

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 14 – 22

**Z.G. Akkulova, A.K. Amirkhanova, A.H. Zhakina,
Z.M. Muldakhmetov, E.P. Vassilets, G.K. Kudaibergen, O.V. Arnt**

«Institute of organic synthesis and coal chemistry» LLP, Karaganda
akkul@inbox.ru

**PRODUCTION AND SORPTION CHARACTERISTICS
OF HUMIC MINERAL SORBENTS ON THE BASIS
OF COAL MINES ENCLOSING ROCKS**

Annotation: This article describes results of production of humic mineral sorbents on the basis of coal mining wastes, i.e. enclosing rocks of Karaganda coalfield coal-mines and oxidized coals of Shubarkul coal deposit, utilization of which is the current problem of this region. Characteristics of enclosing rocks, humic acids and their amine and sulpho derivatives are presented. Using conductivity measurement we have studied activation of enclosing rocks surface by sodium carbonate and collected data as to activation kinetics and heavy metals sorption on activated surface. We have performed immobilization of humic acids and their derivatives on the enclosing rock activated surface and studied sorption characteristics of produced humic mineral sorbents. Comparative study of effects of metal ions nature and humic samples on activation and modification processes was conducted. We suggested process mechanism of alkaline activation and enclosing rock modification. High level of sorption activity of humic mineral sorbents in case of their insignificant mass content is shown. Sorbents produced can be used for waste water cleansing from heavy metal ions at nonferrous-metals industry and chemical industry plants, as well as for treatment of soils with technogenic pollution.

Key words: enclosing rocks, humic acids, humic acids derivatives, humic mineral sorbents, sorption

УДК 661.183:622.831

**З.Г. Аккулова, А.К.Амирханова, А.Х. Жакина,
З.М. Мулдахметов, Е.П. Василец, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

**ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ГУМИНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД УГОЛЬНЫХ ШАХТ**

Аннотация: В работе представлены результаты получения гуминоминеральных сорбентов на основе отходов угледобычи - вмещающих пород угольных шахт Карагандинского каменноугольного бассейна и окисленных углей Шубаркольского угольного месторождения, утилизация которых в регионе актуальна. Представлены характеристики вмещающих пород, гуминовых кислот и их амино- и сульфопроизводных. Методом кондуктометрии изучена активация поверхности вмещающих пород карбонатом калия, получены данные по кинетике активации и по сорбции ионов тяжелых металлов на активированной поверхности. Проведена иммобилизация гуминовых кислот и их производных на активированной поверхности вмещающей породы и изучены сорбционные характеристики полученных гуминоминеральных сорбентов. Проведено сравнительное изучение влияния на процессы активации и модифицирования природы ионов металлов и гуминовых образцов. Предположены механизмы процесса щелочной активации и модификации вмещающей породы. Показана высокая сорбционная активность гуминоминеральных сорбентов при незначительном

содержании гуминовой компоненты в породе. Полученные сорбенты могут найти применение для очистки сточных вод от тяжелых металлов на предприятиях цветной металлургии и химической промышленности, для очистки техногенно загрязненных почв.

Ключевые слова: вмещающие породы, гуминовые кислоты, производные гуминовых кислот, гумино-минеральные сорбенты, сорбция.

Введение. Одним из перспективных направлений улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Неорганический каркас придает им высокую скорость установления сорбционного равновесия, ненабухаемость, термическую и радиационную устойчивость, механическую прочность; органический модификатор обеспечивает селективность и полноту связывания ионов [1]. В работе [2] предложен рациональный комплекс методов изучения состава и свойств минерального сырья в качестве основы органо-минеральных сорбентов.

В Казахстане имеются большие запасы неорганического сырья. Их дешевизна, доступность, высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, способность к химической модификации делают экономически целесообразным использование этих природных материалов в качестве матрицы для создания органо-минеральных сорбентов для очистки воды и почв от неорганических и органических экотоксикантов [3-4].

Имеются сведения о получении эффективных гумино-минеральных сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов из торфа, бурого угля и минеральной основы - кремнезема, силикагеля, цеолита [5-12].

Исследованиями Московского государственного университета доказано, что высокие сорбируемость и адгезия гуминовых кислот на минеральных поверхностях обеспечивается их алкоксиллильными производными [9].

Методами атомно-силовой электронной микроскопии и просвечивающей рентгеновской микроскопии показано образование на минеральных носителях нанопленок гуминовых кислот [11-12].

