

УДК 662.74:552

А. Х. ЖАКИНА, А. С. УТЕГЕНОВА, З. Г. АККУЛОВА

СИНТЕЗ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА НИТРОГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Найдены оптимальные условия нитрования окисленных углей Шубаркольского месторождения. Изучены ионообменные, комплексообразующие и экстрагирующие свойства синтезированных нитрогуминовых кислот.

Наличие в молекулах гуминовых кислот ароматического каркаса, высокозамещенного функциональными группами, такими, как карбоксильные, гидроксильные, хиноидные, карбонильные и другие, обуславливает их способность вступать в реакции ионного обмена и возможность применения их в качестве сорбирующих веществ.

Для повышения эффективности гуминовых препаратов перспективной представляется их направленная модификация. Одним из таких методов является введение в состав гуминовых кислот (ГК) атомов азота, которые в отличие от атомов кислорода имеют более высокую поляризуемость и более склонны к образованию донорно-акцепторных связей с ионами металлов. Можно ожидать усиления сорбционных свойств ГК при введении в ее состав нитрогрупп.

В целях повышения выхода гуминовых кислот изучен процесс окисления бурых углей Майкубеньского месторождения азотной кислотой [1–3]. Показано, что при ее действии одновременно с окислительной деструкцией макромолекул угля происходит их нитрование. Выход образующихся нитрогуминовых кислот (НГК) составил 50–70%. Содержание нитрогрупп в них в зависимости от условий реакции достигало 8–15%.

В литературе отмечается, что нитрогуминовые кислоты отличаются высокими сорбционными и комплексообразующими свойствами [4, 5].

Целью настоящей работы явилось получение нитрогуминовых кислот из окисленных шубаркольских углей и исследование их комплексообразующих и экстрагирующих свойств.

Экспериментальная часть. Нитрование углей проводили смесью 64% азотной кислоты и 96% серной кислоты в соотношении 1:1 (г/г) в хорошо охлаждаемой термостойкой колбе, снабженной газоотводной трубкой. Соотношение Т:Ж составляло 1:5. Нитрующую смесь готовили отдельно в колбе с рубашкой для охлаждения путем прикапывания серной кислоты к азотной при интенсивном переме-

шивании и охлаждении.

Нитрующую смесь прибавляли к увлажненному углю небольшими порциями при интенсивном перемешивании и охлаждении (0 °С) для снижения острого взрывоопасного начала реакции, которое сопровождается выделением оксидов азота и сильным повышением температуры. Скорость прикапывания смеси контролировали в зависимости от температуры реакционной смеси. Процесс вели при температуре не выше 40–50 °С для подавления окислительных реакций, продолжительность опыта не превышала 3 ч. Выделяющиеся оксиды азота поглощали в растворе щелочи. Об окончании реакции свидетельствует снижение температуры реакционной массы после добавления всей нитрующей смеси. Осадок отделяли от фильтрата, промывали многократно водой и сушили. Выход нитроугля составил 78%. Нитрогуминовую кислоту получали из нитроугля щелочной обработкой и последующим высаживанием кислотой.

Сорбцию катионов металлов нитрогуминовых кислот проводили в статических условиях при соотношении катионит:раствор 1:100, комнатной температуре, концентрации исходного раствора соли 0,04 н и времени контакта 24 ч. Концентрацию ионов металла в равновесном растворе находили комплексонометрическим титрованием [6], используя для определения эквивалентной точки кондуктометрический метод.

Результаты и их обсуждение. Шубаркольские угли являются окисленными и содержат до 80% гуминовых кислот. Для введения в их состав нитрогрупп использовали различные методики: нитрованием азотной кислотой концентрацией от 5 до 64%, нитритом натрия и смесью азотной кислоты с серной кислотой. Под действием разбавленных растворов азотной кислоты (5–10%) или нитрита натрия протекают окислительно-гидролитические превращения угля и образуются водорастворимые кислоты с выходом 85–95%. 40–64%-ные растворы азотной кислоты обеспечивают выход нитропроизвод-

ных 60–67%. Метод нитрования угля с использованием нитрующей смеси [7, 8] наиболее эффективный, он повышает выход нитропроизводных до 80%. Серная кислота оказывает каталитическое влияние и уменьшает окислительное действие азотной кислоты.

