ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ АПАРТАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мансурханова Гульсанам
магистрант
кафедры Химическая технология неорганических веществ ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kenjayev.kmirjalol@mail.ru

Факеров Гурезхон Муродович
соискатель
кафедры Химическая технология неорганических веществ ТХТИ
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Шарипова Хабиба Тешаевна
канд. техн. наук, доцент
кафедры Химическая технология неорганических веществ ТХТИ
Республика Узбекистан, г. Ташкент

STUDY OF THE PROCESS OF COAL OXIDATION OF THE APARTAK DEPOSIT

Gulsanam Mansurkhanova
Undergraduate
Department "Chemical technology of inorganic substances" TCTI,
Republic of Republic of Uzbekistan, Tashkent

Gurezkhon Fakerov
Trainee researcher
Department of "Chemical technology of inorganic substances"TCTI
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khabiba Sharipova
Cand. tech. Sciences, Associate Professor
Department of "Chemical technology of inorganic substances"TCTI
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изложены результаты исследования физико-химических свойств гуминовых веществ и углей Апараткского месторождения. Анализ полученных результатов позволяет определить оптимальные условия окисления углей Апартакского месторождения азотной кислотой.

Предлагаемые результаты могут быть использованы для отбора сырья для производства органоминеральных удобрений из местного сырья.

ABSTRACT

The article presents the results of a study of the physicochemical properties of humic substances and coals of the Aparatkskoe deposit. The analysis of the obtained results allows us to determine the optimal conditions for the oxidation of coals from the Apartak deposit with nitric acid.

Ybv z[ibvbThe proposed results can be used to select raw materials for the production of organomineral fertilizers from local raw materials.

Ключевые слова: уголь, гуминовая кислота, окисление, спектральный анализ, микроэлементы, Апартак, ОМУ, элементный анализ, исследование, микроэлементы.

Keywords: coal, humic acid, oxidation, spectral analysis, microelements, Apartak, WMD, elemental analysis, research, microelements.

Библиографическое описание: Мансурханова Г., Факеров Г.М., Шарипова Х.Т. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ АПАРТАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2022. 6(99). URL: *https://7universum.com/ru/tech/archive/item/13844*

Введение. Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования энергетических ресурсов. На данном этапе бурый уголь может выступать не только как низкокачественное энергетическое сырье, но и как богатый источник ценных продуктов углехимии [1, 2], в частности гуминовых веществ (ГВ) –востребованного сырья в промышленности, особенно в сельском хозяйстве в качестве стимулятора роста растений [3].

Не вызывает сомнения, что свойства ГВ, а именно биологическая активность, в существенной мере связаны с особенностями их молекулярной структуры. Установление связи «состав-свойство» позволит проводить отбор исходного сырья, прогнозировать величину биологической активности и оптимизировать условия извлечения ГВ.

Многообразие существующих приёмов получения гуминовых веществ, как правило, сочетается с оптимизацией исключительно по количественному выходу гуминоподобных веществ из сырья с применением «жестких» условий.

Биологически активные препараты естественного происхождения ускоряют рост растений, сокращают период их развития, повышают урожайность, активизируют процессы синтеза фосфорсодержащих и белковых соединений, дыхания и размножения клеток, накопления биомассы за счет интенсивного потребления компонентов среды; положительно влияют на состояние животных, увеличивая их привесы и плодовитость, оказывают значительный эффект на размножение и рост белковых дрожжей

Оптимизация условий извлечения ГВ повысит рациональность и эффективность использования сырья. В этой связи также вызывают интерес исследования, нацеленные на выявление возможности направленно влиять на выход ГВ путём химического модифицирования.

Значительно повысить эффективность и рациональность использования ГВ возможно посредством оптимизации рецептур и физико-химических характеристик гуминовых субстанций с комплексным органоминеральным составом и эффектом пролонгированного равномерного выделения питательных и гуминовых веществ в почву.

Наибольшее количество биологически активных веществ приходится на долю гуминовых кислот (ГК), и поэтому эта составляющая угля представляет большой интерес.