К числу перспективных и доступных, но малоизученных неорганических материалов в качестве минеральной основы гуминовых сорбентов относятся техногенные отходы угольной промышленности - вмещающие породы, извлекаемые на поверхность при добыче угля и горелые породы, полученные в результате самообжига их в террикониках. Ежегодно на поверхность выдается около 40 миллионов кубических метров такой породы, складываемых в отвалы. Вмещающие породы и их горелые формы оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду, занимают большую территорию земель, пригодных для сельского хозяйства, загрязняют воздушный бассейн вредными газами и пылью.

Техногенные отходы угольной промышленности представляют важное исходное сырье для переработки их в различные продукты строительного назначения, а также как основа для получения сорбционно-фильтрационных материалов. В работах [13-14] доказана эффективность использования образующихся горелых пород угольного месторождения Кемеровской области в качестве доступного фильтрующего материала, обладающего высокой грязеемкостью, большой пористостью и повышенными адсорбционными свойствами в сравнении с кварцевым песком. Предложены способы активации горелых пород растворами щелочных реагентов или карбоксиметилцеллюлозы.

Утилизация вмещающих и горелых пород угольной промышленности Центрально-Казахстанского региона весьма актуальна. Экономически целесообразно применение их в качестве упрочняющей матрицы для создания новых эффективных и доступных гумино-минеральных сорбентов и решения ряда экологических проблем региона.

Ранее нами были разработаны и запатентованы способы получения минеральных и гумино-минеральных сорбентов на основе вмещающих пород угольных шахт Карагандинского

угольного бассейна [15-16]. В опубликованных работах [17-19] были представлены результаты изучения сорбционных свойств исходных пород для различных концентраций ионов металлов методами Ленгмюра и Фрейндлиха, показана эффективность щелочной активации породы фосфатом натрия и гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является получение гуминоминеральных сорбентов на основе местных отходов угледобычи, оценка эффективности щелочной активации вмещающих пород региона карбонатом калия и изучение процессов их модификации гуминовыми соединениями, исследование сорбционных свойств полученных сорбентов по ионам тяжелых металлов и рассмотрение возможных механизмов активации и иммобилизации гуминовых сорбентов на поверхности пород.

Экспериментальная часть. Вмещающие породы (ВП), используемые в качестве носителя гуминовых сорбентов, отобраны на шахте имени Костенко Карагандинского каменноугольного бассейна. Породы измельчены до 0,05-2,0 мм, очищены от глинистых фракции (0,01мм) путем отмучивания в воде, промыты и высушены до воздушно-сухого состояния.

Фазовый анализ вмещающей породы и ее активированной формы определен на рентгеновском дифрактометре Дрон-4М в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Химический состав породы вычислен по данным рентгенофазового анализа.

Удельная поверхность породы определена по изотерме адсорбции-десорбции азота на сорбтометре SoftSorbi-II ver 1,0 (г. Кемерово), пористость - по сорбции метиленового голубого, сорбция породы по ионам тяжелых металлов - методом комплексометрического титрования.

Гуминовые кислоты (ГК) извлечены с выходом 80% щелочной экстракцией из окисленных углей Шубаркольского месторождения. Амино -(АГК) и сульфо- (СГК) производные гуминовых кислот получены обработкой окисленных углей растворами амина или концентрированной серной кислоты, соответственно, по разработанным в лаборатории методикам. Функциональный анализ гуминовых образцов определен методами кондуктометрического титрования по разработанным в лаборатории методикам, сорбционные свойства их изучены методом комплексометрического титрования трилоном Б.

Синтез гуминоминеральных сорбентов осуществлен методами предварительной активации породы растворами карбоната калия с последующей иммобилизацией гуминовых кислот или их производных на активированной поверхности породы по разработанным методикам [15-16].

Изучение процесса щелочной активации породы проведено методом электропроводности на кондуктометре АНИОН-41. Параметры процесса активации породы рассчитаны по кинетическим данным.

Модификация поверхности породы гуминовыми соединениями осуществлена путем смешения тонкоизмельченной активированной породы и гуминовых соединений с последующим перемешиванием суспензии в растворе щелочи при нагревании, промывкой осадка водой и сушкой на воздухе. Использован также метод золя, путем доведения раствора гумата до pH 5-6. Частицы гуминовых кислот в коллоидном состоянии проходят вглубь породы и взаимодействуют с его реакционными центрами.

Кинетика процесса поглощения породой водных растворов карбоната калия различных концентраций изучена по изменению удельной электропроводности суспензии породы с растворами карбоната натрия во времени. Параметры процесса активации поверхности породы карбонатом калия (степень поглощения, привес соли и ионов калия) рассчитаны по данным кинетического исследования. Сорбция ионов меди, никеля и свинца на природном, активированном и модифицированных сорбентах изучена в статических условиях из растворов их солей с концентрацией $(5-10)10^{-2}$ моль/л при температуре 20°C, Т:Ж=1:50. Сорбционные свойства сорбентов (СОЕ) оценены методами комплексометрического титрования трилоном Б исходных и равновесных растворов солей металлов.

