленных углей, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – физико-химические характеристики угля Мамытского и Куньминского месторождений

| Месторождение | Навеска угля, г | Влажность масс. % (H ₂ O) | Навеска угля, г | Зольность, масс. % |
|---------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------|
| Куньминское | 1.0 | 7.4 | 1.0 | 4.2 |

| | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------------|--------|---------------------|
| (неокисленный уголь) | 1.0 | 7.8 | 1.0 | 4.6 |
| | | $W_{cp}^a=7.6$ | | $A_{cp}^{daf}=4.4$ |
| Куньминское (окисленный уголь) | 1.0 | 4.8 | 1.0 | 1.7 |
| | 1.0 | 5.0 | 1.0 | 1.9 |
| | | $W_{cp}^a=4.9$ | | $A_{cp}^{daf}=1.8$ |
| Мамытское (неокисленный уголь) | 1.0001 | 8.5 | 1.0 | 7.35 |
| | 1.0 | 8.71 | 1.0002 | 7.75 |
| | | $W_{cp}^a=8.60$ | | $A_{cp}^{daf}=7.5$ |
| Мамытское (окисленный уголь) | 1.0002 | 3.48 | 1.0 | 4.49 |
| | 1.0 | 3.05 | 1.001 | 4.94 |
| | | $W_{cp}^a=3.26$ | | $A_{cp}^{daf}=4.71$ |

В работе изучались зависимости выхода гуминовых кислот от концентрации щелочи, соотношения щелочи с углем, времени и температуры реакции, концентрации азотной кислоты, размера частиц угля. В ходе работы были определены оптимальные условия выделения гуминовых кислот из угля, которые составляют: концентрация щелочи (гидроксид натрия) – 2%, температура – 70 С, время взаимодействия – 30 минут. Так, выход гуминовых кислот при данных условиях составил 5.6% и 15% из Мамытского и Куньминского углей соответственно.

Метод ИК-спектроскопии широко используется для анализа ГК, так как позволяет получать достоверную информацию о строении макромолекул угольных мацералов. ИК-спектры представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика ИК-спектров гуминовых кислот, полученных из углей (с - сильные полосы, ср. – средние полосы, сл.- слабые полосы)

| Поглощение | ГК _{Кун} | ГКО _{Кун} | ГК _{Ой-К} | ГКО _{Ой-К} | ГК _{Мт} | ГКО _{Мт} |
|---|-------------------|--------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| N (OH) + ν (NH ₂) | | | 3855(сл.) 3229(ср.) | 3855(сл.) 3218(сл.) | | |
| ν (OH) | | | | | 3690 | – |
| ν (OH) + ν (NH) | | | | | 3600-3100 малострукт. | 3600-3100 малострукт. |
| ν^{as} (CH) | | | | | - | 3190 3060 3045 |
| ν_{as} (CH ₃) | - | 2930 – 2910 ср | 2924 (ср.) | 2918(ср.) 2849(ср.) | | |
| ν_s (CH ₂) | - | 2880 – 2860 ср | | | 2950 2920 2803- | 2915 2861 2849 |
| ν_s (NH ₃), втор. Амины | 2700 – 2250ср | 2700 – 2250 сл | | | | |
| δ (OH) + ν (C=O) в COOH | | | | | 1950 1850 | 1944 - |
| ν (C=O) | 1850- 1650сл | 1850- 1650 с | | | 1699 | 1709 |
| Кол. Аром. кольца, карбон. к-т и их производных | | | 1708(с.) 1609(с.) | 1717(с.) 1619(с.) 1541(с.) | | |

Как показано в таблице 2, анализ спектров исследованных образцов гуминовых кислот позволяет сделать вывод, что они являются многокомпонентной смесью высокомолекулярных и полифункциональных соединений ароматической и гетероциклической природы, замещенных различными функциональными группами. При окислении угля число полос поглощения заметно возрастает и повышается структурированность данных полос.