Реакция нитрования углей является сильно экзотермической (~400 кДж/моль) и сопровождается интенсивным выделением бурых газов NO_2 и NO . Уже через 15 мин реакции достигалось предельное значение азота в нитропродукте. Температуру реакции поднимали постепенно от 0 до 40–50 °С.

Оптимальными условиями для получения нитрогуминовых кислот с выходом 78% из окисленных шубаркольских углей являются: температура 50 °С, продолжительность нагрева 3 ч, соотношение Т:Ж=1:5, концентрация азотной кислоты 64%, серной кислоты 98% и состав нитрующей смеси 1:1 (г/г).

Таблица 1. Характеристика исходного угля и его нитропроизводных

Образец	C ^r , %	H ^r , %	N ^r , %	S ^r , %	O ^r , %	Выход, %
1	2	3	4	5	6	7
Уголь	62,80	3,14	1,20	0,62	32,24	80*
Нитроуголь	60,34	2,75	3,24	0,40	33,27	78
НГК	59,89	2,80	3,55	0,35	33,41	70

Продолжение табл. 1

Образец	H/C	O/C	$\Sigma\text{COOH} + \text{OH}^r$, мг-экв/г	Содержание NO_3^- , %
1	8	9	10	11
Уголь	0,60	0,36	3,85	–
Нитроуголь	0,55	0,41	4,37	9,03
НГК	0,56	0,42	4,68	10,41

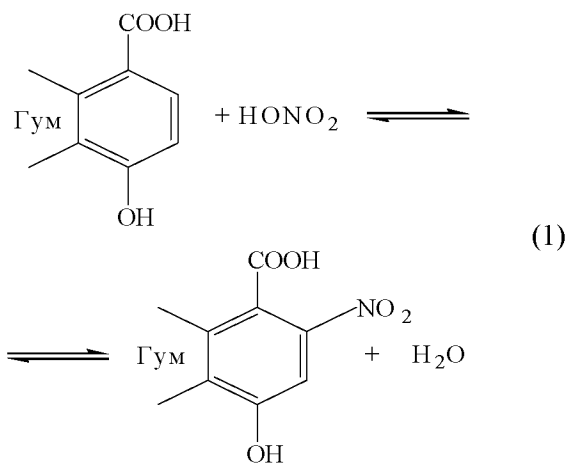
* Выход гуминовых кислот.

Элементный и функциональный составы исходных углей и продуктов нитрования представлены в табл. 1.

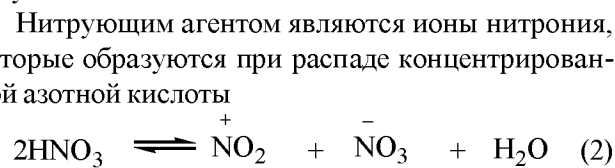
Как видно, внедрение нитрогрупп в состав углей сопровождается снижением углерода и водорода, повышением содержания азота, кислорода и кислотных групп. В сравнении с исходным углем атомное отношение H/C в нитроугле и НГК несколько снижается, что подтверждает внедрение нитрогрупп. Небольшие изменения этого отношения свидетельствуют также о сохранности ароматического каркаса макромолекул. Небольшое повышение атомного отношения O/C нитропродуктов связано с по-

явлением в составе нитропроизводных новых кислотных групп, обусловленных окислительным действием азотной кислоты. Содержание азота в нитропроизводных составляет 3,24–3,55%, что соответствует содержанию в их составе 9,0–10,4% нитрогрупп.

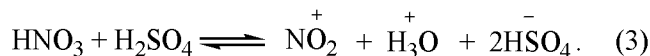
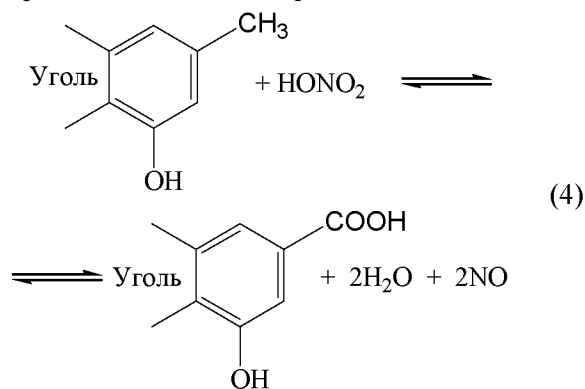
Нитрование углей происходит подобно ароматическим углеводородам [7, 8] по механизму электрофильного замещения по ароматическому ядру макромолекул угля и приводит к образованию нитрогуминовых кислот:



Нитрующим агентом являются ионы нитрония, которые образуются при распаде концентрированной азотной кислоты



либо при взаимодействии серной и азотной кислот



Протекающие побочные реакции окисления углей можно представить в виде

В табл. 2 приведены данные исследования ионообменных свойств нитрогуминовых кислот, полученных из различных углей.

