

*volna, 15 baspa, 2007, 1206 (in Russ).*

4. Grogan M.J., *N Glycosylamines as a potential source of new medicinal preparations.* M.J. Grogan, M.R. Pratt, L.A. Marcaurelle. *Ann. Rev. Biochem.* **2002**, V. 71, 6, 593 (in Eng).

5. Fazylov S.D., *Novye alkaloidnye proizvodnye ditiokarbaminovoj kisloty.* S.D. Fazylov, A.M. Gazaliev, G.G. Bajkenova, S.Zh. Kudajbergenova. *Tr. Mezhd. nauch. konf. Nauka i obrazovanie vedushhij faktor strategii Kazahstan 2030. Karaganda, 2001, Вып. 2, 359-361 (in Russ).*

6. Vejgand-Hil'getag. *Metody jeksperimenta v organicheskoj himii.* Vejgand Hil'getag. *Himija, 1968, 820 (in Russ).*

7. Isbell H.S. *Direct condensation of amines with monosaccharoses.* H.S. Isbell, H.L. Frush. *J. Org. Chem.* **1958**, Vol. 23, 2, 1309 (in Russ).

8. Stepanenko B.N., *Himija i biohimija uglevodov: Monosaharidy.* B.N. Stepanenko. *Vyssh. shkola, 1977, 223 (in Russ).*

ӘОЖ 547.922.3

## М.А. ҚОЖАСЕИТОВА, Б.С. ТАНТЫБАЕВА, А.В. ТРОЕГЛАЗОВА

С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті,  
Өскемен қ., Қазақстан

### МИНЕРАЛДЫ ҚЫШҚЫЛДАРМЕН ҚОҢЫР КӨМІРДІ БЕЛСЕНДІРУ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ГУМИН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ САЛЫСТЫРМАЛЫ СИПАТТАМАСЫ

Гуминді қосылыстар Қазақстан Республикасының агроөнеркәсібінде басты тыңайтқыштар ретінде маңызды рөл атқарады. Кендірлік кен орнында өндірілетін қоңыр көмір гуминді қосылыстарды өндірудің шикізаты ретінде қолданылуы мүмкін. Бұл зерттеу жұмысында гуминді қосылыстар кендірлік кен орнынан алынған қоңыр көмірден комплексті химиялық қосылыстарды қолданып, экстракцияның әртүрлі технологияларын қолданып алынуы қарастырылған. Көмірдің үлгілері күкірт және тұз қышқылымен белсендірілген. Белсендірілген үлгілер гуминді қосылыстарды пирофосфатты және гидроксидті тәсілмен алуға қолданылған. Сапалық талдау гуминді қосылыстардың максималды көлемін алуға ең қолайлы жағдайлар – бұл 40°C температурада 1:8 қатынасындағы күкірт қышқылымен белсендірілген қоңыр көмірден пирофосфатты тәсілмен экстрагирлеу арқылы алу екенін көрсетті.

**Түйін сөздер:** қоңыр көмір, гумус, гумин, белсендіру, пирофосфатты әдіс.

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ БУРЫХ УГЛЕЙ

Гуминовые вещества играют главную роль в агропромышленности Казахстана как один из важных удобрений. Бурый уголь, добываемый на Кендерлыкском месторождении, может использоваться как сырье для производства гуминовых веществ. В этом исследовательском проекте гуминовые кислоты были получены из бурого угля

Кендерлыкского месторождения, путем использования разных технологий экстракции гуминовых веществ из бурого угля с использованием комплексных химических соединений. Пробы угля активированы серной и соляной кислотой. Активированные пробы были использованы для получения гуминовых кислот пирофосфатным и гидроксидным способом. Количественный анализ показал, что оптимальные условия для получения максимального количества гуминовых кислот, это активированные серной кислотой с соотношением жидкой и твердой фазы 1:8, при температуре 40°C и экстрагированные пирофосфатным способом.

**Ключевые слова:** бурый уголь, гумус, гумин, активация, пирофосфатный метод.

#### THE COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF HUMIC ACID, RECEIVED FROM THE BROWN COALS ACTIVATED BY MINERAL ACIDS

Humic substances play one of the major roles in agricultural sector of Kazakhstan as one of the main fertilizers. Brown coal mined in Kendirlek could be used as a feedstock to produce humates. Various technologies of extraction of humic substances from coal have been developed, however, considering the complexity of the chemical composition of the local (Kendirlek) brown coal, these technologies need to be improved and adapted. In this research project humic acids were obtained from Kendirlek brown coal. The coal samples were initially activated by sulfuric and hydrochloric acids. Activated samples were used to extract humic acids by hydroxide and pyrophosphate methods. Quantitative analysis shows that the optimal conditions that give the maximum amount of humic acids are activation by sulfuric acid with the ratio of solid to liquid phases of 1:8, temperature of 40°C and extraction by pyrophosphate method.