Результаты и их обсуждение. По данным таблицы 1 вмещающие породы (ВП) имеют достаточно развитую пористую структуру, приемлемую удельную поверхность и могут быть использованы в качестве сорбентов.

Таблица 1 – Характеристика вмещающих пород угольных шахт

Порода	Плотность, т/м ³	Насыпная масса, кг/м ³	Уд. поверхность S _{уд} , м ² /г	Пористость, %	Водопоглощение, %
ВП	2,4	1280	17	36	5,2

По данным рентгенофазового анализа (таблица 2) изучаемая порода и ее активированная форма относятся к алюмосиликатным материалам. Основными минерализующими компонентами ВП являются кварц, каолинит, мусковит и альбит натрия. В небольшом количестве содержится кальцит. При обработке породы раствором карбоната калия происходит незначительное количественное перераспределение составляющих фаз породы

Таблица 2- Фазовый состав породы и ее активированной формы

Активатор	Кварц, %	каолинит, %	Альбит Na, %	Мусковит, %	Кальцит, %
	SiO ₂	Al ₂ [Si ₂ O ₄](OH) ₄ (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O)	NaAlSi ₃ O ₈ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ (K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O)	CaCO ₃
Без	39,3	25,9	11,4	21,6	1,7
K ₂ CO ₃	40,7	23,6	12,8	21,8	1,2

В химическом составе породы при активации (таблица 3) наблюдается незначительное повышение оксидов кремния и снижение оксидов алюминия, что приводит к увеличению силикатного модуля.

Таблица 3 - Химический состав породы и ее активированной формы

Активатор	Содержание оксидов, %						SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	H ₂ O	
Без	14,23	62,35	1,80	1,43	1,70	18,40	4,38
K ₂ CO ₃	13,74	64,47	1,90	1,60	1,20	17,09	4,69

В таблице 4 представлены функциональный анализ и сорбционные свойства исходных гуминовых образцов, которые свидетельствуют об их повышенной функциональности состава и сорбционной активности по ионам тяжелых металлов.

Таблица 4 – Характеристика гуминовых кислот и их производных

	Функциональные группы, мг-экв/г				Сорбция ионов металлов, мг-экв/г			
	- COOH	- OH _ф	>NH	>SO ₃ H	Na ⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
ГК	3,42	1,78			6,7	0,8	2,0	4,0
АГК	3,10	1,52	3,15		7,0	1,3	2,0	3,4
СГК	3,40	1,90		1,12	7,1	1,0	1,6	

Кинетика процесса активации поверхности породы карбонатом калия изучена по снижению удельной электропроводности во времени для трех концентраций растворов карбоната калия 0,025, 0,05 и 0,10 моль/л при 20°С и жидкостном модуле 1:50 (рисунок 1а). Удельная электропроводность раствора соли по мере протекания поглощения ее на поверхности породы снижается пропорционально изменению концентрации электролита. Прямолинейные зависимости логарифма удельной электропроводности раствора карбоната калия от времени свидетельствуют о протекании процесса по первому порядку (рисунок 1 б).

