

УДК 662.642:621.9.048.6

Камбарова Гульнара Бексултановна¹,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Джапарова Шакархон²,
кандидат химических наук, доцент
Сартова Кулумкан Абдыкеримовна¹,
кандидат химических наук, доцент
Чакаев Нургазы¹,
научный сотрудник

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЫХОД
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРА-КЕЧЕ**

Камбарова Гульнара Бексултановна¹,
химия илимдеринин кандидаты, улук илимий кызматкер
Жапарова Шакархон²,
химия илимдеринин кандидаты, доцент
Сартова Кулумкан Абдыкеримовна¹,
химия илимдеринин кандидаты, доцент
Чакаев Нургазы¹,
илимий кызматкер

**КАРА-КЕЧЕ КЕНИНИН КӨМҮРҮНӨН ГУМИН КИСЛОТАЛАРЫНЫН
ЧЫГЫШЫНА УЛЬТРАУН МЕНЕН ИШТЕТҮҮНҮН ТААСИРИ**

Kambarova Gulnara Beksultanovna¹,
Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher
Dzhaparova Shakarkhon²,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Sartova Kulumkan Abdykerimovna¹,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Chakaev Nurgazy¹,
Research Associate

**EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON THE YIELD
OF HUMIC ACIDS FROM KARAKECHE COAL DEPOSIT**

¹*Институт химии и фитотехнологий НАН КР ПКР, Бишкек,
Кыргызская Республика*

²*Ошский технологический университет им. М.М. Адышева, Ош,
Кыргызская Республика*

¹*КРП КР УИА Химия жана фитотехнология институту, Бишкек,
Кыргыз Республикасы*

²*М. М. Адышев ат. Ош технологиялык университети, Ош,
Кыргыз Республикасы*

¹*Institute of Chemistry and Phytotechnologies NAS KR PKR, Bishkek,
Kyrgyz Republik*

²*Osh Technological University named after M.M.Adyshev, Osh,
Kyrgyz Republik*

Аннотация. В данной работе проведены исследования по изучению влияния ультразвука на выход гуминовых кислот из угля Кара-Кече и их физико-химических свойств. Уголь месторождения Кара-Кече, подвергаясь окислению в естественных условиях, вполне пригоден для выделения из него гуминовых кислот, содержание которых в окисленном угле равно 60%. Кроме окисленных углей, на месторождении Кара-Кече имеются невыветрившиеся угли, в которых содержание гуминовых кислот колеблется в пределах 6-15% и относящихся к некондиционным углям, поскольку представляют собой угольную мелочь. Целью данной работы является возможность увеличения выхода гуминовых кислот модификацией структуры угля. Одним из методов интенсификации процесса извлечения гуминовых кислот из углей является ультразвуковая обработка, которая возможно позволит увеличить выход гуминовых кислот.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, окисленный уголь, щелочная экстракция, ультразвуковое экстрагирование, физико-химические свойства.

Аннотация. Бул иште Кара-Кече көмүрүнөн гумин кислоталарынын чыгышына жана алардын физикалык-химиялык касиеттерине ультраун таасири изилденген. Кара-Кече кенинин көмүрү, табигый шарттарда кычкылданууга дуушар болуп, андан гумин кислоталарын алууга жарактуу, кычкылданган көмүрдө алардын курамы 60% түзөт. Кычкылданган көмүрлөрдөн тышкары, Кара-Кече кенинде эрибеген көмүрлөр да бар, аларда гумин кислоталарынын курамы 6-15% чейин өзгөрүп турат жана алар көмүр майдасы болгондуктан, сапатсыз көмүрлөргө кирет. Бул иштин максаты – көмүр түзүмүн модификациялоо аркылуу гумин кислоталарынын чыгышын көбөйтүү мүмкүнчүлүгү. Көмүрлөрдөн гумин кислоталарын алуу процессин күчөтүү ыкмаларынын бири – ультраун менен иштетүү, бул гумин кислоталарынын чыгышын көбөйтүүгө мүмкүндүк берет.