**Keywords:** brown coal, humus, the humic, activation, pyrophosphate method.

Шикізатты өңдеу мен рационалды қолдану мемлекетіміздің ілгерілеп дамуында үлкен рөл атқарады. Осы ретте қатты көмірсутектерден химиялық өнімдерді, мысалы, гуминді қосылыстарды өндіру үлкен мәнге ие болып отыр. Гуминді қосылыстар (гуматтар) органикалық қосылыстардың ыдырауының органикалық қалдықтары болып табылады. Олар ең басты ауылшаруашылық тыңайтқыштарының бірі болып есептеледі, сонымен қатар бірқатар зерттеулер олардың сорбциялық қасиеті құрамының күрделілігімен (әртүрлі органикалық радикалдардың болуымен) түсіндірілетін дәлелдеді. Оларды қолданудың экономикалық тиімділігі шикізаттың арзандылығы және экологиялық таза өнім болуында. Гуматтар минералды тыңайтқыштардан 1,5 есе арзан болып табылады. Соңғы зерттеулер гуминді қосылыстарды қоңыр көмірден алудың тиімділігін көрсетті. Гуминді қосылыстарды қоңыр көмірден өндіру технологиясы көптеген факторларға тәуелді, олар: күлділік, күкірт мөлшері және ылғалдылық. Технологиялық әдіс қоңыр көмірдегі гуматтардың химиялық құрамының күрделілігіне байланысты өзгеріп отырады, себебі гуминді қосылыстар табиғи көпфункционалды жоғары-молекулалық комплекстерден тұрады, олардың нақты формуласы болмайды [1]. Мысалы Ресейде жергілікті көмірден гуматтарды алуға ең қолайлы әдістер құрастырылған. Қазақстанда жалпы көмір қоры 60

млрд тонна болатын бірнеше облыс бар (Екібастұз, Шұбаркөл, Майкөбе, Зайсан). Жергілікті көмірден гуматтарды өндіретін бірнеше зауыт бар, олар Қостанай және Екібастұз.

Шығыс Қазақстан облысының Кендірлік кен орнының гуминді қосылыстарды өндіруде потенциалы үлкен болып келеді, оның құрамында 54%-ға дейін гуминді қосылыстар бар. Бірақ қазіргі таңда құрастырылған өндіру технологиясы жоқ. Оның басты себебі облыстың көмір кен орындары аз зерттелгендіктен болып табылады. Кендірлік кен орнының потенциалын қолдану үшін, бұл қоңыр көмірдің ерекшеліктерін зерттеу керек. Жалпы қолданылатын технологияларды жергілікті қоңыр көмір құрамының күрделілігіне байланысты жетілдіру және өзгерту қажет.

Кендірлік кен орнының қоңыр көмірін зерттеу кезінде келесі нәтижелер алынды. Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінің физикалық сипаттамалары мен құрамы мемлекеттік стандарт бойынша (ГОСТР 53355-2009; ИСО 17247:2005) анықталды (1-кесте) [2].

Кесте 1 – Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінің орташа құрамы

Сипаттамасы	Массасы бойынша концентрация, %
Гумин қышқылы	37,14
Аналитикалық үлгідегі ылғалдылық	16,20
Күлділік	17,40
Күкірт	0,60
Ұшқыш заттар	28,00
Битум	0,60

Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінің күлділігі мемлекеттік стандарт бойынша анықталды (ГОСТ 10538-87). Орташа химиялық құрамы 2-кестеде берілген.

Кесте 2 – Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінің орташа химиялық құрамы

Үлгі	Массасы бойынша концентрациясы, %				
	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Қоңыр көмір	8,69	0,68	1,38	8,50	4,39
Күл	14,60	2,80	3,80	42,20	6,40

– Қоңыр көмірді тұз қышқылымен белсендірудің қолайлы жағдайлары, кейбір параметрлері зерттелді, мысалы: температура, концентрация, реакция

уақыты, қатты және сұйық заттың фазасы қатынасы.

