Ilmiy tadqiqotlar va ularning yechimlari jurnali
Aoka guvohnoma № 323759 ISSN: 3060-4818

ЭФФЕКТ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ АГЕНТОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БУРОГО УГЛЯ

Шарипова Хабиба Тешаевна
канд.техн.наук, доцент, заведующая кафедры
Технология неорганических веществ филиала
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте

Абдурахимова Азиза Уразалиевна
Ph, доцент, декан факультета
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте

Попова Анастасия Викторовна
студентка 4 курса филиала
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте

Юн Надежда Родионовна
студентка 4 курса филиала
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева в г. Ташкенте
https://doi.org/10.5281/zenodo.21905273

АННОТАЦИЯ

Исследован процесс щелочного извлечения гуминовых кислот из окисленного бурого угля. Оценены факторы: вид реагента (NaOH, NH_4OH, сода) его концентрация, гидромодуль. Выявлено, что (NaOH эффективнее гидроксида аммония и соды на органическую массу угля (выше, чем по ГОСТу с пирофосфатом), особенно для углей Апартакского разреза. Для сырья Ангренского разреза выход стабилен при гидромодуле от 2 до 100. Оптимальные практические условия экстракции: Ж:Т= 2-4, 20%-ный NaOH. Это позволяет полностью отделить гуматы от остаточного гумина.

Ключевые слова: гуминовая кислота, растворитель, извлечение, осаждение, извлечение, щелочь, аммиак, сода, концентрация, гидромодуль

EFFECT OF THE NATURE AND CONCENTRATION OF ALKALINE AGENTS ON THE EXTRACTION OF HUMIC SUBSTANCES FROM BROWN COAL

ABSTRACT

The process of alkaline extraction of humic acids from oxidized brown coal was investigated. The following factors were evaluated: the type of reagent (NaOH, NH_4OH, sodium carbonate), its concentration, and the liquid-to-solid ratio. It was found that NaOH is more effective than ammonium hydroxide and sodium carbonate relative to the organic matter of the coal (yielding higher results than the GOST standard method with pyrophosphate), particularly for coals from the Apartak opencast mine. For the raw material from the Angren opencast mine, the yield remains stable at a liquid-to-solid ratio

from 2 to 100. The optimal practical extraction conditions are an L:S ratio of 2–4 and 20% NaOH, which allows for the complete separation of humates from the residual humin.

Keywords: humic acid, solvent, extraction, precipitation, recovery, alkali, ammonia, soda, consentration, liquid to solid ratio

Актуальность

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам, совершенствуются технологии их производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются всё новые виды углей, торфов, сланцев, сапропелей и лигнинов.

Гуминовые вещества – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Гуминовые вещества представляют собой макрокомпоненты органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Общепринятая классификация гуминовых веществ основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации, гуминовые вещества подразделяют на три составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты – фракция гуминовых веществ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при pH<2); фульвокислоты – фракция гуминовых веществ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. Обе эти кислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой гуминовых веществ, активно участвующей в химических процессах в экосистемах [1-3].

Гуминовые кислоты выделяют из природных объектов с помощью щелочной экстракции, в результате которой образуются гуматы – растворы солей гуминовых кислот; последующая их обработка кислотой приводит к осаждению собственно гуминовых кислот в виде набухших гелей. Гуматы щелочных металлов и аммония растворимы в воде, в то время как гуматы других металлов, как и сами гуминовые кислоты, нерастворимы. Обычно при извлечении гуминовых кислот из торфов и бурых углей в щелочи растворяется большее количество вещества, чем осаждается в последствии при обработке кислотой; остающиеся в растворе органоминеральные вещества есть не что иное, как фульвокислоты.

Концентрированные растворы гуматов натрия, калия и аммония получаются при обработке исследуемых проб углей 1 %-ными растворами едкого натра и едкого кали и 5%-ной аммиачной водой (соотношение Т:Ж=1:10). Гуминовые кислоты осаждают из них 5-10%-ным раствором соляной кислоты при комнатной температуре и pH 1-2. Твердые препараты можно получить обработкой угля концентрированной щелочью, расход которой вычисляется на основе выхода гуминовых кислот.

Выход гуминовых кислот и содержание активных функциональных групп – основные показатели, определяющие качество гуминовых препаратов.