Были определены карбоксильные, фенольные и карбонильные группировки исследуемых гуминовых кислот. Результаты функционального анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3- Кислотные свойства ГК, экстрагированный из угля месторождений «Куньмин», «Ой-Карагай» и «Мамыт»

| Образец | рK _a | Функциональный состав, мг-экв/г | | | |
|---------------------|-----------------|---------------------------------|--------|------|-----|
| | | [COOH+OH] | [COOH] | [OH] | C=O |
| ГК _{Кун} | 7,0 | 7,0 | 2,3 | 4,7 | 1,8 |
| ГКО _{Кун} | 5,1 | 7,2 | 3,7 | 3,5 | 2,1 |
| ГК _{Ой-К} | 6,9 | 7,0 | 2,7 | 4,3 | 1,9 |
| ГКО _{Ой-К} | 5,0 | 8,0 | 4,2 | 3,8 | 2,1 |
| ГК _{Мт} | 7,0 | 6,8 | 3,2 | 3,6 | 1,9 |
| ГКО _{Мт} | 5,1 | 7,8 | 4,1 | 3,7 | 2,1 |

Из таблицы 3 видно ГКО будут проявлять более сильные кислотные свойства по сравнению с ГК.

Были сняты микроскопические фотографии образцов гумата калия (рис. 1,2,3), извлеченных из углей месторождений «Куньмин», «Ой-Карагай» и «Мамыт». Снимки делались при одинаковом увеличении 1000 и 6000 на Scanning electron microscopy SEM производства Японии типа Н-600.

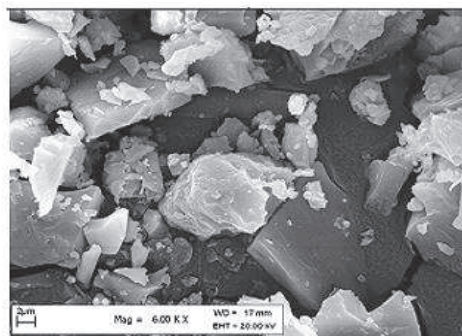
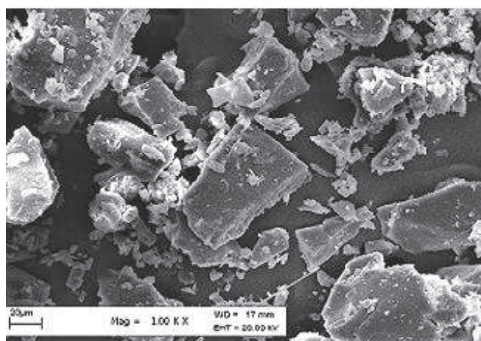


Рисунок 1 – Микрофотографии ГК из угля месторождения «Куньмин»

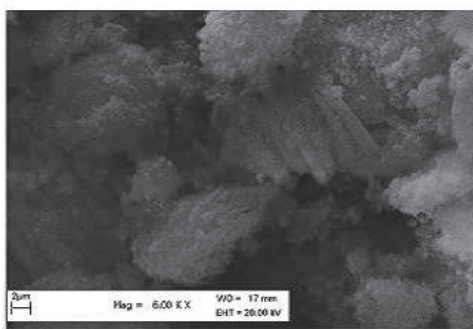
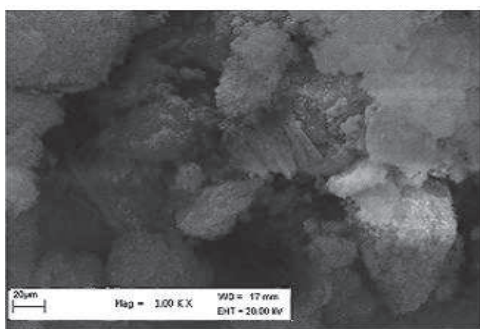


Рисунок 2 – Микрофотографии ГК из угля месторождения «Ой-Карагай»

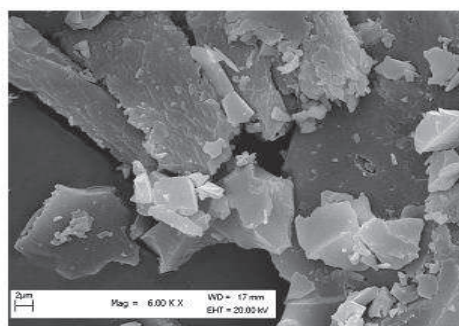
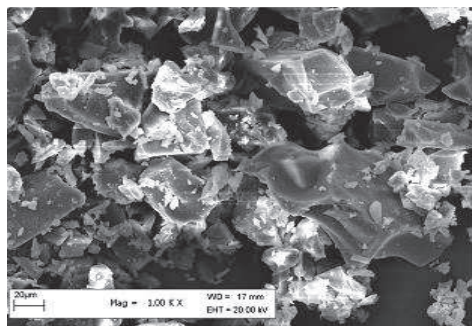


Рисунок 3 – Микрофотографии ГК из угля месторождения «Мамыт»

Как видно из микроснимков, гумат калия, извлеченный из угля месторождения «Куньмин» представлен в виде скопления кристаллов.