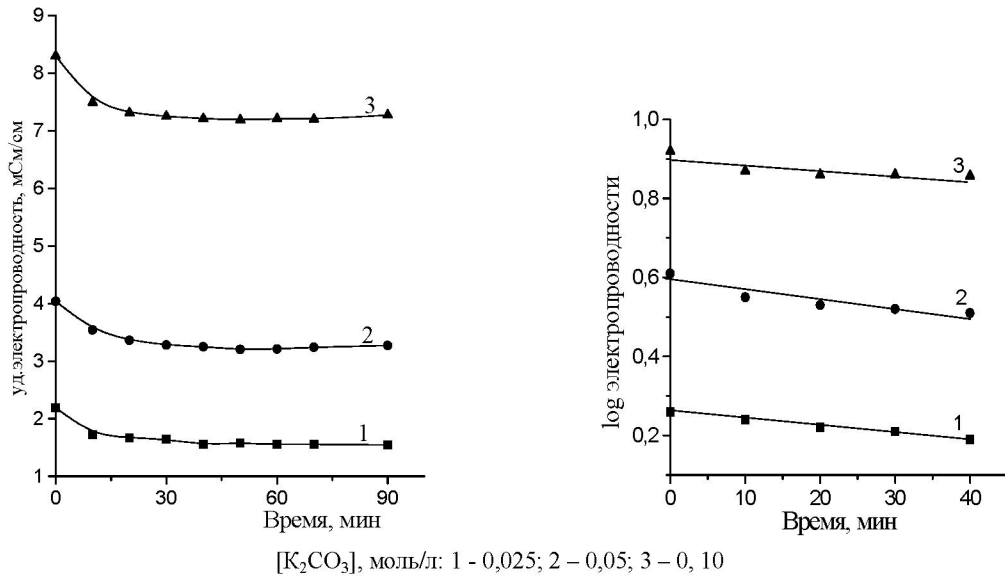


Рисунок 1– Кинетические кривые сорбции карбоната калия на вмещающей породе при различных концентрациях соли (а) и их анаморфозы в логарифмических координатах (б)

Степень поглощения карбоната калия и привес его на поверхности ВП возрастают во времени и достигают своего предельного значения через 20-30 минут (рисунок 2а,б).

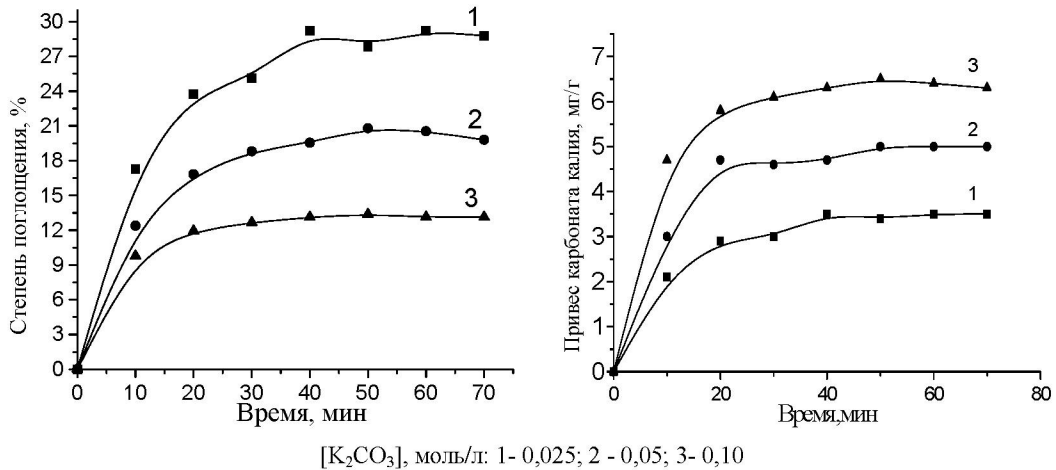


Рисунок 2 – Зависимость степени поглощения (а) и накопления K_2CO_3 (б) на вмещающей породе от времени

В таблице 5 приведены предельные значения степени поглощения $\alpha_{\text{полгл}}$, привеса и рассчитанные кажущиеся константы скорости ($K_{\text{эф}}$) процесса поглощения карбоната калия породой. С разбавлением раствора величины α и ($K_{\text{эф}}$) возрастают, а привес соли на породе снижается. Константа скорости процесса активации карбонатом калия ниже в 1,4-2,3 раза в сравнении с фосфатом натрия [18].

Таблица 5 - Показатели сорбции карбоната калия на вмещающей породе

[K_2CO_3], моль/л	α полгл. , %	Привес, мг/г ВП		$K_{\text{эф}} \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$
		соли	калия	
0,025	29,22	3,54	2,00	2,60
0,05	19,55	4,73	2,67	1,66
0,10	13,13	6,34	3,58	1,26

Было изучено влияние природы иона металла и функциональной группы гуминового сорбента на процесс сорбции ионов различных металлов на вмещающей породе и на ее активированных и модифицированных формах. Результаты исследования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сорбционные свойства сорбентов на основе вмещающих угольных пород и выветрелых углей Центрально-Казахстанского региона

Состав сорбента	Ni ²⁺			Cu ²⁺			Pb ²⁺		
	Статическая обменная емкость СОЕ								
	мг-экв/г	мг/г	%	мг-экв/г	мг/г	%	мг-экв/г	мг/г	%
ВП	0,28	8,2	12	0,43	13,7	21	0,45	46,6	22
ВП-КК	0,33	9,7	16	0,53	16,8	26	0,55	57,0	27
ВП-КК-ГК	0,40	11,8	22	0,65	20,5	34	0,70	72,5	33
ВП-КК-ГК	0,48	14,0	24	1,00	31,8	50	0,78	80,8	38
ВП-КК-ГК	0,73	21,4	36	1,80	57,2	90	1,45	150,2	73
ВП-АГК	0,58	17,0	28	1,50	47,6	76	1,57	162,7	80

Примечания : ВП – вмещающие породы, КК – карбонат калия, ГК – гуминовые кислоты, АГК – аминокуминовые кислоты, СГК- сульфогуминовые кислоты; Т:Ж 1:50, [Me²⁺] - 0,05 моль/л.