Растворимые гуматы как генетические родственники гумуса обладают биологической активностью и используются в сельском хозяйстве как стимуляторы роста растений и животных. Природное происхождение и отсутствие следов гуматов в обработанных ими растениях, а также в плодах и мясе животных показывает их экологическую чистоту. Гуматы нетоксичны, неканцерогенны, немутагенны и нетоксичны эмбриологически. Они разрешены к применению как международными, так и отечественными организациями. В животноводстве гуматы используются в качестве добавок в корм при выращивании молодняка (по 10-15 мг на 1 кг живого веса, концентрация раствора 0,003%), что приводит к увеличению их веса на тех же кормах на 15-20% и предотвращает заболевания диспепсией. В растениеводстве гуматы используются в виде 0,005-0,01% растворов. Они увеличивают урожайность на 15-30%,

способствуют приживаемости рассады при пересадке, увеличивают всхожесть семян, ускоряют созревание ягод, плодов, овощей, увеличивают содержание в них белков, сахаров, витаминов и других полезных веществ, снижают содержание нитратов и ядохимикатов в растениях, придают более яркую окраску цветам, увеличивают размеры соцветий, предотвращают заболевание фитофторозом.

Гуматы натрия, калия и аммония выпускаются различными фирмами в виде твердых, жидких и пастообразных продуктов [4,5,6].

Целью настоящего исследования является определение содержания и условий выделения гуминовых кислот из окисленных углей Ангренского и Апартакского разрезов.

Литературные данные убедительно свидетельствуют о том, что выход гуминовых кислот при взаимодействии бурого угля с щелочным реагентом прежде всего зависит от природы бурого угля, его структуры и химического состава. Данные по извлечению гуминовых кислот из бурого угля Апартакского месторождения в литературе отсутствуют.

Методики исследования

Технический анализ углей проводили стандартными методами.

Для определения органической массы углей необходимо определить влажность и зольность исходного сырья. Зольность угля определяли по ГОСТ 11022-95, содержание аналитической влаги определялось по ГОСТ 11014-2001. Вычитая из 100% зольность и влажность угля, выраженные в процентах, определяется органическая масса угля. В исходном и окисленном углях гуминовые вещества определяли извлечением 1%-ным раствором щелочи согласно ГОСТ 9517-76. Согласно ГОСТу, полученная масса фильтровалась до бесцветной окраски. Добавлением к образовавшемуся гумату натрия кислоты были осаждены гуминовые кислоты по ГОСТ 54221-2010.

Для экстракции ГК из угля применялись 1%-ный щелочной раствор гидроксида натрия, 20%-ный раствор щелочи, 20**%-**ный раствор аммиака**.**

Экспериментальная часть

Результаты исследования физико химических свойств углей показали, что зольность углей в пробах Ангренского разреза" Верхнего" комплекса колеблется в широком диапазоне: от 4,72% до 76,18%. Пробы "Мощного" комплекса данного разреза отличаются пониженной зольностью – 4,80-42,57%. В соответствии с этим, количество гуминовых кислот в этих углях в расчете на органическую массу угля изменяются от 7,91% до 39,94% в расчёте на ОМУ в пробах углей Верхнего комплекса Ангренского разреза, а также в углях мощного разреза этот показатель меняется от 5,021% до 35,88%. В углях Апартакского месторождения разреза "Мощный комплекс" содержание гуминовых кислот изменяется в пределах 22,38-51,06% в расчете на ОМУ.

Исследуемые окисленные бурые угли по своему элементному составу близки **(**таблица 1), однако они различаются по зольности, сернистости и петрографическому составу.

Таблица 1

Данные технического анализа изучаемых углей в расчете на горючую массу

Уголь	W_a	A_d	V_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}	H/C
Ангренский разрез «Верхний «комплекс проба №5	30,89	4,72	58,5	64,3	4,93	0,72	0,61	29,4	0,92
Апартакский разрез	23,04	5,71	51,1	72,9	4,5	0,74	0,27	20,2	0,8

«Мощный» разрез проба 4									

Определение функциональных групп в гуминовых веществах исследуемых углей показало, что угли Апартакского разреза «Мощного» комплекса отличаются наибольшим количеством карбоксильных групп, в то время как угли Ангренского разреза «Мощный» комплекс и угли Ангренского разреза «Верхний комплекс» содержат наименьшее количество карбоксильных групп 0,86 и 3,20 г/мл соответственно. Как видно из табл.2 для всех проб характерно наличие фенольных ОН, карбоксильных С=О, хиноидных С=О групп. Угли Апартакского разреза отличаются наибольшим количеством фенольных ОН, карбоксильных С=О, что подтверждается наибольшим количеством гуминовых кислот в этих образцах.