Как видно, нитрогуминовые кислоты характери-

Таблица 2. Ионообменные свойства нитрогуминовых кислот

Месторождение	Образец	$\Sigma\text{COOH} + \text{OH}^-$	COE_{Na^+}	COE_{NH_2}	$\text{COE}_{\text{Cu}^{+2}}$
Шубаркольское каменноугольное длиннопламенное	Окисл. уголь	3,71	5,4	0,95	0,75
	ГК	4,37	6,7	1,05	1,60
	НГК	4,68	7,9	1,35	3,00
Майкубенское буроугольное	Окисл. уголь	—	5,1	0,21	0,42
	НГК	5,30	6,4	0,87	1,33
Кызылтальское буроугольное	Окисл. уголь	—	—	0,44	—
	НГК	5,20	6,3	0,81	1,06
Барлин. каменноуг.	НГК	5,00	5,3	0,75	1,34

зуются более высокими сорбционными свойствами, чем исходные уголь и гуминовые кислоты. Наиболее высокая катионообменная емкость у нитрогуминовой кислоты из шубаркольских углей. Нитропроизводные из других углей имеют несколько меньшие сорбционные емкости, но все же выше исходных углей. В щелочной области сорбционная емкость их по ионам металлов возрастает в 2,5–3,0 раза. Повышенная сорбция ионов металлов нитропроизводными в сравнении с немодифицированными аналогами обусловлена проявлением комплексобразующих свойств введенных атомов азота нитрогрупп. Синтезированные нитрогуминовые кислоты по полученным данным можно отнести к среднекислотным катионитам.

Показано также, что при $\text{pH} > 8$ нитропроизводные из шубаркольских углей могут быть использо-

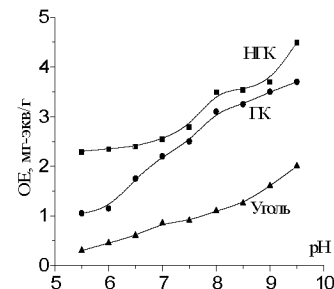
Таблица 3. Экстрагенты – осадители на основе нитрогуминовой кислоты

Раствор соли :	Гуминовая кислота		НГК	
	Экстракция, %	pH смеси	Экстракция, %	pH смеси
1:1	62,5	4,56	70,5	4,49
1:2	81,2	4,61	84,0	4,59
1:3	87,5	4,64	90,0	4,66
1:4	89,3	4,84	94,1	4,67

ваны в качестве экстрагентов–осадителей ионов металлов из водных растворов их солей (табл. 3). Степень извлечения ионов меди достигает 81–94 % в зависимости от объемного соотношения растворов соли металла и экстрагента.

На рисунке представлены зависимости обменной

Зависимости обменной емкости НГК, ГК и окисленного угля от pH



емкости (ОЕ) нитрогуминовой кислоты по хлористому натрию от pH в сравнении с исходными гуминовой кислотой и углем.

Как видно, с повышением pH возрастает катионообменная способность гуминовых соединений, что определяет сферу применения их щелочной области. Значения обменной емкости НГК выше в сравнении с исходными углем и гуминовой кислотой, особенно при pH 5–7, что обусловлено проявлением их комплексобразующей способности по атомам азота и позволяет использовать их в слабокислой, нейтральной и щелочной средах.

Таким образом, найдены условия нитрования окисленных углей Шубаркольского месторождения. Изучены ионообменные и комплексобразующие свойства нитропроизводных различных углей Центрального Казахстана. Показана возможность использования их в качестве нетоксичных доступных катионитных сорбентов и экстрагентов-осадителей при очистке сточных вод гидрометаллургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Л.А., Молдыбаев А.Б. // Химия тверд. топлив. 1979. №1. С. 38.
2. Кричевский Л.А., Молдыбаев А.Б. // Химия тверд. топлив. 1981. №2. С. 121.
3. Молдыбаев А.Б. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 27.
4. Заявка ФРГ № 2363606 // Изобрет. за рубежом. 1976. №21.
5. Заявка Японии №52-19554 // Коге гидзюцу инте. Изобр. за руб. 1977. №2.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 359 с.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1969. 670 с.
8. Горелик М.В., Эффос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.