Негизги сөздөр: гумин кислоталары, кычкылданган көмүр, щелочтук экстракция, ультраун экстракциясы, физикалык-химиялык касиеттер.

Abstract. This work investigates the effect of ultrasound on the yield of humic acids from Karakeche coal and their physicochemical properties. Karakeche coal, oxidized under natural conditions, is suitable for humic acid extraction, with a humic acid content of 60% in oxidized coal. In addition to oxidized coals, Karakeche deposit also contains unweathered coals with humic acid content ranging from 6-15%, considered off-spec due to being coal fines. The aim of this study is to increase humic acid yield by modifying coal structure. Ultrasound treatment is one method to intensify humic acid extraction from coals, potentially increasing their yield.

Keywords: humic acids, oxidized coal, alkaline extraction, ultrasonic extraction, physicochemical properties.

В настоящее время актуальным вопросом является создание эффективных и экологически безопасных технологий по глубокой переработке угля и производства ценной химической продукции на его основе. Одним из ценных продуктов такой переработки являются гуминовые кислоты, относящиеся к соединениям многофункционального действия и применяющиеся в различных отраслях народного хозяйства: сельское хозяйство, медицина, фармацевтическая промышленность и т.д. Получают гуминовые кислоты (ГК) из различного ископаемого и возобновляемого сырья, в их числе бурый уголь.

Выделяют ГК из ископаемого сырья щелочной экстракцией. В последнее время для повышения эффективности выделения гуминовых кислот используют физические факторы, такие как вибропомол, низкочастотное акустическое воздействие, обработка угля под высоким давлением, ультразвуковая обработка. Применение таких факторов, как показывает анализ публикаций, является перспективным методом для увеличения выхода ГК.

В данной работе проведены исследования по изучению влияния ультразвука на выход гуминовых кислот из окисленного угля Кара-Кече и их физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования

Объект исследования и его характеристика. Объектом исследования является окисленный уголь месторождения Кара-Кече, находящегося в Кавакском бассейне.

Одним из перспективных направлений не топливного использования углей признаётся их окислительная переработка в мягких условиях.

В природе под действием внешних условий (кислорода воздуха и сточных вод)

происходит самопроизвольное окисление (выветривание) бурых и каменных углей непосредственно в местах залегания. В результате выветривания уголь также обогащается кислородсодержащими функциональными группами и приобретает кислый характер. Процессы мягкого окисления, происходящие в естественных условиях, при выветривании угольных пластов месторождений, приводят к образованию гуминовых кислот.

Характеристика окисленного угля месторождения Кара-Кече приводится в табл. 1 – 2.

Таблица 1. Технический анализ угля Кара-Кече, %

Проба	$W_{\text{вн}}$	W^a	A^d	V^{daf}	$(\text{HA})^{\text{daf}}$
Окисленный уголь	7,23	9,82	11,48	35,24	60,0

Таблица 2. Элементный состав, % daf

Проба	C	H	N	S	O
Окисленный уголь	68,8	3,3	1,3	1,5	25,1

Изучение химико-технологической характеристики угля, в том числе окисленного, дает возможность оценить его как источник химического сырья. Из данных табл. 1 видно, что уголь месторождения Кара-Кече, подвергаясь окислению в естественных условиях, вполне пригоден для выделения из него гуминовых кислот, содержание которых в окисленном угле равно 60%.

Кроме окисленных углей, на месторождении Кара-Кече имеются невыветрившиеся угли, в которых содержание гуминовых кислот колеблется в пределах 6-15% и относящихся к некондиционным углям, поскольку представляют собой угольную мелочь.

Целью данной работы является возможность увеличения выхода гуминовых кислот модификацией структуры угля.

Одним из методов интенсификации процесса извлечения гуминовых кислот из углей является ультразвуковая обработка, которая возможно позволит увеличить выход гуминовых кислот.