– Гумин қышқылы белсендірілген қоңыр көмірден натрий гидроксидінің экстракциясымен алынды. Гумин қышқылын алудың қолайлы жағдайлары анықталды.

– Белсендірілген қоңыр көмірді гидроксидті әдіспен алуға келесідей сілтілік ерітінділері қарастырылды: натрий, калий және аммоний гидроксидтерінің 5%-дық ерітінділері және реакция уақыты 45 минут деп алынды. Нәтижелер бойынша температураны 200°C-ден 600°C-ге дейін көтеру гумин қышқылының шығымын 78,4%-дан 99,6%-ға дейін NaOH, 73,2%-дан 96,0%-ға дейін KOH, және 54,9%-дан 67,5%-ға дейін NH<sub>4</sub>OH арттыратынын дәлелдеді.

#### *Зерттеу фазасы*

Гумин қышқылының алыну эксперименті ауыспалы жағдайда, заттардың сұйық және қатты фазаларының бір-біріне қатынасы, белсендіру температурасы ескеріле жасалды.

Көмір үлгілері мемлекеттік стандарттарға 10742-71 (ГОСТ 10742-71) сәйкес таңдалды. Қоңыр көмірдің ылғалдылығы 11014-2001 және 27314-91 (ГОСТ 11014-2001; ГОСТ 27314-91) мемлекеттік стандарттары бойынша анықталды. Көмірдің күлділігі: 11022-95 (ГОСТ 11022-95).

*Минералды қышқылдармен белсендіру.* Даярланған қоңыр көмір үлгілері екі түрлі қышқылмен белсендірілді (тұз, күкірт қышқылдары). Белсендіру қатты фаза мен сұйық фаза әртүрлі қатынасында (қышқыл мен қоңыр көмір қатынасы), яғни 1:5, 1:8, 1:10 қатынастарында жасалды. Белсендіру процесі бөлме температурасында (25°C) және 40°C жасалды. Төмендегі суреттерден 40°C температураны қолдап тұру үшін қолданылған су моншасын көруге болады.

#### *Гидроксидтік және пирофосфаттық әдіспен гумин қышқылыларын алу*

Белсендіру сатысы өткен соң гуминді қосылыстар гидроксидті және пирофосфатты тәсілмен 9517-94 (ГОСТ 9517-94) мемлекеттік стандарттарға сәйкес алынды. Пирофосфатты әдіс көмір үлгілерін натрий пирофосфатының сілтілік ерітіндісімен өңдеу арқылы алынды. Пайда болған гумин қышқылы тұз қышқылымен тұнбаға сатылы түсірілді. Гидроксидті әдіс дәл осылай орындалды, тек натрий пирофосфаты, натрий гидроксидіне ауыстырылды.

Екі әдісті салыстырса, гидроксидті әдіс аралық сатылардың аз болуына байланысты орындау жеңіл болып келеді. Төмендегі 3, 4 суреттерден пирофосфатты әдістің кейбір сатыларын көруге болады. 3-суреттегі механикалық араластырғыш қоңыр көмір үлгілерінің натрий пирофосфаты ерітіндісімен жақсы реакцияға түсіп, гумин қышқылының көп мөлшері пайда болуы үшін қолданылады. 4-суреттегі центрифугалау гумин қышқылын тұз қышқылымен тұнбаға түсірген соң, осы тұнбаны бөліп алу үшін қолданылады.



1-сурет – Механикалық араластырғыш (шейкер)

### Нәтижелер

Қоңыр көмірден алынған гумин қышқылының массасы негізінде ең қатымды белсендіргіш минералды қышқыл анықталды. Нәтижелері 3-кестеде берілген.

3-кесте – Алынған параметрлердің гумин қышқылының шығымына әсерін салыстырмалы сипаттамас

ҮЛГІ	T, °C	Қ:С	Гумин қышқылы, %
Белсендірілмеген	25	-	26
HCl белсендірілген	25	1:5	50,6
HCl белсендірілген	25	1:8	51,3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белсендірілген	25	1:5	61,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белсендірілген	25	1:8	66,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белсендірілген	40	1:5	65,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> белсендірілген	40	1:8	73,7

Кестеден көрініп тұрғандай, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> белсендірілген қоңыр көмірден алынған гумин қышқылы мөлшері көп. Бұл күкірт қышқылының тұз қышқылына қарағанда күшті қышқыл болуымен байланысты. Гумин қышқылының максималды мөлшері 1:8 қатынасындағы, 40°C белсендіріп алынған көмір үлгісінен алынды.

