

УДК 544.43

¹ Ж.К. Каирбеков*, ² Ж. Арзиев, ¹ В.С. Емельянова, ¹ Е.А. Байжомартов¹ Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы² Институт новых технологий ЮО НАН КР, Кыргызстан, г. Ош*E-mail: niinhtm@mail.ru

Получение гуминовых производных с повышенной сорбционной способностью на минеральных матрицах

В статье представлены результаты получения и исследования гуминового вещества, закрепленного на минеральную матрицу-силикат, в процессе экстракции гумата водным раствором силиката натрия. В процессе исследований оптимизированы основные условия процесса. С помощью ИК-спектрометрии и термogravиметрического анализа охарактеризован состав полученного композита. Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – 30-40°C; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм.

Ключевые слова: силикат-гуматный композит, экстракция, ИК-спектроскопия, термogravиметрия.

Ж.К. Кайырбеков, Ж. Арзиев, В.С. Емельянова, Е.А. Байжомартов

Минералды матрицада сорбциялык кабилети жогаы гумин туындыларын алу

Макалада гуматты натрий силикатынын сулы еритиндисимен экстракциялау аркылы минералды матрица-силикатына отырғызылган гумин затын алу және зерттеу нәтижелері көрсетілген. Зерттеу барысында процестің негізгі жағдайлары ыңғайластырылған. ИК-спектрометрия және термogravиметриялық талдау аркылы алынған композиттің құрамы сипатталған. Силикат-гуматты алу процесінің тиімді жағдайлары: натрий силикатының концентрациясы 2%, процестің температурасы 30-40°C; гумат-силикатты сілтілеу процесінің ұзақтылығы – 30-40 минут; көмір бөлшектерінің түйіршіктілігі 0-3 мм-ден 0-5 мм-дейін.

Түйін сөздер: силикат-гуматты композит, экстракция, ИК-спектроскопия, термogravиметрия.

Zh.K. Kairbekov, Zh. Arziev, V.S. Yemelyanova, E.A. Baizhomartov

The reception of humic derivatives with increased sorption ability on mineral matrixes

The results of reception and research of the humic substance fixed on a mineral matrix-silicate in the process of humate extraction by the water solution of sodium silicate are presented in the paper. The basic conditions of process are optimised in the course of researches. The composition of the received composite is characterised by means of IR-spectrometry and thermogravimetric analysis. The optimum conditions of process of reception of silicate humate are following: concentration of sodium silicate – 2%, process temperature – 30-40°C, of the silicate humate dealkalization process duration – 30-40 minutes, coal particles dispersity – 0-3 mm to 0-5 mm.

Key words: humate-silicate composite, extraction, IR-spectrometry, thermogravimetry.

Введение

Изучению гуминовых веществ и способов их выделения и утилизации в последнее время уделяется огромное внимание. Достаточно сказать, что только в «Chemical abstracts» ежегодно можно найти аннотации на более чем 2000 статей, посвященных этому вопросу [1].

Чаще всего гуминовые вещества применяют в растениеводстве, как стимуляторы роста или микроудобрения. В отличие от аналогичных синтетических регуляторов роста, гуминовые препараты не только влияют на обмен веществ растений. При систематическом их использовании улучшается структура почвы, ее буферные и ионообменные свойства, становятся активнее

почвенные микроорганизмы. Особого внимания заслуживают адаптогенные свойства – гуминовые препараты повышают способность растений противостоять болезням, засухе, переувлажнению, переносить повышенные дозы солей азота в почве. Преимущества гуминовых препаратов заключаются также в том, что они повышают усваивание питательных веществ, а значит, нужно меньше минеральных удобрений без ущерба для урожая.

Другое интересное применение гуминовых веществ – рекультивация загрязненных почв и вод. Их пытаются также применять для очистки и рекультивации территорий, загрязненных органическими веществами и нефтепродуктами, а также тяжелыми металлами. Уже разработаны и используются твердые сорбенты на основе гуминовых веществ [2].

Наряду со связующими свойствами гуминовые вещества имеют ярко выраженные поверхностно-активные свойства. Поэтому их добавляют для лучшей растворимости гидрофобных органических веществ (например, нефтепродуктов). Гуминовые вещества входят в состав буровых растворов, а также служат основой растворов, предназначенных для промывания водоносных

горизонтов, загрязненных ароматическими веществами. Также для этих целей используют синтетические ПАВ, но, в отличие от них, гуминовые вещества совершенно безопасны для природы.

