

*Ө.Ж.ЖҮСІПБЕКОВ, Г.О.НҮРҒАЛИЕВА,
З.К.БАЯХМЕТОВА, А.Қ.ШАКИРОВА*

«НАТРИЙ ГУМАТЫ – ҚЫШҚЫЛ» ЖҮЙЕСІНДЕГІ ӘРЕКЕТТЕСУ ҮРДІСІНІҢ ЗАНДЫЛЫҚТАРЫ

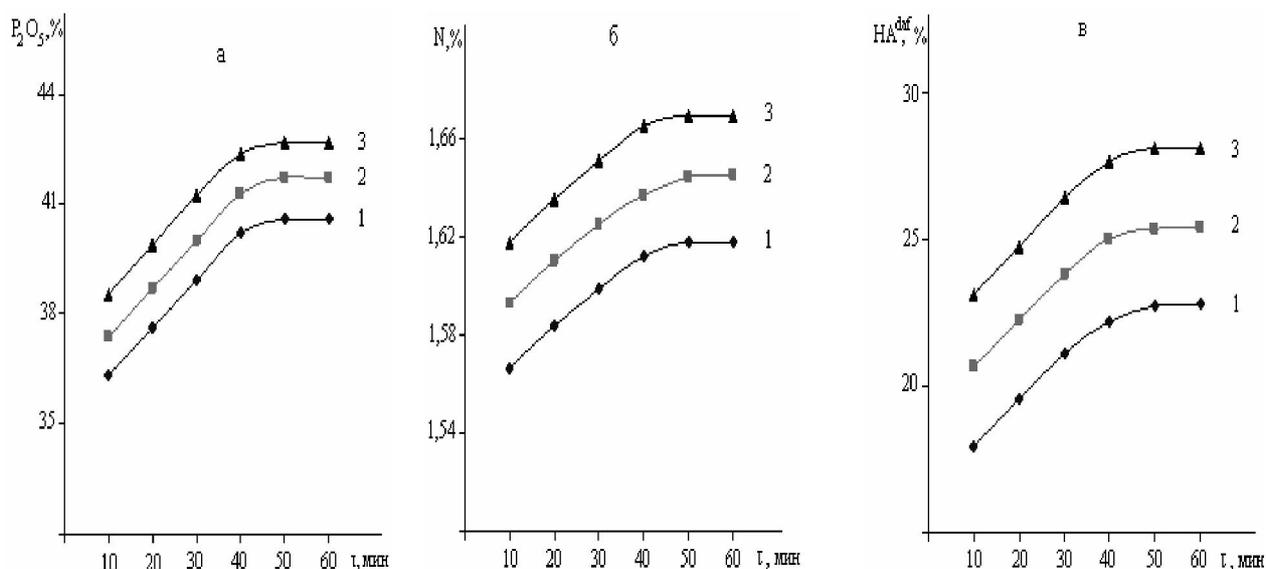
(ҚР ҰҒА академигі Қ.Ж. Пірәлиевтен ұсынылған)

Натрий гуматының минералды қышқылдармен әрекеттесу үрдісі, олардың химиялық және физика-химиялық заңдылықтары мен технологиялық негіздері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде алынған гуматты композицияның құрамы мен қасиеттері анықталды.

Тәуелсіз Қазақстанның дамуы және алдыңғы қатарлы мемлекеттердің қатарына кіруі үшін шикізатқа бағытталған экономикадан инновациялық ғылыми зерттеулер мен жоғары технологияларға көшу қажет, яғни өндірістің әртүрлі салаларына ғылымның жетістіктерін енгізген кезде ғана дүниежүзілік стандарттарға сәйкес, бәсекеге қабілетті өнімдер шығаруға болады. Осындай жаңа өнімдердің бірі – гуматты композиция.

Оның құрамында қасиеттері мен құрылысы ерекше биологиялық белсенді гуминді қосылыстар болғандықтан, бұл композицияны әртүрлі мақсаттарға пайдалануға болады.

Қазіргі уақыттағы өзекті мәселелердің бірі – ағынды және табиғи суларды, топырақты және басқа да нысандарды ауыр және түсті металдар, улы органикалық қосылыстар, мұнай және т.б. өнімдерден тазарту. Осы заттар қоршаған ортаға



а – P₂O₅ мөлшері, б – азот мөлшері, в – гуминді қосылыстар мөлшері

1-сурет. Әртүрлі температурада уақытқа байланысты P₂O₅, азот және гуминді қосылыстар мөлшерінің өзгеруі (К:С=1:4): 1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 – 60°C