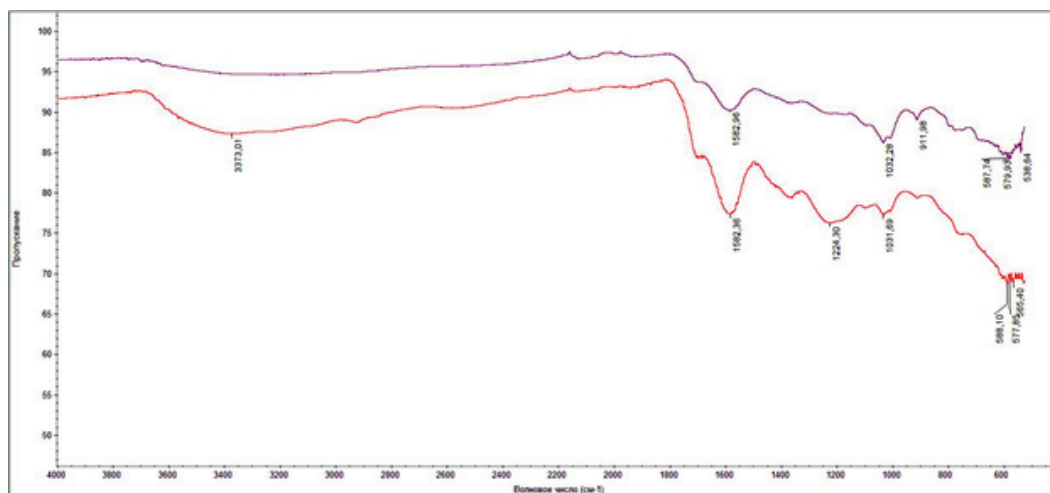
5 және 6 кестеден көрініп тұрғандай, пирофосфатты әдістің гидроксидті әдістен бірдей реакциялық жағдайларда шығымы көп болады. Бұл пирофосфатты

әдістің күрделі және интенсивтілігі жоғары болуымен түсіндіріледі. Бұл әдіс өзіне көмір мен сілті арасында көп сатыларды қосады. Осы орайда гумин қышқылының шығымы мардымсыз екенін байқауға болады. Гидроксидті әдісі аз еңбекті, сондай-ақ аз уақытты қажет ететін әдіс болып табылады. Сондықтан гидроксидті әдіс Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінен гумин қышқылын алуға қолайлы деп таңдалды.

Алынған гумин қышқылы ИҚ әдісімен сарапталды. Оның нәтижелері келесідей.

4-кесте – Пирофосфатты және гидроксидті әдіспен алынған гумин қышқылы мөлшерін салыстыру (тұз қышқылымен белсендіру)

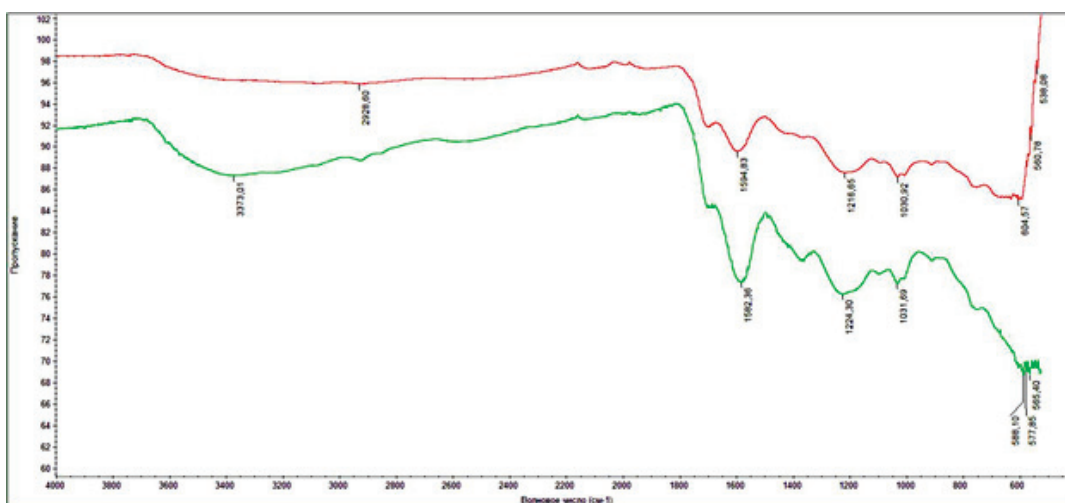
Әдіс	T, °C	T:Ж	Гумин қышқылы, %
Пирофосфатты	25	1:5	50,6
Гидроксидті	25	1:5	49,3
Пирофосфатты	25	1:8	51,3
Гидроксидті	25	1:8	52,9