Основное, что останавливает применение гуминовых веществ в природоохранных технологиях: после того как детоксикант вносят в почву и он адсорбирует металл, непонятно, как предотвратить его дальнейшее передвижение. Идеальным решением проблемы было бы заставить гуминовые вещества необратимо прилипать к минеральным поверхностям (например, к песку или глинам). Учитывая, что основная составляющая природных минералов – это кремнезем, то самый удобный способ – создать связь Si—O—Si между гуминовым веществом и минеральной матрицей. Тогда можно получить порошок с поверхностно-активными группами, которые после растворения в водоеме будут прилипать к минеральной поверхности.

Сотрудниками лаборатории элементарно-органических соединений Института синтетических полимерных материалов (ИСПМ) РАН разработан способ закрепления гуминовых веществ на силикагель (модель минеральной поверхности) из водного раствора (рисунк 1) [1].

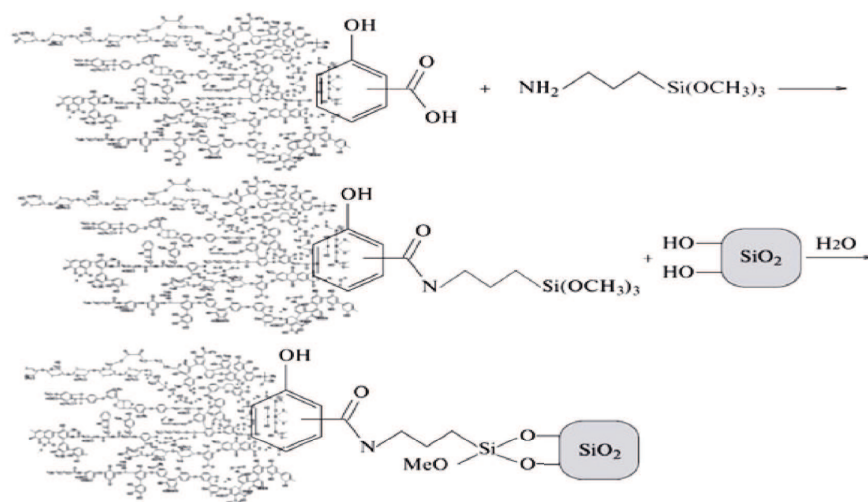


Рисунок 1 – Получение кремнийсодержащих гуминовых производных и их присоединение к минеральной матрице.

Оказалось, что, изменяя степень модификации гуминовых веществ, можно управлять и свойствами, которыми будет обладать гуминовая пленка. По экспериментальным данным, новый препарат сорбирует плутоний почти на 95%.

Авторами данной статьи найден способ получения гумат силикатного композита (ГСК) в процессе выделения гумата из угля водным раствором силиката натрия. В статье представлены результаты исследования этого процесса.

Эксперимент

Для получения ГСК был использован метод выщелачивания. Для этого поступали таким образом. Жидкое стекло в определенной пропорции смешивалось с водой. В полученный таким образом водный раствор силиката натрия были добавлены навески угля. Смесь подвергалась перемешиванию в течение 30 минут, затем оставлялась на сутки с периодическим перемешиванием. После суточного отстоя данная смесь подвергалась фильтрации через двухслойный бумажный фильтр с известной массой. Прошедший через фильтр фильтрат принимался как целевой продукт, т.е. ГСК. Оставшиеся на фильтре непрореагировавшие частицы угля вместе с фильтром подвергались сушке, высушенные частицы угля вместе с фильтром взвешивались на аналитических весах. По разнице массы навески угля плюс масса фильтра до выщелачивания и массы фильтра с частицами угля после процесса выщелачивания был определен выход ГСК.

Такими методами нами изучен выход ГСК в зависимости от следующих факторов: концентрации силиката натрия (жидкого стекла), длительности процесса выщелачивания, температуры процесса выщелачивания, дисперсности угольных частиц.

ИК-спектры полученного ГСК изучали с помощью ИК-спектрометра Vertex-70 (Bruker)

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе 1500Д (Венгрия).