Резюме

Тотыққан Шұбаркөл көмірлерін нитрлеудің оңтайлы жағдайы табылды. Синтезделген нитрогумин қышқылдарының ион алмастырғыш, комплекс түзушілік және экстракциялау қасиеттері зерттеліп, олардың қолдану жолдары берілді.

Институт органического синтеза и углехимии РК,

К. Ж. СИМБИНОВА, С. Р. ДЮСЕКЕНОВА, К. У. АСКАРОВА, Р. Д. СИМБИНОВ

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ Mn–O–C

Рассмотрены особенности химизма восстановительных процессов в системе Me–O–C.

В работах [1–6] показаны возможности полного термодинамического анализа ПТА и термодинамически-диаграммного метода для анализа металлургических процессов в тройных системах типа Me–O–C.

Ранее [7] было установлено, что система Mn–O–C в температурном интервале 1673–1973 К делится на 5 областей устойчивого образования фаз (см. рисунок).

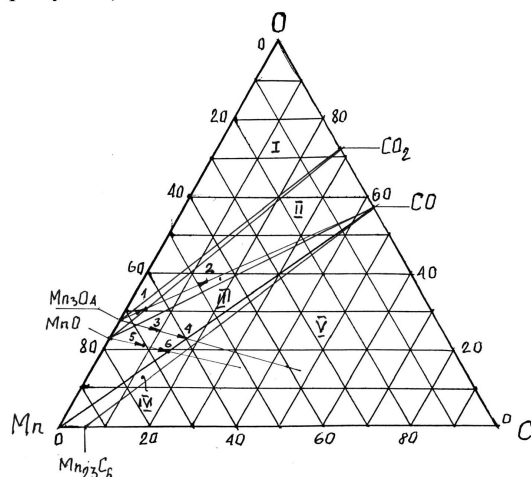


Диаграмма фазового равновесия системы Mn–O–C при температуре $T = 1673\text{--}1973\text{ К}$

Область	Каноды	Устойчивая фаза
1	Треуг. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--O--CO}_2$	к Mn_3O_4 , к MnO
2	Треуг. $\text{MnO--CO}_2\text{--CO}$	к MnO
3	Треуг. MnO--CO--Mn	к MnO , к Mn
4	Треуг. $\text{Mn--CO--Mn}_{23}\text{C}_6$	к Mn , к Mn_{23}C_6
5	Треуг. $\text{Mn}_{23}\text{C}_6\text{--CO--C}$	к Mn_{23}C_6 , к C

Области 3 и 4 переменного фазового состава названы областью металлизации и карбидообразования. На диаграмме Mn–O–C отсутствует область кMn, но ее образование как единственной конденсированной фазы возможно на границе областей 3 и 4, т. е. по каноду Mn–CO. Поэтому химизм взаимодействия оксидов марганца с различными восстановителями представляет большой интерес.

Анализ проводился для составов, приведенных в таблице.

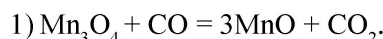
Рассмотрим процессы газового восстановления по линии, соединяющей фазы к $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}$, для

Составы рабочих тел

Номер состава	Содержание компонентов, %			Отношение	
	Mn	O	C	O/C	C/Mn
1	64,2	31,3	1,67	6,7	0,07
2	18,39	37,54	14,07	2,668	0,29
3	65,22	25,3	9,48	2,668	0,145
4	59,57	23,0	17,38	1,33	0,29
5	71,43	20,78	7,79	2,668	0,11
6	66,26	19,28	14,46	1,33	0,22

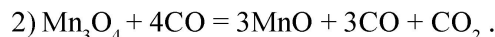
состава в т. 1, с характеристиками $\text{O/C} = 67$; $\text{C/Mn} = 0,07$:

1373–1473 К



Увеличим расход восстановителя и переместимся в т. 2 при $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Mn} = 0,29$.

1373–1473 К

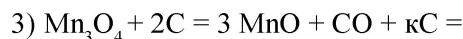


Анализ результатов ПТА реакций 1) и 2) показывает, что восстановление Mn_3O_4 протекает только до фазы MnO и оба состава находятся в области устойчивого образования этой фазы.