2-сурет – Қоңыр көмір және гумин қышқылы ( $H_2SO_4$ , 1:5, гидроксидті әдіс) күлгін – қоңыр көмірүлгісі, қызыл –  $H_2SO_4$  (1:5) белсендірілген қоңыр көмірден алынған гумин қышқылы.  
 -3373  $cm^{-1}$  – ОН тобына сәйкес келетін тік шыңы қоңыр көмірмен салыстырғанда, карбоксильді қышқылдардың және кейбір спирттердің қалыптасуын көрсетеді. Бұл қышқыл ортадағы эфирлердің гидратациясы реакциясына ұқсас.  
 -1590  $cm^{-1}$  – дәл осындай, тік шың  $COOH$  тобын (сутектік байланыспен) сапалы түрде гумин қышқылының түзілгенін дәлелдейді.

5-кесте – Пирофосфатты және гидроксидті әдіспен алынған гумин қышқылы мөлшерін салыстыру (күкірт қышқылымен белсендіру)

Әдіс	T, °C	T:Ж	Гумин қышқылы, %
Пирофосфатты	25	1:5	61,7
Гидроксидті	25	1:5	51,7
Пирофосфатты	25	1:8	66,2
Гидроксидті	25	1:8	59,6



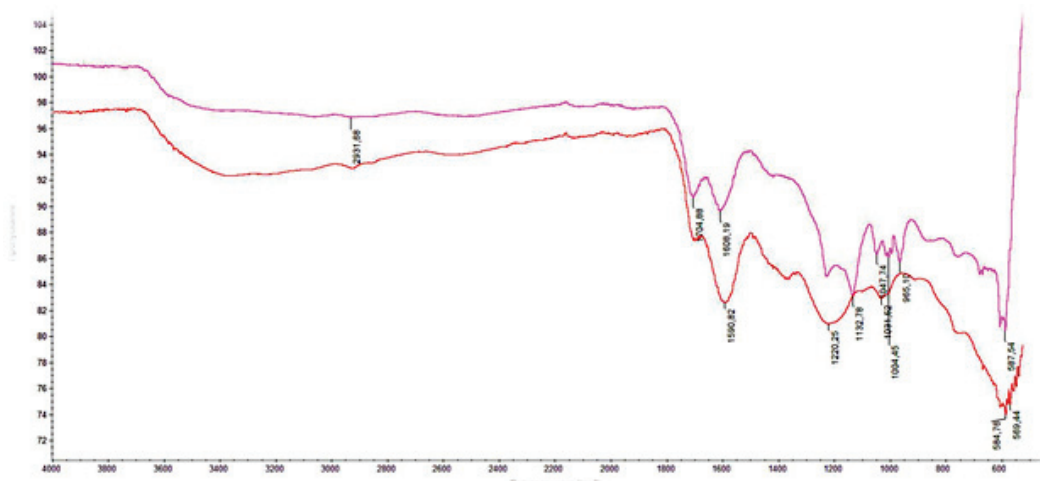
3-сурет – Гуминді қышқыл белсендірілмеген (гидроксидті) және белсендірілген H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1:5 (гидроксидті)

қызыл – белсендірілмеген қоңыр көмірден алынған гумин қышқылы үлгісі,  
жасыл – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5) белсендірілген қоңыр көмірден алынған гумин қышқылы.

-3373 см<sup>-1</sup> – ОН тобының мөлшерінің артуына алып келеді, адсорбция мен химиялық реакция бетінің ауданы артуына байланысты.

-1590 см<sup>-1</sup> – COOH (H-байланыс) тобына сәйкес келетін шындардың біршама айырмашылығы активтілік центрінің артуын дәлелдейді.

Алынған гумин қышқылы салыстыруға берілген үлгімен салыстырылды. Екі үлгі өте ұқсас болып келеді, функционалдық топтарында мардымсыз айырмашылық бар екені анықталды.