Результаты и обсуждение

Проводимые в ДГП НИИ НХТиМ работы показали, что в бурых углях Казахстана содержится от 4,5 до 50% гуминовых веществ в расчете на органическую массу угля (ОМУ). Считается, что с содержанием гуминовой кислоты не менее 30% на ОМУ угли пригодные для получения из них качественных гуминовых удобрений. Угли месторождений Ой-Карагай (40,5%) и Киякты (54%) являются прочной базой для выработки из них очень нужных гуминовых удобрений, стимуляторов роста растений и других гуминовых препаратов [3]. Угли с меньшим содержанием гу-

матов: Мамытское (28,6%), Кендырлык (11,5%) требуют дополнительных мер модифицирования для повышения содержания гуматов: химических – с применением различных окислителей, механических – используя различные средства повышения дисперсности, резонансно-волновых – для изменения состава и структуры исходных углей [4].

При смешивании гуминовых кислот с жидким стеклом и обработке смеси горячей водой, получится композит, в котором гумат сорбирован на гидрозоле $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В другом случае смесь жидкого стекла с гуминовыми кислотами обрабатывается разбавленной соляной кислотой, выпавший осадок промывается водой и подсушивается до 100°C. Тогда композит состоит из ГК, сорбированных на силикагеле. Силикагель и гидрозоль $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обладают большой поверхностной площадью 800 м², на которой расположены активные центры в виде групп $-\text{SiOH}$. Они могут поглощать воду, сорбировать органические вещества, такие как различные масла, смолистые вещества, нефтяные отходы и др.

Одной из особенностей силикагеля является наличие гидроксильной поверхности. Гидроксильные группы нельзя отнести ни к сильно основным, ни к сильно кислотным, они имеют $pK_a = 6$ и изоэлектрическую точку при $pH = 2$.

Гидроксильная поверхность гидрофильна и с готовностью сорбирует влагу. Адсорбированные молекулы воды могут быть термически десорбированы при 100-200°C. После нагревания силикагеля при данной температуре поверхность остается покрытой приблизительно 5,5 групп OH на нм² [5].

Основное значение имеют поверхностные силанольные группы. Они более доступны, по сравнению с группами, лежащими в глубоких слоях, а также более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [5].

В таблице 1 приведены усредненные данные опытов по изучению выхода ГСК в зависимости от концентрации силиката натрия (жидкого стекла с силикатным модулем 2,6).

Таблица 1 – Зависимость выхода ГСК В (%) от концентрации силиката натрия (жидкого стекла). Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Температура процесса выщелачивания $t = 30^\circ\text{C}$. Навески угля массой 10 г. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6. Длительность процесса выщелачивания $t = 60$ мин.

Соотношение силиката натрия и воды	Концентрация силиката натрия, %	Осадок на фильтре, г	Содержание ГСК в фильтрате, %
1:5	22,8	4,0	7,0
1:10	12,5	5,6	6,1
1:15	8,4	6,0	5,6
1:20	6,5	6,5	5,3
1:50	2,7	6,8	5,0
1:100	1,4	7,1	4,5
1:150	0,9	8,0	2,9
1:200	0,7	8,5	2,25
1:250	0,5	8,8	2,03
1:300	0,45	9,1	1,13
1:500	0,3	9,2	0,7

Как видно из таблицы 1, с увеличением концентрации силиката натрия увеличивается выход ГСК. Увеличение концентрации силиката от 0,3% до 22,8% приводит к увеличению ГСК от 0,7% до 7,0%, т.е. увеличение концентрации силиката натрия в процентном отношении в 76 раз приведет к увеличению выхода ГСК всего в 10 раз в процентном соотношении. Оптимальные концентрации силиката натрия для выхода

ГСК – от 0,3% до 2,7%, при котором, выход ГСК увеличивается от 0,7% до 5%. В данном случае при увеличении концентрации силиката натрия в 9 раз в процентном отношении, выход ГСК возрастает в 7,1 раза в процентном отношении.

Результаты наших исследований по изучению выхода ГСК в зависимости от температуры процесса выщелачивания приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость выхода ГСК В (%) от температуры процесса выщелачивания. Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Навески угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката 1,4%. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6. Длительность процесса выщелачивания $t = 60$ мин.