Как видно из таблицы 6, сорбционная емкость вмещающих пород после щелочной активации возросла в среднем в 1,18-1,23 раза в ряду ионов металла: Ni²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Активирующий эффект щелочных растворов на алюмосиликаты вмещающих пород обусловлен возрастанием в их составе содержания обменного щелочного металла, а также формированием на его поверхности поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидроалюмосиликатных структур. СОЕ активированной поверхности вмещающей породы значительно возрастает при модификации ее поверхности гуминовыми сорбентами - в 1,24 – 3,40 раз в зависимости от природы модификатора в ряду: ГК < СГК < АГК и в ряду ионов металлов: Ni²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Более высокая сорбирующая активность аминокуминоминеральных сорбентов в сравнении с ГК и СГК обусловлена комплексобразующим влиянием атомов азота. При этом отмечена наибольшая селективность аминсорбентов по сорбции ионов меди.

Более наглядное представление об эффективности процессов активации и модификации вмещающих пород гуминовыми сорбентами дают полученные изотермы сорбции для различных концентраций растворов меди (рисунок 3).

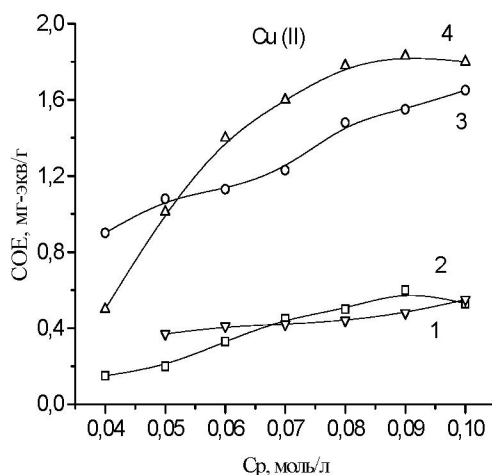
1 - ВП, 2 – ВП- FeCl₃-АГК, 3 - АГК, 4 – ВП - КК - АГК

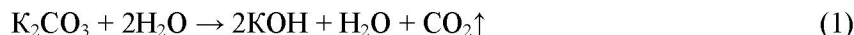
Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов меди вмещающей породой и ее модифицированными формами

Из рисунка 3 следует, что сорбенты АГК и ВП-КК-АГК обладают большей сорбционной способностью по сравнению с природным образцом. Низкая активность состава сорбента ВП-FeCl₃-АГК обусловлена комплексобразованием ионов железа с АГК. Следует также отметить, что высокая емкость гуминоминеральных сорбентов достигнута при значительно малом содержании в их составе гуминовых соединений (40-60 мг/г породы), что, вероятно, обусловлено формированием на поверхности неорганического носителя устойчивой и поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидроалюмосиликатов с привитым слоем гуминовых сорбентов в наноразмерном

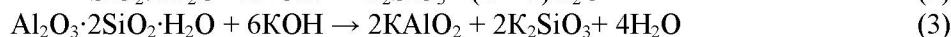
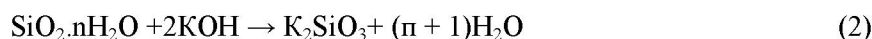
состоянии. Высокую сорбционную активность гидроалюмосиликатов также подтверждает работа [20].

Механизм образования поверхностно-активной фазы на поверхности породы при щелочной активации включает следующие процессы:

Гидролиз карбоната калия с образованием гидроксида калия:



Разрушение связей Si-O-Al и Si-O-Si алюмосиликата под действием щелочи и выход в раствор оксидов кремния и алюминия с образованием силикатных и алюминатных ионов:

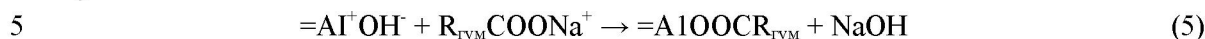


Последующая конденсация гидратированных силикатных и алюминатных ионов приводит к формированию новых коллоидных гидроалюмосиликатных структур:



Эти структуры, плохо растворяются в алюминатно-щелочном растворе и осаждаются на поверхности алюмосиликата в виде поверхностно-активной высокодисперсной фазы, обладающей высокой сорбционной способностью, что подтверждается повышением сорбируемости гуминовых соединений на активированной поверхности по механизму лигандного обмена.