Постоянно возрастающий интерес к бурому углю как ценному сырью для производства биостимуляторов объясняется серьезным обострением экологических проблем, появлению новых заболеваний. В связи с этим появилась необходимость производства экологически чистой сельскохозяйственной продукции, замены синтетических лекарственных препаратов, пестицидов на полученные из растительного и животного материала.

Поэтому разработка технологии переработки бурых углей Апартакского месторождения с целью получения гуминовых веществ является актуальной и требует решения.

Принимая во внимание вышеперечисленное считалось своевременным и необходимым выполнить комплексное исследование, основными задачами которого являлись: с привлечением современных методов физико-химического анализа, элементный, количественный функциональный, эмиссионный спектральный анализ, детально изучить вещественный состав углей Апартакского месторождения; выбор оптимальных условий окисления углей Апартакского месторождения.

Для решения этих задач потребовалось, обобщить и критически проанализировать имеющиеся сведения о вещественном составе углей Апартакского месторождения, а также методах их химической модификации с целью получения биостимуляторов и органоминеральных удобрений широкого спектра действия; разработать схему окислительной переработки углей Апартакского месторождения.

Полученные результаты и их обсуждение. С целью детального изучения минеральной части углей Апартакского месторождения методом рентгеновской флуоресценции был проведён спектральный анализ золы всех изучаемых проб углей на высокопроизводительном энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре ЭДРФ компании Rigaku. Спектрометр используется для ежедневного определения следовых элементов в сложных типах образцов. До пяти вторичных мишеней охватывают полный диапазон элементов (Na – U) с оптимальной чувствительностью. Возбуждение обеспечивается 50Вт рентгеновской трубкой с Pd-анодом.

Результаты анализов минеральной части углей Апартакского месторождения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Спектральный анализ золы углей Апартакского

Содержание масс, %				
Номер проб* / Элементы	1	2	3	4
Si	20,0	25,0	25,0	25,0
Al	10,0	15,0	10,0	10,0
Ca	1,0	1,0	1,0	0,3
Na	0,3	0,2	0,4	0,4
K	0,6	1,0	1,0	1,5
Fe	10,0	3,0	4,0	4,0
Mg	3,0	3,0	3,0	3,0
P	0,5	0,1	0,4	0,1
Ba	0,03	0,04	0,04	0,04
Sr	0,02	0,02	0,03	0,02
B	0,02	0,01	0,01	0,01
Mn	0,1	0,02	0,03	0,03
V	0,06	0,03	0,03	0,03
Ti	0,2	0,2	0,2	0,2
Cr	0,01	0,006	0,015	0,02
Ag	0,0003	0,00004	0,0001	0,00004
Cu	0,02	0,006	0,01	0,008
Pb	0,01	0,006	0,01	0,01
Zn	0,02	0,006	0,01	0,01
Ni	0,02	0,003	0,004	0,003
Co	0,005	-	0,001	-
Mo	0,003	0,001	0,004	0,0006
Sn	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
Be	0,003	0,0003	0,001	0,0004
Li	0,03	0,04	0,06	0,04
La	-	0,02	0,02	-
Sc	-	0,002	0,001	-

Из табл. 1 следует, что угли Апартакского месторождения содержат большой спектр элементов. Исследуемые угли содержат в большом количестве соединениями кремния, алюминия, железа. Содержание этих элементов составляет 20-25%, 10-15% и 3-10% соответственно.

Результаты анализов показали, что в углях Апартакского месторождения содержание кальция распределено не равномерно. Так, если пробы №1-3 содержат по 1% данного элемента, то в пробе №4 этот показатель составляет 0,3%.

Необходимый для развития растений элемент фосфор в анализируемых образцах содержится в количестве 0,1-0,5%. Количество микроэлементов медь, цинк, никель и бериллий колеблется в пределах: 0,006-0,02%, 0,006-0,02%, 0,003-0,02%, 0,0003-0,003% соответственно.

Ввиду того, что основным питательным элементом в углях являются гуминовые кислоты целью данной работы было определить пригодность данного сырья для производства органоминеральных удобрений и стимуляторов роста растений.

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%.

Таблица 2.