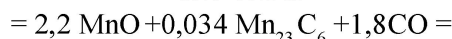
Изменим направление процесса и запишем результаты ПТА для составов в т. 3 и 4 в направлении $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{C}$.

При $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Mn} = 0,145$

1473К–1573 К



1673–1873 К

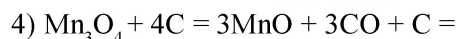


1973 К

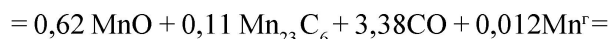


При $\text{O/C} = 1,33$ и $\text{C/Mn} = 0,29$

1373–1573 К



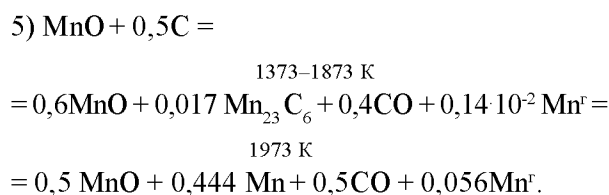
1673–1873 К



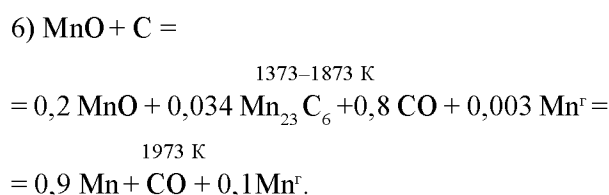
1973 К



Анализ реакций 3) и 4) показывает, что для полного восстановления оксида марганца необходимо, чтобы состав рабочего тела попал на линию Mn–CO. По реакции 4) при 1973 К степень восстановления марганца составила 100%. Однако при этом до 15% внесенного марганца перешло в газовую фазу. По реакциям 1)–4) также видно, что первоначальной фазой восстановления Mn_3O_4 является монооксид марганца – MnO, поэтому рассмотрим процесс восстановления MnO в направлении MnO–C для составов в т. 5 и 6 при O/C = 2,66 и C/Mn = 0,11.

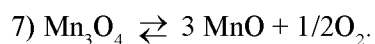


При O/C = 1,33 и C/Mn = 0,22



Как видно из этих реакций, металлический марганец как самостоятельная фаза образуется только для составов, располагающихся на линии Mn–CO. Процесс восстановления в системе Mn–O–C не зависит от вида восстановителя – CO или твердого углерода и складывается из нескольких стадий.

На первой стадии Mn_3O_4 восстанавливается до MnO как в результате взаимодействия с CO, так и в результате диссоциации по схеме



На второй стадии восстановление протекает за счет конденсированного углерода с образованием карбида марганца $Mn_{23}C_6$ и газа CO.

На третьей стадии происходит окончательное восстановление оксида марганца за счет углерода карбида марганца с образованием металлического марганца. Следует отметить, что первая и вторая стадии восстановительного процесса осуществля-

ются при температуре 1373–1873 К и поэтому являются твердофазным процессом, а третью стадию, протекающую при 1973 К, можно считать жидкофазной.

Как твердофазные, так и жидкофазные процессы требуют создания тесного контакта между реагирующими фазами.

Организовать твердофазный процесс в реальных условиях ферросплавной печи практически невозможно. Поэтому в целях интенсификации производства процессы, протекающие в твердой фазе, необходимо отделить от процессов, протекающих в жидкой фазе, и организовать их в различных агрегатах.

Следует отметить, что использовать процесс агломерации как предварительную стадию подготовки сырья к металлургическому переделу с позиции химизма взаимодействия исходных фаз и термодинамики процессов при производстве ферросплавов, протекающих с образованием промежуточной карбидной фазы, по нашему мнению, нежелательно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сияргев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 203 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Марицук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости, приведенные энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
4. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 256 с.
5. Симбинов Р.Д., Мальшев В.П. Термодинамическое, стехиометрическое и эксергетическое моделирование фазовых равновесий. Алматы: Ылым, 1990. 100 с.
6. Симбинов Р.Д., Нурманова Ш.Г. Термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов в системе Cr–O–C // Вестник МОН РК, НАН РК. 2003. № 2. С. 37-40.
7. Симбинов Р.Д. Термодинамическое моделирование углетермических процессов в системе Mn–O–C // Вестник МОН РК, НАН РК. Алматы, 2003. № 4. С. 41-46.

Поступила 10.12.5г.