№ опыта	Температура процесса выщелачивания $t^\circ\text{C}$				
	30	40	60	80	90
1.	4,5	5,1	5,3	6,0	7,9
2.	4,22	5,0	5,3	5,95	7,88
3.	4,17	4,9	5,5	5,9	7,78
4.	4,3	4,85	5,5	5,8	7,6
5.	4,41	4,95	5,7	6,0	7,7
6.	4,25	5,0	5,8	5,85	7,65
7.	4,3	5,0	5,3	5,9	6,9

Продолжение таблицы 2

8.	4,4	5,1	5,2	6,0	7,55
9.	4,45	4,8	5,2	5,95	7,6
10.	4,35	4,9	5,4	5,85	7,5
Сред.	4,34	5,0	5,4	5,9	7,6

Как видно из таблицы 2, повышение температуры процесса выщелачивания положительно влияет на выход ГСК. Увеличение температуры процесса выщелачивания от 30°C до 90°C приведет к увеличению выхода гумата в среднем от 4,34 до 7,61%. Однако в интервале увеличения температуры процесса от 40°C до 80°C ГСК увеличивается лишь от 5,0% до 5,9%. То есть, увеличение температуры процесса на 40°C в данном

интервале приведет к увеличению выхода ГСК всего на 0,9%. С точки зрения энергетики оптимальным является проведение процесса выщелачивания в пределах температур 30°C-40°C. Такая закономерность наблюдается при получении гумата натрия и гумата аммония.

Исследования по изучению влияния длительности процесса выщелачивания на выход ГСК приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость выхода ГСК В (%) от длительности процесса выщелачивания. Уголь месторождения Ой-Карагай. Дисперсность частиц угля $d = 0-1$ мм. Температура процесса выщелачивания $t = 40^\circ\text{C}$. Навеска угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката натрия (жидкое стекло) 1,4%. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6

№ опыта	Длительность процесса выщелачивания t , мин.			
	30	60	90	120
1.	3,9	4,93	5,12	6,45
2.	3,5	4,95	5,3	6,40
3.	3,94	4,90	5,2	6,40
4.	3,8	4,85	5,35	6,35
5.	3,75	4,90	5,25	6,35
6.	3,7	4,83	5,15	6,3
7.	3,6	5,0	5,18	6,3
8.	3,55	4,92	5,3	6,45
9.	3,8	4,95	5,3	6,40
10.	3,85	4,93	5,3	6,3
Сред.	3,74	4,92	5,24	6,4

Как видно из таблицы 3, длительность процесса выщелачивания положительно влияет на процесс выхода ГСК: увеличение длительности процесса выщелачивания от $t = 30$ минут до $t = 120$ минут в среднем приведет к увеличению ГСК от 3,74% до 6,40%. Таким образом, увеличение продолжительности процесса выщелачива-

ния до 90 минут приведет к увеличению выхода ГСК на 2,7%. При увеличении продолжительности процесса выщелачивания от $t = 60$ минут до времени $t = 120$ минут выход ГСК увеличивается на 1,48%. С практической точки зрения оптимальным является интервал промежутка времени от $t = 30$ минут до $t = 60$ минут.

Для практических применений можно рекомендовать проведение процесса выщелачивания в промежутке времени $t = 30-40$ минут.

Зависимость выхода ГСК от дисперсности частиц угля четко прослеживается во всех опытах. Если принять выход ГСК при дисперсности равной $d = 0-5$ мм за 100%, то выход гумата

при дисперсностях $d = 0-3$ мм; $d = 0-2$ мм; $d = 0-1$ мм, $d = 0-0,25$ мм будет соответственно в процентах следующим: 169,2%, 261,5%, 353,8% и 384,6%.

Исследования по изучению влияния дисперсности угольных частиц на процесс выхода ГСК приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость выхода гумата силиката В (%) от дисперсности угольных частиц. Уголь месторождения Киякты. Температура процесса выщелачивания $t = 40^\circ\text{C}$. Навески угля массой 10 г. Концентрация водного раствора силиката натрия (жидкое стекло) 1,4%. Длительность процесса выщелачивания $\tau = 60$ мин. Силикат натрия (жидкое стекло) с силикатным модулем 2,6.

№ опыта	Дисперсность частиц угля, мм				
	0-0,25	0-1	0-2	0-3	0-5
1.	5,0	4,6	3,5	2,2	1,3
2.	5,2	4,5	3,3	2,1	1,2
3.	5,3	4,4	3,4	2,3	1,3
4.	5,1	4,6	3,5	2,2	1,2
5.	5,2	4,7	3,4	2,3	1,2
6.	5,3	4,7	3,4	2,2	1,3
7.	5,4	4,5	3,5	2,3	1,3
8.	5,2	4,6	3,5	2,2	1,2
9.	5,3	4,5	3,3	2,1	1,3
10.	5,1	4,5	3,4	2,2	1,3
Сред.	5,2	4,6	3,4	2,2	1,3

В свою очередь, увеличение дисперсности угольных частиц от 0-3 мм до 0-0,25 мм, т.е. увеличение дисперсности в 12 раз, ведет к увеличению выхода гумата силиката с 2,2 % до 5,2%, т.е. выход гумата силиката увеличивается всего в 2,7 раз.