да залал келтіріп жатқандықтан, күн тәртібінен түспей тұрған экологиялық маңызды мәселеге айналды. Аталған нысандарды әртүрлі қоспалардан тазарту үшін экстракция, сорбция, тұндыру және басқа әдістер қолданылады [1, 2]. Дегенмен аталған әдістерде көбінесе қымбат бейорганикалық және органикалық реагенттер пайдаланылады, энергия шығынын қажет етеді, тазарту үрдісі көп сатылы және ұзақ уақыт жұмсалады, ал тазарту дәрежесі төмен, яғни бұл әдістер тиімсіз. Сондықтан тиімділігі жоғары, энергетикалық және материалдық шығынды талап етпейтін әдістер қажет. Ал гуматты композицияның қасиеттері әртүрлі және құрамында функционалды топтар болғандықтан, бұл өнімдерді осы жоғарыда көрсетілген мәселелерді шешу үшін пайдалануға болады.

Тәжірибені жүргізу барысында Ойқарағай кенорнының қоңыр көмірінен алынған натрий гуматының минералды қышқылдармен әрекеттесу үрдісінің физика-химиялық заңдылықтары мен ерекшеліктері зерттелді. Натрий гуматының құрамы (мас. %): гуминді қосылыстардың мөлшері (HA^{daf}) – 82,0; W – 10,0; А – 8,0; С – 32,38; Н – 2,97; О – 30,60; N – 1,28; битумдар – 0,60. Қышқылды реагенттер ретінде Н₃РO₄ (P₂O₅ бойынша 20%), 30% HNO₃ мен осы қышқылдардың қоспасы пайдаланылды. Әрекеттесу үрдісіне бастапқы компоненттер қатынасының (К:С=1:2+4), үрдістің жүргізілу уақыты (10-60 мин) мен тем-

ператураның (20-60°C) әсері зерттелді. Қойыртпаның қалған қышқылдығы 5% аммиактың сулы ерітіндісімен рН 3,5-4,0 дейін бейтарапталды. Одан кейін алынған қойыртпа 75-80°C температурада салмағы бірқалыпты болғанға дейін кептірілді. Алынған гуматты композицияның құрамындағы P₂O₅-тің барлық түрлері, жалпы азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшерлері анықталды.

Алынған нәтижелер (1-сурет) температураны 20°C-тан 60°C-қа дейін жоғарылатқанда P₂O₅-тің, азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшерінің артатындығын көрсетті. Бұл суспензияның тұтқырлығының төмендеуіне және бастапқы компоненттердің әрекеттесу жылдамдығының артуына байланысты. 1-суреттегі нәтижелер натрий гуматы Н₃РO₄ әрекеттескен кезде алынған, ал HNO₃ мен қышқылдардың қоспасы үшін де осындай заңдылықтар анықталды. Алайда қышқылдың әсерінен натрий гуматының органикалық бөлігінде жүретін тотығу үрдісінің, гумат азот қышқылымен әрекеттескен кезде тереңдеуіне байланысты, гуминді қосылыстардың мөлшері жоғары болады.

1-суретте көрсетілгендей, уақытты 10 минуттан 60 минутқа дейін өзгерткенде гуминді қосылыстардың, азоттың және P₂O₅-тің мөлшерінің артатындығы анықталды. Мәселен, К:С=1:4 болғанда 60°C-та (1-сурет, 3-қисық) 10 минутта P₂O₅ мөлшері 36,57% (1-а сурет), азоттың – 1,61%

1-кесте. Гуминді қосылыстар шығымы, жалпы P_2O_5 пен азот мөлшерінің Қ:С қатынасына байланысты өзгеруі ($T = 60^\circ C$, $\tau = 60$ мин)

Қышқылды реагенттер	Қ:С қатынасы		
	1:2	1:3	1:4
Гуминді заттар шығымы, мас. %			
H_3PO_4	31,41	30,22	28,14
HNO_3	42,21	36,48	34,11
$H_3PO_4 + HNO_3$	33,16	31,73	30,23
P_2O_5 мөлшері, мас. %			
H_3PO_4	39,67	41,40	42,81
HNO_3	-	-	-
$H_3PO_4 + HNO_3$	36,05	37,06	38,51
Азоттың мөлшері, мас. %			
H_3PO_4	1,26	1,53	1,67
HNO_3	6,46	6,48	6,49
$H_3PO_4 + HNO_3$	4,02	4,54	4,73

2-кесте. Алынған өнімнің элементтік сипаттамасы

Қышқыл	Салмақтық, %				Атомдық, %				Атомдық қатынас	
	С	Н	N	O	С	Н	N	O	H/C	O/C
H_3PO_4	24,32	3,63	1,60	17,47	29,60	52,91	1,60	15,89	1,79	0,54
HNO_3	20,82	4,21	6,23	20,63	22,62	54,74	5,85	16,77	2,41	0,74
$H_3PO_4 + HNO_3$	22,45	4,01	5,11	20,72	24,80	53,18	4,90	17,11	2,14	0,68

(1-б сурет) және гуминді қосылыстардың – 23,17% (1-в сурет) болса, ал 60 минутта сәйкесінше – 42,81%, 1,67% және 28,14% жоғарылайды.