Таблица 2

Содержание функциональных групп в изучаемых бурых углях

Уголь	COOH	$OH_{фен.}$	$C=O_{карб}$	$C=O_{хин}$	OCH3	$O_{эл.}$	$O^*_{акт.}$
Разрез Апартак «Мощный комплекс»	2,63	3,46	2,13	1,12	0,24	29,4	13,0
Ангренский разрез «Мощный»комплекс	0,86	1,81	0,88	0,74	0,83	20,5	5,17
Ангренский разрез «Верхний»комплекс	3,20	3,37	1,60	2,04	-	23,0	13,40

Для исследования влияния природы экстрагента на выход гуминовых веществ использовали пробы углей: Ангренский разрез «Мощный комплекс» проба 12, Ангренский разрез «Верхний» комплекс проба 9 и разрез Апартак проба 4. Гуминовые вещества извлекали 1 %-ным раствором NaOH, 20 %-ным раствором NaOH, а также 20%-ным раствором NH_4OH. Результаты исследований сведены в табл. 3.

Как видно из табл.3. наибольшее количество гуминовых кислот извлекается 20%-ным раствором гидроксида натрия. Но если учесть, что разница в количестве гуминовых кислот извлекаемых 1%-ным раствором щелочи и 20%-ным растворм щелочи не велика, то для выделения гуминовых кислот целесообразно использовать 1% раствор гидроксида натрия.

Выход гуминовых кислот (таблица 3) зависит как от природы углей, так и от степени их окисленности и условий извлечения (концентрации и природы щелочного реагента). В максимальном количестве гуминовые кислоты (56 %) содержатся в глубокоокисленном сажистом слое апартакского угля. Обычно этот пылевидный выветрившийся слой при открытой разработке пласта на разрезах отправляют в отвал.

Таблица 3

Зависимость выхода гуминовых кислот и битума от природы и концентрации щелочного реагента

Уголь	Выход ГК и битумов, %			
	Экстрагент			
	1 %-ный раствор NaOH	20 %-ный раствор NaOH	20 % - ный раствор NH_4OH	Толуольный экстракт
Разрез Апартак «Мощный комплекс»	51,06	56	25,6	0,70
Ангренский разрез «Мощный»комплекс	35,88	37,07	18,5	1,1
Ангренский разрез «Верхний»комплекс	39,94	45,06	21,32,	1,40

Гуминовые кислоты в отличие от исходных углей малозольны и термически нестойки, поэтому высокотемпературной обработкой гуминовых кислот и их аммонийных солей можно получать практически беззольные углеродные восстановители, потребность в которых достаточно высока (например, для получения особо чистого кремния). Гуминовые кислоты также обладают рядом биологически активных свойств.

Как видно из данных таблицы 3, максимальный выход ГК достигается с использованием 20 %-ных гидроксидов натрия при минимальном гидромодуле (2-5). Так как во всех опытах гидроксид щелочного металла брался в избытке, выход ГК в широком диапазоне изменения концентрации щелочи и соотношения уголь/водный гидроксид варьировал в узких пределах. С точки зрения технологичности процесса целесообразно использовать более концентрированные гидроксиды при минимальном гидромодуле.

При экстракции гуминовых кислот из окисленных углей Ангренского разреза растворами гидроксида натрия в широком диапозоне изменения гидромодуля (2-100) выход гуминовых кислот остается практически одинаковым.

Таблица 4

Зависимость выхода гуминовых кислот от концентрации щелочного агента и гидромодуля

Уголь	Соотношение уголь:водный раствор гидроксида по массе	Концентрация щелочи, моль/л	Выход ГК,%
Ангренский разрез пласт «Верхний» комплекс	1:2	7,2	39,94
	1:4	3,6	45,06
	1:8	1,8	42,50
	1:16	0,9	40,80
	1:32	0,45	39,62
	1:64	0,225	38,72
	1:100	0,1	36,87

С практической точки зрения целесообразно проводить экстракцию кислот при гидромодуле 2-4 при рабочих концентрациях гидроксида натрия 20%. В этих условиях удается отделить

раствор гумата натрия от остаточного гумина практически полностью. Экстракция гуминовых кислот из исследуемых углей протекает достаточно полно при температурах 25-80 ºС. Однако, процесс лучше проводить при температуре 80ºС, когда создаются наиболее благоприятные условия для разделения раствора гуматов и остаточного гумина.