Основными центрами прививки гуминовых кислот и их производных на поверхности породы могут также служить обменные ионы, координационно ненасыщенные ионы алюминия, железа, магния на поверхности частиц алюмосиликата. Значительное содержание силанольных и алюминольных групп на поверхности предполагает взаимодействие гуминовых кислот с ними по механизму анионного обмена:



Подтверждением механизма анионного обмена являются проведенные нами опыты по изучению модификации вмещающей породы гуматом натрия методом кондуктометрии. Было отмечено повышение удельной электропроводности и симбатное увеличение pH во времени при 20° (рисунок 4а). На рисунке 4б и в таблице 7 представлены кинетические кривые и параметры иммобилизации гумата натрия на вмещающей породе. Показано, что эффективность иммобилизации гумата натрия возрастает при повышении температуры процесса от 20°С до 40° и 60°С в 1,44 и 2,16 раз. Сорбция ионов меди гуминоминеральным образцом возрастает при повышении температуры в 2,26 раз.

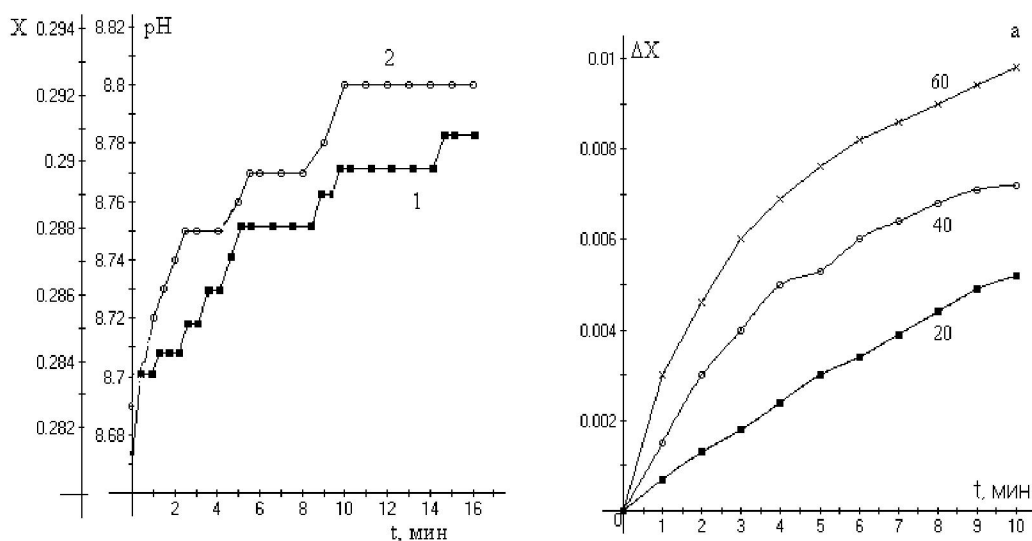


Рисунок 4 – Изменение удельной электропроводности и pH во времени (а) и кинетические кривые (б) процесса взаимодействия ВП с ГNa

Таблица 7 - Кинетические параметры процесса иммобилизации

Реагенты	$k_{эфф} \cdot 10^2, c^{-1}$ при температуре, °C			$E_a, кДж/моль$	СОЕ (Ca^{2+}), мгэкв/г	
	20	40	60		20°C	60°C
ВП - I Na	3,16	4,56	6,84	15,54	0,35	0,79

Полученные в работе гуминоминеральные сорбенты на основе вмещающей породы нерастворимы в воде, вымываемость гуматов - минимальная.