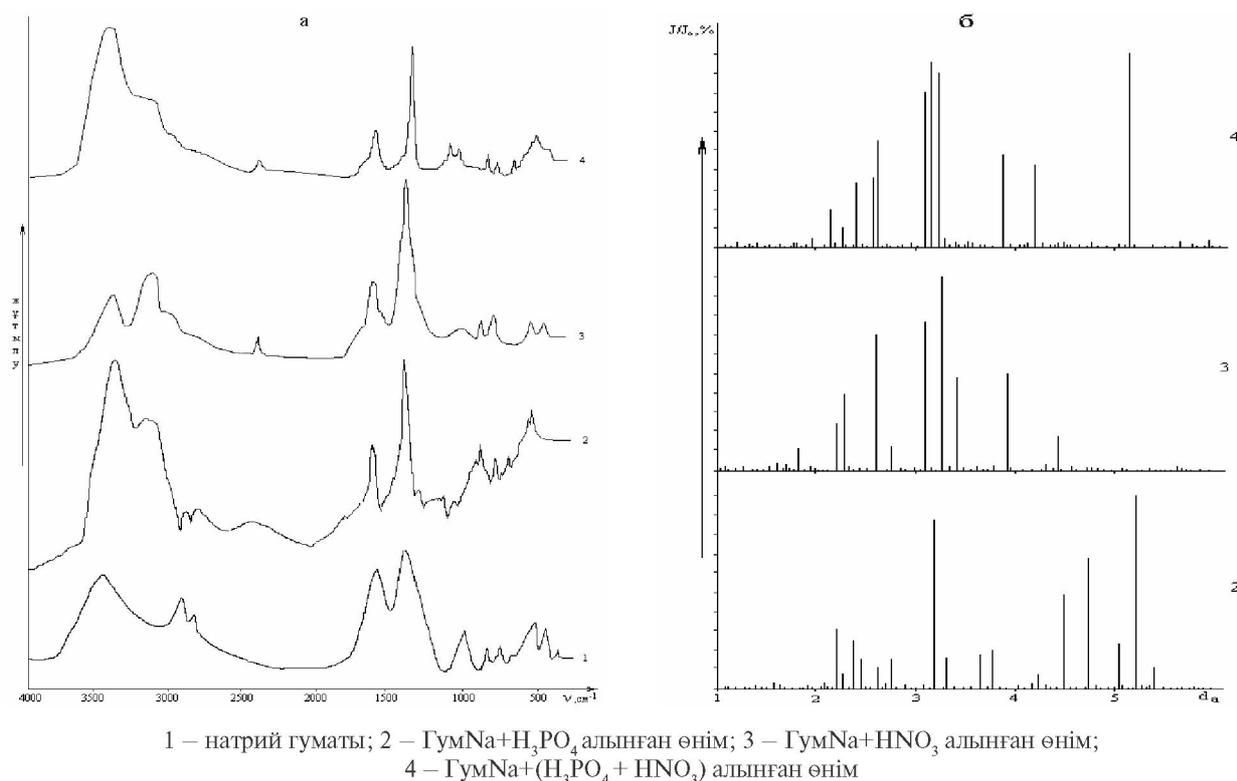
Әрекеттестіру кезінде Қ:С қатынасының мөлшерін арттырған сайын P_2O_5 және азоттың мөлшерлері артады (1-кесте). Ал гуминді қосылыстар мөлшері аздап кемиді. Бұл суспензияның сұйылуына және диффузия жағдайының жақсаруына байланысты. Сондай-ақ жүйеде түзілген суда ерігіш аммоний гуматы және натрий дигидрофосфаты ретроградация үрдісіне кедергі жасайтындығы анықталды.

Алынған гуматты композицияның элементтік сипаттамасы (2-кесте) қышқылдардың әсерінен өнімнің органикалық бөлігінде гидролиз және тотығу үрдістерінің жүретіндігін көрсетті. О/С атомдық қатынасының 0,54-тен 0,74-ке дейін өзгеруі тотығу үрдісінің келесі қатар бойынша артатындығын көрсетеді: $HNO_3 > (H_3PO_4 + HNO_3) > H_3PO_4$. Осының нәтижесінде натрий гуматы азот қышқылы және фосфор-азот қышқылдарының қоспасымен әрекеттескен кезде түзілген қосылыстардың молекуласында алифаттық құрылысты қосылыстардың (Н/С=1,35-2,41), ал фосфор қышқылының әсерінен циклопарафиндік құрылымды қосылыстардың (Н/С=1,19-1,79) мөлшерінің артатындығы айқындалды.