Химический состав углей разрезов Ангрен и Апартак

№	Номер проб филиал разрез Ангренский	Место отбора проб		Влага, %	Зольность, %	ОМУ, %	ГК, %
		Пикет	Горизонт				
”Верхний” комплекс							
1	проба №1	20-21	846	11,94	61,98	26,08	35,83
2	проба №2	20-21	840	13,95	68,92	17,13	25,14
3	проба №3	20-21	838	17,06	49,34	33,6	18,25
4	проба №4	20-21	836	11,5	76,18	12,32	37,71
5	проба №5	20-21	833	30,89	4,72	64,39	7,91
6	проба №6	20-21	831	21,25	23,29	55,46	7,14
7	проба №7	20-21	828	17,58	56,36	26,06	38,72
8	проба №8	20-21	823	19,08	44,64	36,28	24,70
9	проба №9	20-21	825	21,43	28,49	50,08	39,94
10	проба 10	20-21	824	23,18	24,96	51,86	13,93
11	проба 11	20-21	822	13,28	60,74	25,98	31,46
”Мощный” комплекс							
12	проба №12	12-13	773	22,76	42,57	34,67	35,88
13	проба №13	12-13	772	23,67	29,80	46,53	5,021
14	проба №14	12-13	772	31,52	4,80	63,68	16,29
15	проба №15	12-13	771	33,4	6,02	60,58	
№	Номер проб филиал разрез Апартак	Место отбора проб		Влага, %	Зольность, %	ОМУ, %	ГК, %
		Пикет	Горизонт				
”Мощный” комплекс							
16	проба №2	4-5	1146	27,09	3,92	68,99	51,06
17	проба №3	5-6	1119	28,22	15,58	56,2	34,4
18	проба №4	5-6	1093	23,04	5,71	71,25	42,5
19	проба №5	6-7	1095	27,2	3,9	68,9	22,38

В углях Апартакского разреза количество гуминовых кислот больше, чем в углях Ангренского месторождения, колеблется в пределах 22,38-41,06%.

Для гуминовых веществ из различных источников происхождения характерен единый принцип строения: наличие каркасной части, то есть ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и другими функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные; и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами. По этой причине гуминовые вещества занимают одну из самых высоких ступенек в иерархии сложности строения природных органических соединений, превосходя нефти, лигнины и угли [12].

Таблица 3.

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 «Мощный» комплекс, проба 4	23,04	5,71	51,1	72,9	4,5	0,74	0,27	20,2	0,8

Угли Ангренского разреза «Верхний» комплекс – витринитовые (55-88 %) с небольшим содержанием фюзинитовых компонентов (9-10 %), а бурые угли Апартакского разреза «Мощный» разрез содержат повышенное количество фюзинита (39-41 %) и пониженное количество семивитринита (5-6 %) [3, 7].

Угли Ангренского разреза «Верхний»комплекс отличаются наибольшим количеством серы. Так, угли

Ангренского разреза «Верхний» комплекс содержат 0,61% серы, а угли Апартакского разреза содержат 0,27% серы.

Из данных таблицы 3 видно, что бурый уголь Ангренского разреза «Верхнего» комплекса содержит 29,4% кислорода как в активной реакционной форме (25,2-58,4%) – в фенольных, карбоксильных, карбонильных и хиноидных группах, так и в неактивной форме – гетероциклы, метоксильные группы, простые эфиры. Угли Апартакского разреза кислорода содержат меньше, в количестве 20,2%.

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 0,86-3,20 г/мл. Как видно из табл. 4 для всех проб характерно наличие фенольных OH^-, карбоксильных COOH, хиноидных C=O групп. Угли Апартакского разреза отличаются наибольшим количеством фенольных OH^-, карбоксильных C=O, что подтверждается наибольшим количеством гуминовых кислот в этих образцах.

Таблица 4.

Содержание функциональных групп гуминовых кислот в изучаемых бурых углях

Уголь	COOH	$OH^-_{фен.}$	$C=O_{хин.}$	OCH_3	$O_{эл.}$	$O^*_{акт.}$
Разрез Апартак «Мощный комплекс»	2,63	3,46	1.12	0,24	29,4	13,0
Ангренский разрез «Мощный»комплекс	0,86	1,81	0,74	0,83	20,5	5,17
Ангренский разрез «Верхний»комплекс	3,20	3,37	2,04	-	23,0	13,40

Таблица 5.

