

УДК 662.62:543.822

Ж.К. Каирбеков, Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева*, Р.С. Баширбаева
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
*E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

Оптимизация процесса выделения гуминовых кислот из угля Ой-карагайского месторождения

Аннотация. Определены оптимальные условия выделения гуминовых кислот из бурого угля отечественного месторождения «Ой-Карагай» с использованием метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента: температура извлечения – 80°C; продолжительность эксперимента – 45 минут; концентрация щелочи – 1,0 %; соотношение угля и раствора щелочи 1:25. Реализованный в данных условиях эксперимент хорошо согласуется с расчетными данными. Методом ИК-спектроскопии исследован состав гуминовых кислот, выделенных в результате щелочной обработки бурого угля. В составе гуминовых кислот были обнаружены полосы поглощения, отвечающие активным кислотным группам.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовая кислота, щелочь, факторное планирование, матрица, экстракция, оптимальные условия.

Введение

Гуминовые кислоты образуются в природе в результате трансформации органических остатков. В настоящее время гуминовые вещества признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии в качестве возобновляемых, экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химических продуктов [1]. Гуминовые кислоты обладают целым рядом полезных свойств, прежде всего ионообменных, сорбционных и поверхностно-активных. Наличие активных кислотных групп в макромолекулах гуминовых кислот обуславливает выраженную способность к ионному обмену, комплексообразованию с ионами поливалентных металлов, что позволяет использовать их в качестве коагулянтов, природных сорбентов, дубителей, красителей и как катализаторов разнообразных окислительно-восстановительных реакций [2-3].

Целью настоящей работы является установление оптимальных условий выделения гуминовых кислот из бурого угля отечественного месторождения «Ой-Карагай» и исследование состава выделенных гуминовых кислот физико-химическими методами анализа.

Экспериментальная часть

Гидроксид натрия использовали марки «х.ч.». Опыты проводили на установке с периодическим режимом перемешивания при атмосферном давлении согласно методике [4]. Температуру процесса варьировали в интервале от 20 до 80°C, концентрацию щелочи (NaOH) варьировали от 0,5 до 2,0%. Экстракцию гуминовых кислот исследовали в интервале времени от 15 до 60 минут. Результаты экспериментов оценивали по выходу гуминовых кислот.

Результаты и их обсуждение

В данной работе была осуществлена оптимизация процесса выделения гуминовых кислот из бурого угля отечественного Ой-Карагайского месторождения. Была установлена зависимость выхода продуктов от множественных факторов, наиболее важными из которых являются температура, концентрация реагирующих веществ, время выдержки и ряда других факторов [5]. Было показано, что одновременное воздействие нескольких факторов на технологический процесс при определенных значениях может дать конкретный и воспроизводимый результат. Таким образом, можно оптимизировать технологический процесс, используя методы рационального планирования многофакторных экспериментов.

Для определения оптимальных параметров извлечения гуминовых кислот проведены лабораторные опыты с использованием метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. С этой целью нами исследовано влияние четырех

факторов на выход гуминовых кислот (таблица 1). Для расчета был выбран четырехуровневый диапазон изменения изучаемых факторов и составлена матрица планирования четырехфакторного эксперимента на четырех уровнях.

Таблица 1 – Изучаемые факторы и их уровни

Факторы	Уровни			
	1	2	3	4
X_1 - температура извлечения, °C	20	40	60	80
X_2 - продолжительность экстракции, мин	15	30	45	60
X_3 - концентрация щелочи, %	0,5	1,0	1,5	2,0
X_4 - соотношение уголь-раствор щелочи	1:25	1:50	1:75	1:100

Общее число опытов было определено возведением в квадрат число уровней и составило 16 (таблица 2). Как видно из таблицы 2, каждая строка матрицы отвечает условиям проведения эксперимента. Структура матрицы предполагает, что каждый уровень любого фактора встречается один раз с каждым уровнем всех остальных факторов. Для этого каждый уровень каждого

фактора задается столько раз, сколько принято уровней. Это обеспечивает усреднение действия любого фактора при отборе результатов эксперимента на любом уровне любого фактора, что позволяет, используя законы математической статистики, облегчить поиск оптимальных условий проведения процесса даже для сравнительно небольшого числа экспериментов.