Натрий гуматының қышқылдармен әрекеттесу үрдісі кезінде алынған гуматты композицияның ИҚ-спектрін (2а-сурет) әдебиеттік нәтижелермен [3, 4] және бастапқы компоненттердің спектрлерімен салыстыру өнімнің құрамының өзгешелігін көрсетеді. Алынған өнімдердің ИҚ-спектрінен (2-а сурет) аммоний гуматын сипаттайтын жолақтар анықталды, бұл 3420-3390 cm^{-1} аймағындағы ОН-топтарының валенттік ауытқуларының, 1640-1630 cm^{-1} және 1400 cm^{-1} – карбоксил топтарының күшті жұтылу жолақтары, 1300 cm^{-1} және 1130 cm^{-1} аймағынан спирттік ОН-топтардың деформациялық ауытқуларының қарқындылығы орташа жолақтары табылды. Ал 1070-1060, 940-930 және 870 cm^{-1} аймағындағы ауытқулар $H_2PO_4^-$ – иондарының, 530-500 cm^{-1} аймағындағы әлсіз жолақтар HPO_4^{2-} – ионының, 830-810 cm^{-1} аймағындағы дублет NO_3^- – иондарының, 3130 cm^{-1} аймағындағы жұтылу NH_4^+ – иондарының ауытқуына сәйкес келеді.

Рентгенфазалық талдау (2-б сурет) нәтижелері де ИҚ-спектр бойынша алынған мәліметтерді дәлелдейді, бірақ рентгенаморфты аммоний гуматының түзілуі дифракциялық максимумдардың қарқындылығын әлсірететіндігі анықталды.

Натрий гуматының фосфор және азот қышқылдары қоспасымен әрекеттесуі нәтижесінде



2-сурет. Алынған өнімдердің ИК-спектрі және рентгенограммасы

алынған өнімнің термиялық талдауы (3-сурет) 125°C температурадағы эндоэффект адсорбцияланған және коллоидты ылғалдың булануына сәйкес екендігін көрсетеді. Ал 218-325°C аралығында (218, 280, 296 және 325°C) эндоэффекттер температураның әсерінен аммоний гуматындағы шеткі алифаттық тізбектердің біртіндеп бұзылуына және әртүрлі қышқылды топтардың бөлінуіне байланысты. Сонымен бірге 407, 470, 490°C температурадағы әлсіз эндоэффекттер қышқылды топтардың (фенолды, карбоксилді топтар және т.б.) біраз бөлігі одан да жоғары температурада бөлінетіндігін дәлелдейді. Сондай-ақ жоғары температуралар аймағында (400-600°C) циклді топтардың бұзылуы мүмкін [5, 6].

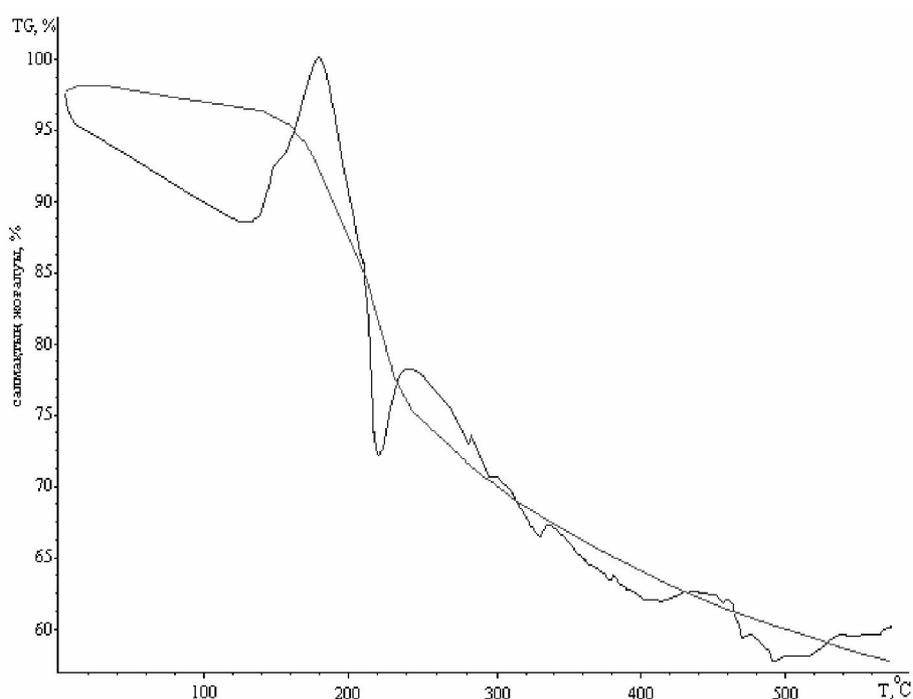
«ГумNa – (H₃PO₄+HNO₃)» жүйесіндегі фосфор қышқылының бір бөлігі азот қышқылының бір бөлігіне ауыстырылуына байланысты 192-250°C температурадағы экзотермиялық шындының көрсеткіші «ГумNa – H₃PO₄» жүйесімен салыстырғанда жоғары болатындығы айқындалды. Бұл азот қышқылының қатысында гуминді қосылыстың перифериялық алифаттық бөлігінің тотығу үрдісінің күшеюіне және түзілген төменмолекулалы қосылыстардың бөлінуіне байланысты. Қышқылдар қоспасын қолдану кезінде алынған