Техническая характеристики гуминовых кислот и остаточного гумина

Гуминовые кислоты (ГК), остаточный гумин	Технический анализ, %			Элементный анализ (daf), %			
	W_a	A_d	V_{daf}	C	H	N	(O+S)
Гуминовые кислоты Ангренского разреза пласт «Верхний комплекс»	1,7	1,5	60,40	63,13	4,59	0,70	31,58
Остаточный гумин Ангренского разреза пласт «Верхний комплекс»	5,2	31,3	54,1	65,30	4,43	1,03	29,24

Гуминовые кислоты содержат больше кислорода, а остаточный гумин меньше, чем исходные угли. Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах изменяется в широких пределах и зависит от природы угля и степени его окисленности. Например, гуминовые кислоты, выделенные из окисленных углей Ангренского разреза, содержат различное количество фенольных, карбоксильных и карбонильных групп. Это значит, что биологическая активность гуминовых кислот будет определяться не только фрагментарным строением центрального ядра их молекул, но и периферическим окружением, где сосредоточены функциональные группы.

Важным моментом при получении биологически активных препаратов на основе гуминовых веществ является снижение их молекулярной массы, что достигается окислением с использованием растворов азотной кислоты, пероксида водорода, кислорода воздуха, озона. Другим способом повышения биологической активности гуминовых препаратов (ГП) может явиться введение в молекулу ГК галогенов.

В результате окислительной деструкции возможно получение универсальных сильнодействующих биостимуляторов, отличающихся большей активностью, чем ГК из неокисленного бурого угля. Это позволит существенно сократить расход этих препаратов. Применение биостимуляторов на основе ГК даст возможность повысить продуктивность отдельных отраслей растениеводства, животноводства и микробиологической промышленности.

Важным моментом при получении биологически активных препаратов на основе гуминовых веществ является снижение их молекулярной массы, что достигается окислением с использованием растворов азотной кислоты, пероксида водорода, кислорода воздуха, озона. Другим способом повышения биологической активности гуминовых препаратов (ГП) может явиться введение в молекулу ГК галогенов [3,4].

В результате окислительной деструкции возможно получение универсальных сильнодействующих биостимуляторов, отличающихся большей активностью, чем ГК из неокисленного бурого угля. Это позволит существенно сократить расход этих препаратов. Применение биостимуляторов на основе ГК даст возможность повысить продуктивность отдельных отраслей растениеводства, животноводства и микробиологической промышленности [5].

На кафедре “Химическая технология неорганических веществ” Ташкентского химико-технологического института проводились исследования по окислению углей Апараткского месторождения азотной кислотой. Для окисления использовалась азотная кислота 30№-ной концентрации. Время окисления 30 минут. Массовое соотношение уголь: азотная кислота варьировалась в пределах 2:1, 1:1, 1:2.

Окисление угля проводилось в реакторе с магнитной мешалкой. Реактор помещен в термостат. Температура окисления 30^0C.

Результаты экспериментов сведены в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты окисления углей Апартакского месторождения азотной кислотой

№ проб	Масса. угля, гр.	Масса кислоты, гр.	Концентрация. кислоты,%	Время окисления, мин.	ОМУ,%	ГК,%
5.2	20	10	30	30	48.3	58,5
5.3	20	20			51.2	71,0
5.4	20	40			51.3	77,5
5.6	20	10	40	30	43.3	68,0
5.7	20	20			47.2	76,0
5.8	20	40			47.1	85,0
5.10	20	10	50	30	44.55	73,0
5.11	20	20			45.5	81,0
5.12	20	40			40.2	87,0
5.13	20	20	30	5	42.2	54,8
5.14	20			10	46.23	60,0
5.15	20			20	43.33	65,3
5.16	20			40	45.33	78,5
5.17	20	20	40	5	45.3	65,0
5.18	20			10	48.14	68,0
5.19	20			20	48.3	71,0
5.20	20			40	50.4	82,0
5.21	20	20	50	5	47.7	73,0
5.22	20			10	42.6	76,0
5.23	20			20	42.7	78,0
5.24	20			40	43.9	87,0