С целью определения влияния различных растворителей на выход гуминовых веществ навески углей Ангренского разреза «Верхний»комплекс растворили в 1% -ном растворе щелочи, 10%-ном растворе Na_2CO_3 , 20%-ном растворе Na_2CO_3 и 20%-ном растворе NH_4OH. Для осаждения гуминовых кислот к полученным гуматам добавили лимонную и азотную кислоты. Установлено, что гуминовые вещества хорошо извлекаются раствором щелочи. Как видно из табл. 5 наибольшее количество гуминовых кислот – 39,94% выделилось при извлечении гуминовых веществ 1%-ным раствором щелочи и осаждением их 5% -ным раствором азотной кислоты.

Изучение влияния растворов кальцинированной соды на выход гуминовых веществ показало, что 10%-ный раствор Na_2CO_3 извлекает больше гуминовых веществ, чем 20%-ный раствор Na_2CO_3. Так, при осаждении гуминовых веществ азотной кислотой выделяется 23,75% гуминовых кислот (проба 2). А при извлечении гумата натрия 20%-ным раствором Na_2CO_3 под действием азотной кислоты выпало 20,38% ГК.

Таблица 5
Влияние природы и концентрации растворителей на выход гуминовых веществ

№	Растворитель	ОМУ, г	ГК по лим. кислоте, % ОМУ	ГК по HNO_3, % ОМУ
1	NaOH 1% ный раствор	0,36288		39,94
1'		0,36288	24,03	
2	Na_2CO_3 -10%-ный раствор	0,35112		23,75
2'		0,35112	19,38	
3	Na_2CO_3 -20%-ный раствор	0,34608		20,38
3'		0,34608	18,83	
4	NH_4OH- 20%-ный раствор	0,35345		19,86
4'		0,35345	16,97	

Из результатов исследований видно, что раствор аммиака также плохо влияет на выход гуминовых кислот. Наибольшее количество ГК (39,94%) выпало при извлечении гумата натрия 1%-ным раствором щелочи и осаждением гуминовых кислот 5% -ным раствором азотной кислоты.

Выводы

Изучен процесс извлечения гуминовых кислот из окисленного бурого угля в зависимости от вида щелочного экстрагента (гидроксиды натрия и аммония), его концентрации и соотношения Ж : Т (экстрагент : уголь). Гидроксид натрия оказался более эффективным по сравнению с гидроксидом аммония и Na_2CO_3.

Концентрированные растворы гидроксидов щелочных металлов позволяют извлечь из окисленных бурых углей большее количество гуминовых кислот по сравнению с гостированным пирофосфатным методом. При этом наибольший выход гуминовых кислот был получен из углей Апартакского разреза

При экстракции гуминовых кислот из углей Ангренского разреза растворами гидроксида натрия в широком диапозоне изменения гидромодуля (2-100) выход гуминовых кислот остается практически одинаковым. С практической точки зрения целесообразно проводить экстракцию

кислот при гидромодуле 2-4 при рабочих концентрациях гидроксида натрия 20% при температуре 80 ºС. В этих условиях удается отделить раствор гумата натрия от остаточного гумина практически полностью. Растворы соды извлекают гуминовые вещества значительно хуже, чем гидроксид натрия.

Список использованной литературы

1. Обзор рынка гуминовых удобрений, получаемых при переработке бурых углей в России и в мире. INFOMINE Research Group. Издание 1. – М, 2013. – 62с.
2. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.
3. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал, 1997. № 2. С. 56-63
4. Усанбоев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Органоминеральные удобрения на основе бурых углей // Химическая технология. Контроль и управление. – 2005. - №5. – с. 12-21
5. Намазов Ш.С., Усанбоев Н.Х., Беглов Б.М., Рахматжанов У.Д., Эшимбетов А.Г. Получение азотно-гумусовых удобрений на основе карбамида, окисленного бурого угля и их ИК-спектроскопическое исследование // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2016. № 9 (30). – 6с
6. Ганиев П.Х., Намазов Ш.С., Усанбоев Н.Х. Технологическая схема и оптимальный режим получения гуминового простого суперфосфата на основе Ангренского бурого угля и рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences Vol. 2(2) 2020. – с. 4-9