үлгінің салмағының жоғалу мөлшері 27% шама-сында болады.

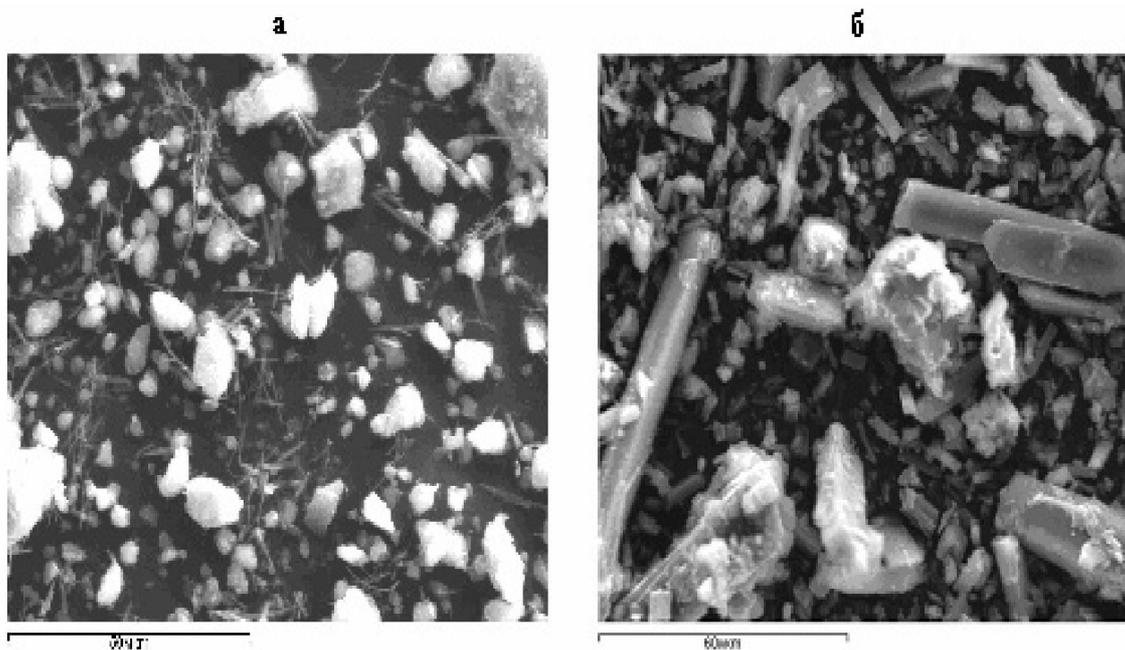
Гуматты композицияның электронды-микроскоптық суретін (4-б сурет) натрий гуматының микрофотографиясымен (4-а сурет) салыстырғанда біршама өзгерістер бар екені байқалды [7]. Мәселен, натрий гуматының микрофотосында (4-а сурет) микробөлшектің дән және таяқша сияқты түрлері кездеседі. Дәндердің түрлері дөңгелек және сопақ тәрізді, арасында көмескі кескінделген қырлары бар дәндер де кездеседі. Ұсақ дәннің мөлшері 0,5 – 0,6 мкм-ден аспайды, ал таяқшалар түзу, әрі иілген. Ал өнім – гуматты композиция (4-б сурет) әртүрлі микрокристалдардан жинақталған агрегат тәрізді, микрокристалдардың мөлшері 0,23 мкм (230 нм) төмен. Бұл үлгіде агрегаттан басқа, ұзындығы еніне 4:1-ден 7:1-ге дейінгі қатынаста болатын сопақша кристалдардың (натрийдің дигидрофосфаты мен нитратына тән) барлығы анықталды.