Закключение. Таким образом, в работе предложен новый доступный и эффективный алюмосиликатный носитель на основе вмещающих пород угольных шахт для производства органоминеральных сорбентов. Новые гуминоминеральные сорбенты эффективны при небольшом содержании в их составе гуминовых производных. Они характеризуются технологичностью, высокой селективностью к ионам никеля, свинца и меди, низкой токсичностью. Гуминоалюмо-силикатные сорбенты могут быть использованы для очистки сточных вод ряда промышленных предприятий и техногенно загрязненных почв от тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. -1996. -№4. - С.52-59.
- [2] Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Наумкин Н.И., Губайдуллина А.М., Гревцев В.А., Сучкова Г.Г., Михайлов АП., Гордеев А.С. Рациональный комплекс методов изучения состава и свойств природных сорбентов как основы выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования минерального сырья // Georesursy. -2015. -Vol.1.-№4(63). - P.56-62.
- [3] Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. - Алматы: Принт-С, 2007. - 373 с.
- [4] Адрьшев А. К., Струнникова Н. А., Даумова Г. К., Идришева Ж.К. Оценка сорбционной способности и катионообменной емкости сорбентов на основе природных алюмосиликатов // Мат-лы Междунар. науч. конф. «Индустриально-инновационная политика - новый этап развития Казахстана». - Усть-Каменогорск, 2003. - ч.1.- С.152-153.
- [5] Rosa A.H., Vicente A.A., Rocha J.C. A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization // Fresenius J. Anal. Chem. - 2002. – Vol. 368. – P. 730-733
- [6] Кертман С.В., Хридохин Н.А. Способ получения гуминокремнеземного сорбента. Патент РФ. № 2108859. Оpubл. 20.04.1998.
- [7] Александров И.В., Канделаки Г.И., Куликова И.П. Цеолит-гуминовые сорбенты для очистки сточных вод // Хим.тверд. топлива.-1994.-№4-5.-С.136-141.
- [8] Янута Ю., Липшван И., Абраменко А. Способ получения композиционных гранулированных гуминовых сорбентов тяжелых металлов на минеральном носителе. Патент РБ № 10647.
- [9] Perminova I.V., Karpouk L.A., Ponomarenko S.A., Kirk Hatfield, Konstantinov A.I, Norbert N., Muzafarov A.M. Controlling aqueous sorption of humic substances on silica gel by directed alkoxisilyl-derivatization on their functionalities // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2012. – Vol.396. - P. 224-232.
- [10] Prado A.G.S., Miranda B.S. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface // Coll. And Surf. - 2004. – Vol.242. - P.137-143.
- [11] Тарасевич Ю.И., Лукьянова В.В., Тельбиз Г.М. Взаимодействие гуминовых веществ с нанокластерами гидроксокаатионов алюминия на поверхности каолинита по данным ИК-спектроскопии // Теорет. и эксперимент. хим. - 2005. - Т.41, №1. - С.45-49.
- [12] Пожиленкова П.В., Апонасенко А.Д., Филимонов В.С. Исследование формирования и структурных характеристик адсорбированного слоя органического вещества на частицах минеральной взвеси на примере процессов адсорбции гумата натрия на глинистых минералах // Мат-лы X юбилейного междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». - Томск, 2003. – С.78.
- [13] Гельфман И.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность - 2002. - №8. - С. 50-56
- [14] Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В.Адсорбция ионов меди, свинца и кадмия на минеральном сорбенте, модифицированном растворами щелочи // Химическая промышленность - 2002. - №2. - С. 3-6
- [15] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Способ получения сорбента для извлечения ионов металлов из водных растворов. Патент РК №24748. Оpubл. 17.10.2011. Бюл. № 10.
- [16] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Способ получения сорбентов для очистки растворов от тяжелых металлов. Патент РК №24747. Оpubл. 17.10.2011, бюл. № 10
- [17] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Исследование сорбционных свойств отходов угледобычи // Изв. НАН РК, сер. хим. – 2008. - № 3. – С. 77-79.
- [18] Амирханова А.К., Аккулова З.Г. Кинетика активации вмещающих пород угольных шахт и сорбция ионов металлов на их модифицированных поверхностях // Изв. НТО «Кахак». - 2008. - №3 (22). - С. 24-29.

[19] Рябова И.Н. Органоминеральный сорбент из угля Шубаркольского месторождения // Химия твердого топлива. - 2010. - №3 (5). - С. 51-53.

[20] Щербактова Е.В. Гидролизированные природные алюмосиликаты – эффективные сорбенты для загрязненных вод // Вестник Санкт-Петербургского университета. - 2007, сер. 7, вып 1. - С.93-97.