Таблица 2 – Матрица 4-факторного планирования эксперимента на 4-х уровнях

№	X_1	X_2	X_3	X_4	$U_{\text{эксп}} \%$	$U_{\text{расч}} \%$
1	20	15	0,5	25	34,2	59,1
2	40	30	1,0	50	35,0	51,2
3	60	45	1,5	75	53,6	49,3
4	80	60	2,0	100	67,8	53,7
5	20	30	1,5	100	67,1	39,8
6	40	15	2,0	75	51,4	33,5
7	60	60	0,5	50	69,9	62,5
8	80	45	1,0	25	78,5	80,3
9	20	45	2,0	50	37,7	42,3
10	40	60	1,5	25	37,4	70,5
11	60	15	1,0	100	66,1	42,1
12	80	30	0,5	75	51,8	53,3
13	20	60	1,0	75	52,9	50,6
14	40	45	0,5	100	69,9	50,6
15	60	30	2,0	25	37,4	57,0
16	80	15	1,5	50	36,5	45,9

Численные результаты опытов, такие как выход гуминовых кислот из угля, представлены в матрице в виде функций $U_{\text{эксп}}$, $U_{\text{расч}}$, где $U_{\text{эксп}}$ соответствующих результатам эксперимента, а $U_{\text{расч}}$ вычисляется по обобщенному уравнению, которое получают после обработки результатов эксперимента. С помощью экспериментальных значений частных функций была осуществлена

выборка их по уровням (таблица 3). С этой целью сумму результатов первых четырех опытов делят на четыре, с суммой следующих четырех опытов поступают аналогично и т.д. Принцип выборки для остальных функций оставался неизменным, но вследствие разброса одинаковых уровней наблюдался соответствующий разброс результатов.

Таблица 3 – Экспериментальные значения частных функций

Фактор	1	2	3	4	Y _{средн}
Y ₁	47,9	48,4	56,8	58,6	52,9
Y ₂	47,1	47,8	59,9	57,0	52,9
Y ₃	56,4	58,1	48,7	48,5	52,9
Y ₄	46,9	36,5	52,4	67,7	52,9

Данные таблиц 1 и 3 наносились на графики (рисунок). Для описания кривой методом наименьших квадратов проводился подбор и расчет

эмпирических формул [5]. Расчетные значения всех частных зависимостей и сами зависимости приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Расчетные значения частных функций

Функция	1	2	3	4	5
Y ₁ = 0,116x + 44,5	46,8	49,1	51,5	53,8	50,3
Y ₂ = -0,004x ² + 0,578x + 38	45,8	51,7	55,9	58,3	52,9
Y ₃ = -4,9x ² + 3,75x + 56,72	57,4	55,6	51,3	44,6	52,2
Y ₄ = 8104x ² + 343,8x + 41,17	67,9	51,3	47,2	45,4	52,9

Согласно математической статистике и теории вероятностей, описывающие эксперимент, функции подразделяют на значимые и незначимые. Если интервал изменения функции не выходит за пределы допустимого разброса или доверительный интервал, то функция незначима. Поэтому каждую из функций проверяли на значимость, используя коэффициент нелинейной множественной корреляции и значимость этого коэффициента (1, 2):

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_{i=1}^N (Y_{ij} - Y_T)^2}{(N-K-1) \sum_{i=1}^N (Y_{ij} - Y_{cp})^2}} \quad (1)$$

$$t_R = \frac{R \sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2, \quad (2)$$

где R – коэффициент множественной корреляции; N – число описываемых точек; K – число действующих факторов; Y_{ij} – экспериментальный результат (таблица 2); Y_T – теоретический (расчетный) результат (таблица 2); Y_{cp} – среднее экспериментальное значение (таблица 3).

При учёте влияния только одного фактора величина Y_{cp} совпадала с общим средним значением, для исследуемого случая N=4, K=1. Результаты расчетов коэффициента нелинейной множественной корреляции и его значимости представлены в таблице 5, из которой видно, что частные зависимости (температура извлечения, продолжительность экстракции, концентрация щелочи, соотношение уголь-раствор щелочи) являются значимыми.

Таблица 5 – Коэффициенты корреляции и значимость частных функций

Функция	1	2	3	4
Коэффициент корреляции	0,94	0,85	0,93	0,98
Значимость	8,50	3,10	6,70	32,80

После определения значимости частных функций было составлено уравнение Протодьяконова по каждому параметру оптимизации:

$$Y_n = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}$$

где Y_n – обобщенная функция; Y_i – частная функция; Π – произведение всех частных функций; Y_{cp} – общее среднее всех учитываемых значений; n – число факторов частных функций.