Если учесть тот факт, что при практическом применении гуматов, как правило, используют водные растворы гуматов очень низкой концентрации, выражающейся от 2% до десятитысячной доли процента, для практических целей получения гумата силиката можно рекомендовать оптимальную дисперсность частиц угольного порошка размерами от 0-3 мм до 0-5 мм.

Таким образом, предложен способ получе-

ния нового вида гумата, именуемого нами гумат силиката, на основе окисленных (гуминовых) углей Республики Казахстан и силиката натрия (жидкое стекло).

Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – $30^\circ\text{C}-40^\circ\text{C}$; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм.

Силикагель и гумат-силикатный композит (ГСК) исследованы с применением ИК-спектроскопии (рисунок 2) и термогравиметрического анализа (рисунок 3).

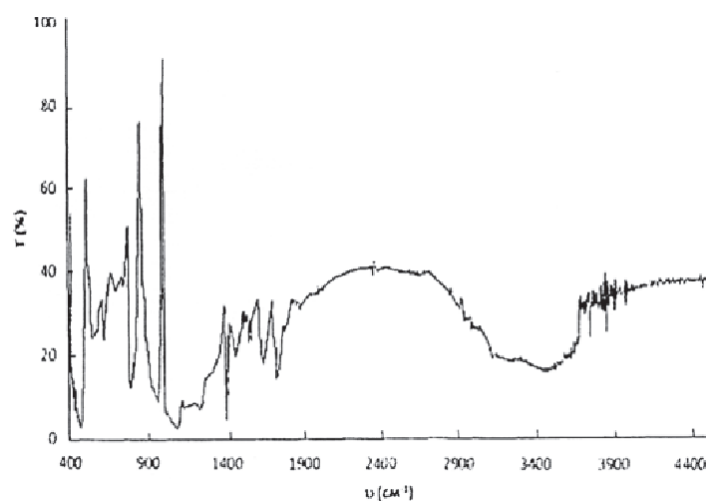


Рисунок 2 – ИК-спектры гумат-силикатного композита

К характерным полосам поглощения силикагеля относятся: широкая полоса при 1090 см^{-1} , которая соответствует антисимметричному колебанию связи Si–O в Si–O–Si в тетраэдре; полоса 803 см^{-1} , отвечающая за симметричные колебания тетраэдра SiO_4 . К колебаниям связи Si–O в Si–OH относится полоса 803 см^{-1} . Обертоны колебания остова выявляются при 1870 и 1970 см^{-1} . Помимо типичных пиков силикагеля, на спектре присутствуют полосы поглощения воды. Пик при 1630 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекулярной воды. Широкий пик в диапазоне $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний адсорбированных молекул воды.

Присутствие полосы $3650\text{--}3670\text{ см}^{-1}$ обусловлено водородными связями. Пик 3743 см^{-1} принадлежит свободным силанольным группам. В спектрах гумат-силикатного композита (ГСК) этот пик отсутствует, в то же время наблюдаются пики в области $3000\text{--}3150\text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям C–H ароматического кольца, а также ряд других полос поглощения, характерных для гуминовых веществ. В частности, полосы при 1600 см^{-1} , которые также относятся к ароматическому кольцу, но обусловлены колебаниями C=C. Полосы при $2965\text{--}2890\text{ см}^{-1}$ показывают присутствие в структуре композита алифатических CH_2 и CH_3 групп. Широкая полоса, в области $3200\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ отвечающая водородным связям, сохраняется.

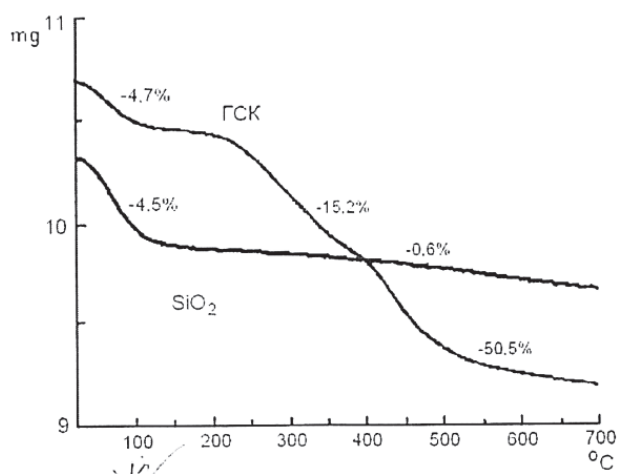


Рисунок 3 – ИК-спектры силикагеля

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе 1500Д (Венгрия). На термограммах (TG) силикагеля и гумат-силикатного композита наблюдается два этапа потери массы. При нагревании до 150°C происходит удаление физически адсорбированной воды. Соответственно, на кривых ДТА (дифференциально термический анализ) в указанном интервале температур наблюдается пик, соответствующий эндотермическому эффекту.