REFERENCES

- [1] Lisichkin G.V. *Soros Educational Journal*. **1996**, No 4, P.52-59 (in Russ.)
- [2] Lygina T.Z., Mikhailova O.A., Naumkin N.I., Gubaidullina A. M., Grevtsev V.A., Suchkov G.G., Mikhailov A.P., Gordeev A.S. *Georesursy*, **2015**, Vol.1, No 4 (63), P. 56-62. (in Russ.)
- [3] Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M. Organomineral sorbents and multifunctional system based on natural alumino-silicate and carbon-mineral raw materials. Almaty, **2007**. 373 p. (in Russ.)
- [4] Adryshev A.K., Strunnikova N.A., Daumova G.K., Idrisheva I.K. *Materials of Intern. scientific. Conf. Industrial and Innovation Policy - a new stage of development of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk*, **2003**, P.152-153. (in Russ.)
- [5] Rosa A.H., Vicente A.A., Rocha J.C J. *Anal. Chem.*, **2002**, Vol.368, P.730-733.(in Eng)
- [6] Kertman S.V., Hritohin N.A. *Russian patent*. No 2108859, Publ. 20.04.1998. (in Russ.)
- [7] Aleksandrov I.V., Kandelaki G.I., Kulikova I.P. *Solid Fuel Chemistry*, **1994**, No 4-5, P.136-141. (in Russ.)
- [8] Yanuta U., Lishtvan I., Abramenko A. *RB Patent*, **2000**, No 10647. (in Russ.)
- [9] Perminova I.V., Karpiouk L.A., Ponomarenko S.A., Kirk Hatfield, Konstantinov A.I, Norbert N. Muzafarov A.M. *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2012**, Vol.396, P. 224-232. (in Eng)
- [10] Prado A.G.S., Miranda B.S. *Coll. And Surf*, **2004**, Vol.242, P.137-143.(in Eng)
- [11] Tarasevich YI, VV Lukyanov, Telbiz GM *Teoret. and experiment. Chem*, **2005**, Vol.41, No 1, P.45-49. (in Russ.)
- [12] Pozhilenkova P.V., Aponasenko A.D., Filimonov V.S. *Materials of X anniversary Int. Symp. "Optics of atmosphere and ocean. The physics of the atmosphere. Tomsk*, **2003**, P.78. (in Russ.)
- [13] Gelfman I.I., Tarasova Y.W., Shevchenko I.R. Mandziy I.R. *Chemical industry*, **2002**, No 8, P. 50-56. (in Russ.)
- [14] Gelfman M.I., Tarasova Y., Shevchenko T.V., *Chemical industry*, **2002**, No 2, P. 3-6
- [15] Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S. *RK No 24748 Patent*. Publ. 17.10.2011. Bull. No 10. (in Russ.)
- [16] Akkulova Z.G., Amirhanova A K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S., *RK No 24747, Patent*. Publ. 17.10.2011, Bull. No 10(in Russ.)
- [17] Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S. *News of KNAS ser. Chem*, **2008**, No 3, P. 77-79. (in Russ.)
- [18] Amirhanova A.K., Akkulova Z.G. *News STS "Qakhaq"*, **2008**, No 3 (22), (P. 24-29. (in Russ.)
- [19] Ryabova I.N. *Solid Fuel Chemistry*, **2010**, No (5), P. 51-53. (in Russ.)
- [20] Shcherbakova E.V. *Bulletin of St. Petersburg State University*, **2007**, Ser.7, No.1, P.93-97. (in Russ.)

**З.Ф. Аққұлова, А.Қ. Әмірханова, А.К. Жакина,
З.М. Молдахметов, Е.П. Василец, Г.Қ. Құдайберген, О.В. Арнт**

Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды

КӨМІР ШАХТАЛАРЫНЫҢ ЖАНАС ЖЫНЫСТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ГУМИНМИНЕРАЛДЫ СОРБЕНТТЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация: Жұмыста Қарағанды таскөмір бассейнінің көмір шахтасы мен Шұбаркөл көмір кен орнының тотыққан көмірлерінен жанас жыныстары - көмір өндірісінің қалдықтары негізіндегі гуминминералды сорбенттердің алу нәтижелері көрсетілді. Жанас жыныстардың, гуминді қышқылдар мен олардың амин- және сульфотуындыларының сипаттамалары көрсетілді. Кондуктометрия әдісі көмегімен жанас жыныстардың бетінің калий карбонатымен белсендіруі зерттелді, белсендірілген бетте ауыр металдар иондарының сорбциясы мен белсендіру кинетикасының мәліметтері келтірілген. Жанас жыныстардың белсендірілген беткейінде гумин қышқылдары мен олардың туындыларының иммобилизациясы жүргізілді және алынған гуминминералды сорбенттердің сорбциялық қасиеттері зерттелінді. Жыныстарды металл иондары мен гуминді сынамалармен белсендіру және модификация үрдістерінің әсерінің салыстырмалы зерттеулері жүргізілді. Жанас жыныстардың сілтілік белсендіру мен модификациялау үрдістерінің механизмдері болжалды. Жыныста гуминминералды сорбенттердің аз мөлшерінде жоғары сорбциялық қасиеттер көрсететіні анықталды. Алынған сорбенттер түсті металлургия мен химиялық өндірістерде ағынды суларды тазалауда, техногенді ластанған жерлерді тазартуда қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: жанас жыныстары, гуминді қышқылдар, гуминді қышқылдардың туындылары, гуминминералды сорбенттер, сорбция.