Методы исследования исходного сырья. Окисленный уголь высушивали до по-

стоянной массы при комнатной температуре и проводили ее измельчение до прохождения через сито 5 мм. Из этой массы отбирали среднюю представительную пробу, которую измельчали до фракции < 0,25 мм и подвергали анализу в соответствии с существующими методами [1].

Ультразвуковую обработку угля проводили на ультразвуковой установке BioBase UC - 20 A, при частоте 40 кГц, мощности ультразвука 120 W и температуре 50°C. Окисление проводили на 20% водную суспензию угля (соотношение Т:Ж - 1:5) и время воздействия ультразвука – 20 мин. Уголь отфильтровали и высушили при температуре 105°C.

Извлечение гуминовых кислот традиционным методом заключается в щелочной экстракции в течение 2 ч на водяной бане при температуре 800°C (ГОСТ 9517-94, ИСО 5073:1999).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Традиционным методом была наработана партия ГК для изучения физико-химических свойств. Характеристика выделенных традиционным методом гуминовых кислот приведена в табл. 3-4.

Таблица 3. Характеристика гуминовых кислот

Проба ГК из	Технический анализ, %			Содержание функциональных групп, мг-экв/г		
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	COOH	ОН	СО
Уголь Кара-Кече	9,10	5,01	32,80	2,68	4,34	0,36
Окисленный уголь Кара-Кече	9,50	4,38	34,60	2,71	4,31	0,83

Таблица 4. Элементный состав гуминовых кислот, % daf

Проба ГК из	С	Н	С	Н	О
Уголь Кара-Кече	67,34	2,98	0,53	0,96	28,19
О к и с л е н н ы й уголь Кара-Кече	68,05	3,10	0,41	0,81	27,63

Содержание углерода и водорода выше у ГК, полученных из окисленного угля. Содержание функциональных групп распределено равномерно.

Выход ГК из угля (основной пласт) достигает 17%, а из окисленного угля 60%. Выветрившийся в естественных условиях уголь, благодаря свойствам ГК, можно использовать в различных отраслях народного хозяйства. Определение содержания ГК позволяет обнаружить пласты окисленных углей и вести поиск путей эффективного их использования.

Некондиционные угли (мелочь) можно подвергнуть направленному окислению с целью увеличения содержания в них гуминовых кислот.

Ультразвуковая обработка угля Кара-Кече. Для эффективного выделения гуминовых кислот из неокисленного угля провели ультразвуковую обработку. Ультразвуковую обработку угля проводили на ультразвуковой установке BioBase UC - 20 А, при частоте 40 кГц, мощности ультразвука 120 Вт.

Извлечение ГК проводили при различных условиях.

Для этого уголь Кара-Кече (основной пласт) измельчили до фракции 0,5 мм. Навеску измельченного образца помещали в колбу, добавляли 1% гидроксид натрия (соотношение угля и раствора щелочи 1:20) и действовали ультразвуком при температуре 50°C с продолжительностью ультразвукового воздействия в течение 10-20 мин.

Под воздействием колебаний ультразвуковой частоты в обрабатываемой смеси формируются зоны интенсивной кавитации и диффузного растворения субстрата в экстрагенте [2].

Первую партию ГК получили при экстрагировании 1% раствором гидроксида натрия и кратковременной ультразвуковой обработке щелочного экстракта в течение 10 мин при температуре 50°C.

Вторая партия ГК наработана при экстрагировании 1% раствором гидроксида натрия и ультразвуковой обработке щелочного экстракта в течение 20 мин при температуре 50°C.

Третья партия ГК выделена при экстрагировании 1% раствором гидроксида натрия и кратковременной ультразвуковой обработке щелочного экстракта в течение 10 мин при температуре 50°C, с последующим оставлением раствора на 24 ч.

Влияние ультразвука на выход гуминовых кислот. Авторы [3] отмечают, что гидродинамическая кавитация практически не влияет на природу функциональных групп в структуре молекул ГК. Новообразование функциональных групп в молекулах ГК происходит за счет окислительных процессов при преобразовании промежуточных продуктов гумификации.