Сонымен химиялық және физика-химиялық талдау әдістерінің нәтижелері негізінде натрий гуматының қышқылдармен әрекеттесу үрдісі төмендегідей теңдеулер бойынша жүретіндігі анықталды:



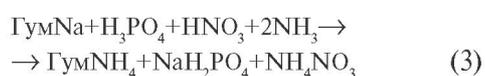
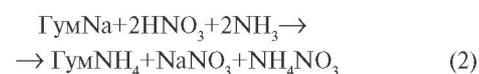


3-сурет. Натрий гуматының қышқылдар қоспасымен әрекеттесу кезінде алынған өнімнің термограммасы



а – натрий гуматы; б – гуматты композиция

4-сурет. Үлгілердің электронды-микроскоптық суреттері



Жүргізілген зерттеу нәтижесінде «натрий гуматы – қышқыл» гетерогенді жүйесіндегі әрекеттесу кезінде суда жақсы еритін аммоний гуматы, натрий дигидрофосфаты, сондай-ақ натрий және аммоний нитраттарының түзілетіндігі айқындалды.

3-кесте. Натрий гуматының қышқылдармен әрекеттесу үрдісінің оңтайлы жағдайлары

Қышқылды реагенттер	Үрдіске әсер ететін факторлар		
	К:С қатынасы	температура, °С	уақыт, мин
H ₃ PO ₄	1:4	60	40
HNO ₃	1:3	40	30
H ₃ PO ₄ + HNO ₃	1:4	40	40

4-кесте. Гуматты композицияның сипаттамасы

Үлгі	P ₂ O ₅ мөлшері, мас. %	N, мас. %	HA ^{daf} , мас. %
ГК – 1	42,54	1,68	27,05
ГК – 2	-	6,35	34,42
ГК – 3	37,82	4,46	27,98

Алынған эксперименттік мәліметтердің негізінде натрий гуматының фосфор, азот қышқылдары және осы қышқылдардың қоспасымен әрекеттесу үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды (3-кесте).

Ал оңтайлы жағдайда, яғни натрий гуматы фосфор қышқылымен әрекеттескен кезде алынған гуматты композицияның – ГК-1, азот қышқылымен – ГК-2, осы қышқылдар қоспасымен – ГК-3 сипаттамалары 4-кестеде келтірілген.

Эксперимент нәтижелері мен алынған мәліметтер «натрий гуматы – қышқыл» жүйесіндегі әрекеттесу кезінде алынатын өнімдердің құрамы, құрылымы және қасиеттері қолданылған қышқылды реагенттердің табиғаты мен мөлшеріне, сондай-ақ натрий гуматының мөлшеріне байланысты екенін көрсетті. Жүргізілген зерттеулер негізінде гуматты композицияны алудың принципіалды технологиялық үлгісі ұсынылды (5-сурет). Бұл үлгі араластыру, бейтараптау және кептіру сатыларынан тұрады. Яғни, натрий гуматы фосфор қышқылы (К:С=1:4) немесе азот қышқылы (К:С=1:3) немесе осы қышқылдардың қоспасымен (К:С=1:4) 40-60°С температурада 30-40 мин әрекеттескеннен кейін рН 3,0-4,0 дейін аммиактың сулы ерітіндісімен бейтарапталды. Одан кейін алынған қойыртпа 75-80°С температурада салмағы бірқалыпты болғанға дейін кептірілді.

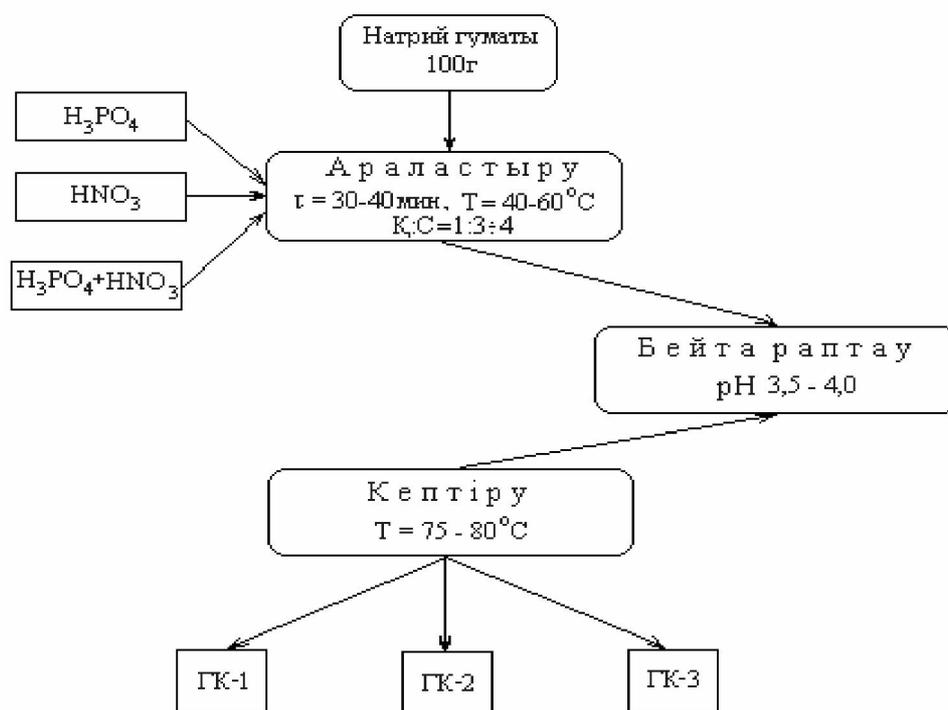
Ұсынылған үлгінің негізінде гуматты композицияны алу үрдісінің технологиялық негізі жасалды (6-сурет).