Из микрофотографий 1 и 3 видно, исходные образцы ГК_{Кун} и ГК_{Мт} представляют собой частицы неправильной формы с четко очерченными краями. Они представлены более цельными и крупными кристаллами различной величины, начиная от 0,2 мкм и до 60 мкм. Микрофотографии ГК_{Ой-к} (рисунок 2) показывают мелкие игольчатые частицы различных форм. Частицы соединены в агломераты.

Таким образом, из микроснимков гуминовых кислот следует, что гуминовая кислота, извлеченная из угля месторождения «Ой-Карагай», имеет несколько иную морфологию.

Литература

1. Zharmagambetova, A., Muchamedzhanova, S., Vecturov, E. Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine)s // Reactive Polymers. – 1994. –Vol. 24. – P.17-20.
2. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. –236с.
3. Каирбеков, Ж.К., Аубакиров, Е.А., Кишибаев, К.О., Байдиндаева, А.Т., Турдыкулова, А.К. Гуминовые кислоты – модификаторы для нанесенных палладиевых катализаторов // Тез. докл. Междун. науч.-прак. конфер. «Состояние и перспективные направления углехимии». – Караганда, 2004. – С.158-160

ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина, Н. Ережеп, Р.Д. Шингисова, Ж.К. Мылтыкбаева

Берілген жұмыста гумин қышқылдарының физика-химиялық анализі жүргізілді. Табиғи полимер - гумин қышқылын катализаторларға модификатор ретінде қолдануға болатындығы анықталды.

CHEMICAL PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

Z.K. Kairbekov, E.T. Ermoldina, N. Erezhep, R.D. Shingisova, Zh.K. Myltykbaeva

In the given work physical and chemical analyses of humic acids have been carried out. It has been established that humic acids - natural polymer can be used as the modifier of catalysts.

УДК 547.992.2

ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫ – МОДЕЛЬДІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ РЕД-ОКС РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

**Ж.К. Қайырбеков, Ж.Т. Ешова, Е.А. Әубәкіров, А.С. Дайынова,
А.Н. Алиханова, Р.С. Баширбаева**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Қияқты кен орны көмірінен бөлініп алынған фульво- және гумус қышқылдарының мөлшеріне қарай Си (II, I) модельді жүйесінің редокс-потенциалының өзгерісі зерттелді.

Гумин қышқылдары – жоғары молекулалы, қара қоңыр түсті заттар. Химиялық формуласына келсек, гумин қышқылдары – ароматты ядролары ароматты емес бөліктермен жалғасқан, конденсирлену дәрежелері аз, ароматты оксикарбон қышқылдары. Гумин қышқылдарының жалпы құрылымы, мысалы ядросында және бүйір тізбегінде әртүрлі функционалды топтар, қозғалмалы π-электрондар бар ароматты қосылыстардың және парамагнитті орталықтардың болуы, олардың ион алмасу, комплекс түзу, таутомерия, тотығу-тотықсыздану реакцияларына қабілеттілігін қамтамасыз етеді /1/.

Гумин қышқылдарын бөлу әдістерін таңдау олардың шикізат құрамындағы мөлшеріне, құрамының тұрақтылығына және гумин қышқылдарының қозғалу дәрежесіне тәуелді. Соңғысы көмірдегі минералдық және органикалық бөліктердің байланысу түрімен анықталады. Көмірдегі күл мөлшерінің жоғары болуынан технологиялық процестерде қалдықтар көп болады да, гумин қышқылдарының сапасын төмендетеді. Көмірден гумин қышқылдарын бөліп алуда әр кен орыны көмірлерінің құрылымдық ерекшеліктерін ескере отырып, зерттеулер жүргізу қажет.