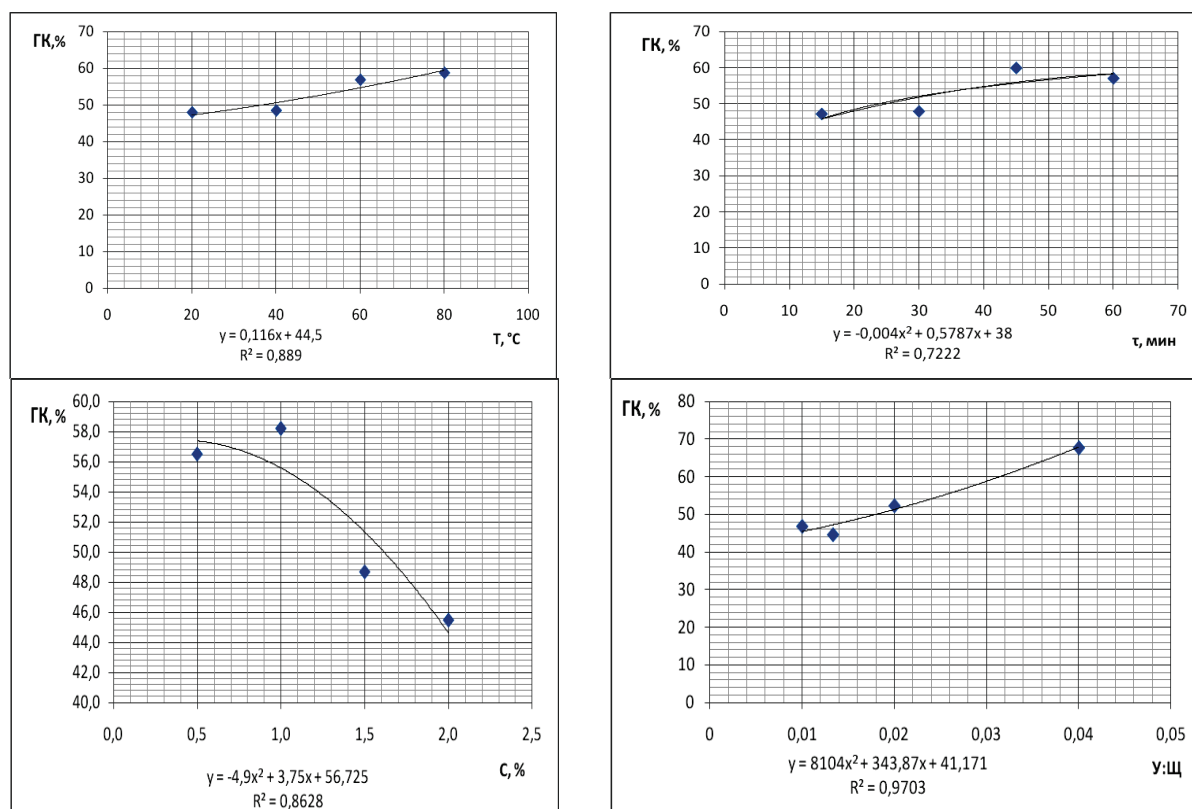


Рисунок – Зависимость выхода гуминовых кислот от температуры (а), времени экстракции (б), концентрации щелочи (в), соотношения угля:щелочь (г)

Было составлено обобщенное уравнение для расчета функции:

$$Y_{\Pi} = \frac{(0,116x + 44,5) \cdot (-0,004x^2 + 0,578x + 38) \cdot (-4,9x^2 + 3,75x + 56,72) \cdot (8104x^2 + 343,8x + 41,17)}{521^3}$$

Подставив в уравнение уровни факторов по каждому из 16 матричных опытов, рассчитаны значения функций для каждого опыта, которые

сведены в таблицу 2. Методом ИК-спектроскопии исследован состав исходного угля и гуминовых кислот, выделенных из угля (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика ИК-спектров угля и гуминовых кислот (с – сильные полосы, ср – средние полосы, сл – слабые полосы)

Поглощение	Частота, см ⁻¹	
	Исходный уголь	Гуминовые кислоты
n_{OH}	3300 (с.)	3500 (с.)
n_{CH}	2922 (с.)	2922 (с.)
n_{C-H}	-	2852 (ср.)
$n_{C=O}$	-	1709 (с.)
$n_{C=C}$	1622 (с.)	1622 (с.)
$d_{C=O}$	1399 (сл.)	1399 (сл.)
n_{COC}	1262 (ср.)	1262 (ср.)
$n_{C=O}$	1230-1140 (ср.)	1230-1140 (ср.)
$n_{C=O}$	1103-1036 (ср.)	1103-1036 (ср.)