Потеря массы силикагеля при этом составляет 4,5%. При дальнейшем повышении температуры до 700°C термограмма силикагеля приобретает вид плато, а потеря массы доходит до 6%. На данном этапе происходит дегидроксилирование поверхности силикагеля с образованием силоксановых мостиков и выделением воды. При нагревании гумат-силикатного композита потеря массы на первом этапе нагревания (25-150°C) составляет 15,2%, что повышает потерю массы при нагревании чистого силикагеля. На ДТА эндотермический эффект выражен уширенным пиком. Это может быть объяснено тем, что при нагревании гумат-силикатного композита помимо потери гигроскопической влаги происходит частичная деструкция гуминового компонента, предполагающая разложение поверхностных –

COOH и –ОН групп. При этом наблюдается непрерывный экзотермический эффект с двумя пиками в интервалах 400-500°C и 500-600°C. Первый пик соответствует окислению алифатических групп, а второй приходится на деструкцию ароматических фрагментов структуры. Кривая потери массы (TG) показывает, что в указанном температурном интервале композит потеряет 55-60% массы.

Заключение

Оптимальными условиями процесса получения гумата силиката являются следующие параметры: концентрация силиката натрия – 2%, температура процесса – 30°C-40°C; длительность процесса выщелачивания гумата силиката – 30-40 минут; дисперсность угольных частиц – от 0-3 мм до 0-5 мм. В ИК-спектре ГСК отсутствует полоса поглощения, соответствующая свободной силанольной группе, что указывает на протекание сорбции гумата по этим группам. Анализ термограмм указывает на то, что при направлении ГСК помимо потери гигроскопической влаги происходит частичная деструкция гуминового компонента, предполагающая разложение поверхностных –COOH и –ОН групп.

Литература

- 1 Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века [Электронный ресурс]. – Электронный журнал «Химия и жизнь». – 2008. – № 1. – Режим доступа: <http://elementry.ru/lib/430559>
- 2 Пройдаков А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива. – 2009. № 1 – С. 13-19
- 3 Ермолдина Э.Т. Синтез и каталитические свойства полимерметаллических комплексов палладия с гуматом калия. Автореф. дисс. – Алматы, 2010. – 98 с.
- 4 Ешова Ж.Т. Разработка способов получения моторных топлив и гуминовых кислот из угля кияктинского месторождения. Автореф. дисс. – Алматы, 2002. – 124 с.
- 5 Айлер Р. Химия кремнезема. Перев. с англ. Т. 1-2. М., 1982. – 416 с.

References

- 1 Perminova I.V. Humic substances – a challenge to chemists XXI century [*Guminovye veshchestva – vyzov khimikam XXI veka*] [Electronic resource]. Electronic journal Chemistry and Life, 2008, no 1. Available at: <http://elementry.ru/lib/430559>
- 2 Proidakov A.G. Humic acid from coal machined [*Guminovye kisloty iz mekhanoobrabotannykh uglei*] – Solid fuel chemistry *Khimiya tverdogo topliva - Solid Fuel Chemistry*, 2009, no 1. P.13-19.
- 3 Ermoldina E.T. Synthesis and catalytic properties of palladium complexes polymermetallic potassium humate [*Sintez i kataliticheskie svoystva polimermetallicheskikh kompleksov palladiya s gumatom kaliya*] Abstract of Thesis. Almaty, 2010. 98 p.
- 4 Eshova Zh.T. Development of methods for the production of motor fuels and humic acids from coal of Kiyakty field [*Razrabotka sposobov polucheniya motornykh topliv i guminovykh kislot iz uglya kiyaktinskogo mestorozhdeniya*] Abstract of Thesis. Almaty, 2002. 124 p.
- 5 Ailer R. Chemistry of silica [*Khimiya kremnezema*]. Moscow, 1982. 416 p.