Как видно из табл. 5 массовое соотношение уголь:кислота влияет на выход гуминовых кислот. Так, при окислении угля в течение 30 минут массовом соотношении уголь:кислота (30%-ная) равном 2:1 выход гуминовых кислот составляет 58,5% в расчете на ОМУ. С увеличением массового соотношения до 1:2 количество гуминовых кислот увеличилось до 77,5%.

На выход гуминовых кислот при окислении также влияет и концентрация кислоты.

Использование 40%-ной кислоты при массовом соотношении уголь:азотная кислота равном 2:1, 1:1 и 1:2 показало, что повышение концентрации азотной кислоты привело к увеличению выхода гуминовых веществ во всех исследуемых пробах. Так, если при окислении угля 30%-ной азотной кислотой при массовом соотношении уголь:кислота 2:1 количество гуминовых кислот составляло 58,5%, то повышение концентрации азотной кислоты до 40% привело к увеличению данного показателя до 68%, при массовом соотношении 1:2 выход гуминовых кислот увеличился от 77,5 до 85,0%. Повышение концентрации азотной кислоты до 50% также привело к увеличению выхода гуминовых веществ. Повышении концентрации кислоты от 30 до 50% при массовом соотношении уголь:кислота равном1:2 повысила выход гуминовых кислот от 77,5% до 87,0%.

Также изучалось влияние времени окисления на выход гуминовых кислот. Уголь окисляли 30%-ной азотной кислотой в течение 5, 10, 20, 40 минут при массовом соотношении уголь:кислота равном 1:1.

Результаты экспериментов показали, что с увеличением длительности процесса окисления от 5 минут до 40 минут выход гуминовых кислот увеличился от 54,8% при окислении в течение 5 минут до 78% при окислении угля в течение 40 минут. Использование азотной кислоты 50%-ной концентрации для окисления угля Апартакского месторождения в течение 5, 10, 20, 40минут показало значительное увеличение гуминовых кислот в исследуемых образцах.

Так, если при окислении угля 30%-ной азотной кислотой в течение 5 минут выход гуминовых кислот составлял 54,8%, то при увеличении концентрации кислоты до 50% этот показатель увеличился до 73,0%. При окислении азотной кислотой 30%-ной концентрации в течение 40 минут выход гуминовых кислот составил 78,5%, а при окислении 50%-ной азотной кислотой в течение 40 минут количество ГК увеличился до 87%.

Заключение. Проведенные исследования показывают, что угли Апартакского месторождения после их кислотного окисления пригодны для получения гуминовых соединений используемых в сельском хозяйстве в качестве ростовых веществ, а зольная часть их используется для получения микроэлементсодержащих органоминеральных удобрений. Оптимальными условиями окисления углей Апартакского месторождения являются: концентрация азотной кислоты 50%, длительность окисления 40 минут, массовое соотношение уголь:азотная кислота 1:1.

Список литературы:

1. Клименко А.И., Рахимов В.Р., Кяро В.А. Угольная промышленность Узбекистана: этапы становления и пути развития // Горный журнал. – 2002. – Специальный выпуск. – с. 20-27.
2. Клименко А.И., Рахимов В.Р., Екатерининский В.А. Перспективы комплексного использования ресурсов угольных месторождений Узбекистана // Горный журнал. – 2002. – Специальный выпуск. – стр. 105-109.
3. Румянцева З.А., Гальченко А.И., Караваев Н.М. Вещества солянокислого экстракта из выветрившегося бурого угля // Химия твёрдого топлива. -1974. -№6.-С. 37-44.
4. Кухаренко Т.А. Гуминовые кислоты ископаемых углей // Химия твёрдого топлива. -1968. - №4. - С. 13 – 25
5. Смирнов Р.Н. Реакции окисления и некоторые вопросы структуры вещества углей // Труды Института горючих ископаемых. – 1963. – том 21.- стр. 16-68.