Было показано что, в ИК-спектрах гуминовых кислот в отличие от исходного угля наблюдаются полосы поглощения в области 1709 см^{-1} , отвечающие карбоксильным группам, и в области 2852 см^{-1} – аренам, соответственно (таблица 6).

Заключение

Таким образом, в результате проведённого исследования нами найдены оптимальные условия выделения гуминовых кислот из бурого угля отечественного месторождения «Ой-Карагай»: температура извлечения – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; продолжительность эксперимента – 45 минут; концентрация щелочи – 1,0 %; соотношение угля и раствора щелочи 1:25. Реализованный в данных условиях эксперимент хорошо согласуется с расчетными данными. Методом ИК-спектроскопии исследован состав выделенных гуминовых кислот, в котором были обнаружены полосы поглощения, отвечающие активным кислотным группам.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 505, по приоритету 5.1. «Фундаментальные исследования в области естественных наук»,

по программе «Разработать научные основы переработки горючих ископаемых и получения новых материалов»).

Литература

- 1 «Зеленая» химия в России /В сборнике научных статей / под ред. Лунина В.В., Тундо П., Локтевой Е.С. - М.: Изд-во МГУ, 2004. – 230 с.
- 2 Погорелова А.С., Вашурина И.В., Калиников Ю.А. Оценка каталитической активности гуминовых соединений в процессе восстановления кубовых красителей // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. Вып. 1. – С. 37-41.
- 3 Каирбеков Ж.К., Жумабаева Г.К., Голодов В.А., Турдыкулова А.К. Использование гуминовых (фульво-) кислот в качестве катализаторов восстановительных реакций // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 59-63.
- 4 Каирбеков Ж.К., Жубанов К.А., Ешова Ж.Т., Каирбеков А.Ж. Синтез гуминовых кислот и их солей из бурых углей. Методическое указания к лабораторной работе. - Алматы: Казак университеті, 2000. – 20 с.
- 5 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 37 с.

Ж.К. Қайырбеков, Ж.Т. Ешова, Д.Н. Ақбаева, Р.С. Баширбаева

Ой-қарағай кен орны көмірінен гумин қышқылдарын бөліп алу процесін оптимизациялау

Тәжірибені ықтималды жоспарлау әдісі қолданып отандық Ой-Қарағай кен орны қоңыр көмірінен гумин қышқылдарын бөліп алудың қолайлы жағдайлары анықталды: бөліп алу температурасы – 80°C ; тәжірибе ұзақтығы – 45 минут; сілті концентрациясы – 1,0 %; көмір мен сілті ерітіндісінің арақатынасы 1:25. Қоңыр көмірді сілтімен өңдеу арқылы бөліп алынған гумин қышқылдарының құрамы ИК-спектроскопия әдісімен зерттелді. Гумин қышқылдарының құрамында белсенді қышқылдық топтарға тән жұтылу жолақтарының пайда болатындығы анықталды.

Түйін сөздер: қоңыр көмір, гумин (фульво-) қышқылы, сілті, факторлы жоспарлау, матрица, экстракциялау, қолайлы жағдайлар.

Zh.K. Kairbekov, Zh.T. Eshova, D.N. Akbayeva, R.S. Bashirbayeva

Optimization of process of humic acids separation from coal of oy-karagay field

Optimum conditions of extraction of humic acids from brown coal of a domestic Oy-Karagay field using the method of experiment planning were defined: extraction temperature – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; duration of experiment – 45 minutes; concentration of alkali – 1,0 %; ratio of coal and alkali solution equal 1:25. The experiment realized in these conditions is coordinated with sampled data. The composition of the humic acids extracted after alkaline processing of brown coal have been investigated by IR-spectroscopy. IR spectrum of humic acids contains a band due to the active acidic groups.

Keywords: brown coal, humic (fulvo-) acid, base, factorial planning, matrix, extraction, optimum conditions.