4-сурет – Таза гумин қышқылы (анықтамалық үлгі) және алынған гумин қышқылы (НСІ, 1:8, пирофосфат)

қызыл – таза гумин қышқылы,  
күлгін – қоңыр көмірді (НСІ 1:8, бөлме температурасында) белсендіріп, алынған гумин қышқылы, пирофосфатты әдіс.

#### Қорытынды.

Кендірлік кен орнының қоңыр көмірінен гумин қышқылын алудың оптимальды жағдайлары анықталды. Алынған инфрақызыл спектрлер ары қарай талданып, қорытынды нәтижелер үшін қолданылады. Бұл зерттеу бұрын талданбаған Кендірлік кен орнының қоңыр көмірі туралы тыңғылықты мәлімет берді. Модификацияланған әдісті жергілікті көмірден гуминді қосылыстарды алу үшін қолдануға болады.

#### ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов // Статьи Сорковского Образовательного журнала в текстовом формате, 1997.
2. Горовая А.И. Гуминовые вещества / А.И. Горовая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко. – Киев: Наукова думка. 1995. – 304 с.
3. John Wiley Humic substances and their role in the environment / John Wiley, Sons Limited. S. Bernhard // Rep. of Dahlem workshop, Berlin, 1987 Dahlem Konferenzen. 1988. – P. 133-148.
4. Bollag J.M. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances / J.M. Bollag, K. Mayers // Sci. Total Environ. – 1992. – V. 117/118.



– P. 357-366.

5. Платонов В.В. Гуминовые кислоты – эффективные сорбенты тяжелых металлов / В.В. Платонов, В.А. Проскуряков, В.Е. Савченков. – М., 2006. – 55 с.

6. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 287 с.

7. Ziechman W. Huminstoffen. Problemen, Methoden, Ergebniss / W.Ziechman // Weicheim: Chemie. – 1980. – P. 480.

8. Stevenson F.J. Geochemistry of Soil Humic Substances / F.J. Stevenson In: Humic substances in soil, sediment and water. (Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy). N.Y.: John Wiley & Sons. 1985. – P. 13-52.

9. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот / И.В. Перминова: дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н. – М., 2000. – 117 с.

10. Орлов Д.С. Органическое вещество почв Российской Федерации / Орлов Д.С. Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. – М.: Наука, 1996. – 256 с.

#### REFERENCES

1. Orlov D.S., *Guminovye veshhestva v biosfere*. D.S. Orlov. *Stat'i Sorovskogo Obrazovatel'nogo zhurnala v tekstovom formate*, **1997** (in Russ).

2. Gorovaja A.I., *Guminovye veshhestva*. A.I. Gorovaja, D.S. Orlov, O.V. Shherbenko, Kiev, *Naukova dumka*. **1995**, 304 (in Russ).

3. *John Wiley Humic substances and their role in the environment*. John Wiley, Sons Limited. S. Bernhard. Rep. of Dahlem workshop, Berlin, **1987** Dahlem Konferenzen. **1988**, 133-148 (in Eng).

4. Bollag J.M., *Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances*. J.M. Bollag, K. Mayers. *Sci. Total Environ.* **1992**. V. 117, 118, 357-366 (in Eng).

5. Platonov V.V., *Guminovye kisloty jeffektivnye sorbenty tjazhelyh metallov*. V.V. Platonov, V.A. Proskurjakov, V.E. Savchenkov, M., **2006**, 55 (in Russ).

6. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv*. D.S. Orlov. M., *Izd-vo MGU*. **1974**. 287 (in Russ).

7. Ziechman W., *Huminstoffen. Problemen, Methoden, Ergebniss*. W. Ziechman. Weicheim: *Chemie*. **1980**, 480 (in Eng).

8. Stevenson F.J., *Geochemistry of Soil Humic Substances*. F.J. Stevenson In. *Humic substances in soil, sediment and water*. Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy. N.Y. John Wiley & Sons. **1985**, 13-52 (in Eng).

9. Perminova I.V., *Analiz, klassifikacija i prognoz svojstv gumusovyh kislot*. I.V. Perminova. *Diss. na soisk. uch. st. d.h.n.* M., **2000**, 117 (in Russ).

10. Orlov D.S., *Organicheskoe veshhestvo pochv Rossijskoj Federacii*. Orlov D.S. Birjukova O.N., Suhanova N.I. M., *Nauka*, **1996**, 256 (in Russ).