4 насоспен 7 дозатор арқылы 5 және 6 ыдыстардан алдын ала қыздырылған H₃PO₄ немесе HNO₃ немесе осы қышқылдардың қоспасы (К:С=1:3+4) 1 реакторға жіберіледі. Реактор тот баспайтын болаттан жасалған, оның ішінде шағылдырғыш

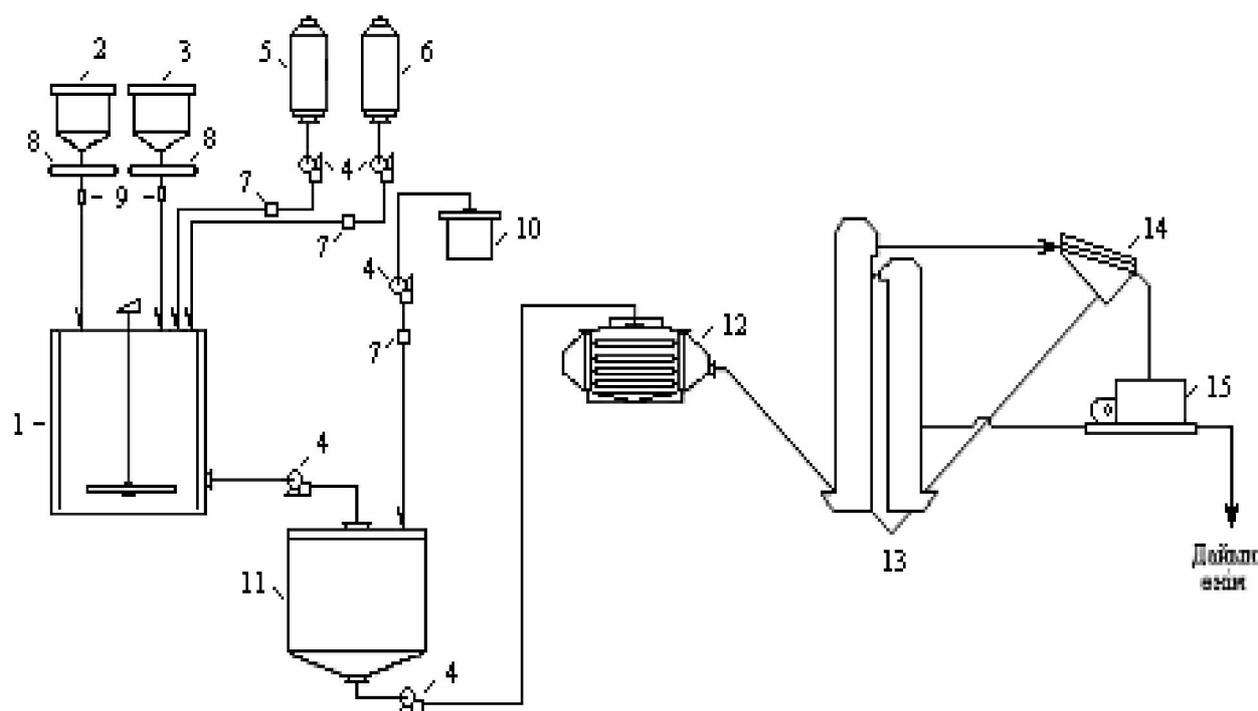
қалқалар орнатылған, олар ұсақ өлшенділерді қарқынды түрде араластыру үшін қойылған. Қалқалар ыдыс қабырғаларына көлденең бекітілген жалпақ пластиналардан тұрады. Қалқаның ені құрылғының 1/12 диаметріне тең. Шағылдырғыш қалқаның көмегімен қондырғы жылдам айналады. Содан кейін реакторға 3 бункерден 8 ленталы дозатор арқылы натрий гуматы беріліп, қойыртпа 40 немесе 60°С температурада 30 немесе 40 мин араластырылады. Алынған қойыртпа 4 насоспен 11 аммонизациялау реакторына жіберіледі, онда 10 ыдыстан аммиак беріліп бейтарапталынады. Содан соң қойыртпа 12 кептіргіш агрегатта 75-80°С-та кептіріледі, кептірілген гуматты композиция 13 элеватор арқылы 14 елекке түседі де, 15 балталы уатқышта ұнтақталып, алынған дайын өнім қоймаға жіберіледі.