В статье [4] показано, что в интервале от 20°C до 80°C имеют место противоположные процессы деструкции и конденсации гуминовых веществ. Под действием гидродинамической кавитации в молекулах гуминовых кислот разрушаются мостиковые связи, и уменьшается система полисопряжения.

Согласно литературным источникам [5], при ультразвуковой обработке происходят процессы преобразования гуминовых веществ, которые сопровождаются частичной деструкцией алифатических фрагментов и различных конденсационных процессов.

Проведены три серии извлечения ГК из неокисленного угля, результаты которых приведены в табл. 5.

Таблица 5. Условия выделения и выход гуминовых кислот

№	Условия выделения ГК	Выход ГК, %
1	Экстракция 1 % щелочью, 2 ч при 80°C (водяная баня)	17,00
2	Экстракция 1 % щелочью, УЗО, 10 мин, 50°C	32,25
3	Экстракция 1 % щелочью, УЗО, 20 мин, 50°C	31,80
4	Экстракция 1 % щелочью, УЗО, 10 мин, 50°C, настаивание 24 ч при комнатной температуре	46,30

Результаты извлечения гуминовых кислот (табл. 5) из неокисленного угля месторождения Кара-Кече показали, что при увеличении времени ультразвуковой обработки выход гуминовых кислот незначительно снижается. Возможно, это связано с процессами конденсации и полимеризации промежуточных продуктов, которые не растворимы и выпадают в осадок.

Проведение кратковременного ультразвукового экстрагирования позволяет увеличить выход гуминовых кислот почти в 2 раза.

Более эффективный способ извлечения гуминовых кислот – это сочетание ультразвуковой экстракции в водно-щелочной среде с последующим настаиванием в течение 24 ч при комнатной температуре.

Результаты изучения ультразвуковой обработки неокисленного угля показали, что выход гуминовых кислот увеличивается в 2-3 раза по сравнению с традиционным извлечением ГК.

Ультразвуковое экстрагирование неветерившихся углей можно использовать для увеличения выхода гуминовых кислот

и дальнейшего получения на их основе различных композиций, применяемых в сельском хозяйстве, медицине и т.д.

Заключение. Изучены физико-химические свойства окисленного угля месторождения Кара-Кече для оценки возможности использования его как источник химического сырья. Данный уголь, подвергаясь окислению в естественных условиях, вполне пригоден для выделения из него гуминовых кислот, содержание которых в окисленном угле равно 60%. Невыветрившиеся угли, в которых содержание гуминовых кислот колеблется в пределах 6-15%, подвергали воздействию ультразвука для увеличения выхода гуминовых кислот. Результаты изучения ультразвуковой обработки неокисленного угля показали, что выход гуминовых кислот увеличивается в 2-3 раза по сравнению с традиционным извлечением ГК. Изучены физико-химические свойства полученных гуминовых кислот. Содержание углерода и водорода выше у ГК, полученных из окисленного угля. Содержание функциональных групп распределено равномерно.

Список литературы:

1. И.В. Августевич, Е.И. Сидорук, Т.М. Броневец. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. - М.: «Реклама мастер», 2018. - 576 с.
2. В.Н. Хмелев, Ю.М. Кузовников, М.В. Хмелев. Ультразвуковые аппараты для научных исследований // Южно-Сибирский научный вестник.-2017.-№1(17).- С.5-13.
3. Л.Ю. Цвирко и др. Влияние кавитационной обработки торфа на содержание функциональных групп в гуминовых кислотах // Природопользование.-2013.-В.24.- С. 156-160.
4. Н.Н. Бамбалов и др. Технологическая эффективность гидродинамической кавитационной обработки торфа перед экстракцией гуминовых веществ // Природопользование.-2018.-№ 1.- С. 190-197.
5. Г.В. Ларина, А.Е. Сокруто, А.Д. Макарюк и др. Интенсификация извлечения гуминовых кислот из горных торфов с использованием ультразвуковой обработки // Южно-Сибирский научный вестник.- 2022.- № 6 (46).- С. 23-29.