Ұсынылып отырған технологиялық үлгі бойынша Ә.Б.Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтында ірі зертханалық қондырғы жасалып, гуматты композицияны алу үрдісі сынақтан өтті. Бұл технология «Химпром-2030» ЖШС-де (Тараз қ.) өндірістік-тәжірибелік жағдайында сынақтан өткізіліп, дайын өнімдердің тәжірибелік партиясы алынды. Гуматты композицияның зиянсыз екендігі жайлы Республикалық санэпидстанцияның қорытындысы алынды (№41-02-34-257, 08.07.2008 ж.). Алынған өнімдер гигроскопиялы емес, бірікпейді, иіссіз, ашық-қоңыр түсті ұнтақ.

Сонымен жүргізілген зерттеулер негізінде гуматты композицияны алудың технологиясы ұсынылды. Бұл технология зертханалық және өндірістік-тәжірибелік жағдайда сынақтан өтті. Ұсынылып отырған технология – икемді, әрі қалдықсыз технология. Өйткені сапасы әртүрлі минералды және көмірсутекті шикізат пен қым-



5-сурет. Гуматты композицияны алудың принципиалды технологиялық үлгісі



- 1 – реактор; 2 – фосфоритке арналған бункер; 3 – гуматқа арналған бункер; 4 – насос;
 5 – фосфор қышқылына арналған ыдыс; 6 – азот қышқылына арналған ыдыс; 7 – дозатор;
 8 – ленталы дозатор; 9 – шнекті жабдық; 10 – аммиакқа арналған ыдыс; 11 – аммонизация реакторы;
 12 – кептіргіш агрегат; 13 – элеваторлар; 14 – елек; 15 – уатқыш

6-сурет. Гуматты композицияны алудың технологиялық үлгісі

бат, әрі тапшы емес реагенттерді қолдануға, бастапқы компоненттердің қатынасын реттеуге мүмкіндік береді, құрамы әртүрлі және қасиеттерін болжауға, реттеуге болатын өнімдер алынады. Гуматты композицияны алудың технологиясын жүзеге асыру үшін арнайы жағдай (жоғары температура, қысым, қымбат, әрі зиянды заттар т.б.) мен қымбат қондырғылар қажет емес.

Гуматты композиция «Қайнар-АКБ» ЖШС-нің (Талдықорған қ.) өндірістік-тәжірибелік жағдайында аккумуляторлық күкірт қышқылын тазарту үшін сынақтан өтті. Гуматты композицияны қолдану арқылы H_2SO_4 78,54% темірден және 99,94% қорғасыннан тазартылатындығы, ал тез тотықсызданатын заттардың мөлшері 5-7 есеге кемітіңдігі анықталды, композицияны сумен жуу арқылы регенерациядан кейін бірнеше рет пайдалануға болатындығы айқындалды.

ӘДЕБИЕТ

1. Балакин С.М., Рычков В.Н., Худяков И.Ф. Сорбционная очистка сернокислых растворов от железа // Цветная металлургия. 1988. № 2. С. 48-54.
2. Фомин В.В., Каблуков В.И., Мерзоев А.М. Пат. 2313388 Россия. Способ получения сорбента для очистки технологических сточных вод от ионов хрома и цинка. Оpubл. 27.12.2007. Бюл. № 16. 2 с.
3. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: МГУ. 1969.157 с.

4. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

5. Кундель Х.А., Иоонас Р.Э., Ефимов В.М., Биттер Л.А. Дериwатографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия твердого топлива. 1981. № 1. С. 65-71.

6. Сапунов В.А., Кучеренко В.А., Братчун В.И. Термическая деструкция ископаемых углей в присутствии гидроксида калия // Химия твердого топлива. 1986. № 6. С. 51-54.

7. Глебов Г.И. Определение размеров и формы частиц гуминовых кислот с помощью электронной микроскопии // Почвоведение. 1972. №7. С. 115-117.

Резюме

В данной статье исследованы физико-химические и технологические основы процессов взаимодействия гумата натрия с минеральными кислотами. В результате исследований определены свойства и состав полученных гуматных композиций.

Summary

In given article explored physico-chemical and technological bases of the interaction of the processes humic sodium with mineral acid. As a result of studies are determined structure and properties of the established samples of humic compositions are determined.

Ә.Б.Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты
Алматы қ.

25.01.2010 ж. түсті