



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 25900

(51) B01J 20/22 (2011.01)

B01J 20/20 (2011.01)

B01J 20/16 (2011.01)

C02F 1/28 (2011.01)

КОМИТЕТ ПО ПРАВАМ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2009/0150.1

(22) 05.02.2009

(45) 16.07.2012, бюл.№ 7

(72) Аккулова Зауре Гумаровна; Амирханова Айгжан Кабжановна; Жакина Алма Хасеновна; Утегенова Айымжан Сарсембаевна

(73) Товарищество с ограниченной ответственностью "Полисинтез"; Аккулова Зауре Гумаровна; Мулдахметов Зейнулла Мулдахметович

(56) 1. Перминова И.В. «Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века»

2. «Химия и жизнь» №1, 2008, из интернет сайта: «[http://elementy.ru/lib/430559?page\\_design=print](http://elementy.ru/lib/430559?page_design=print)»

3. Монджаргал Ш., и др. «Состав гуминовых веществ, выделенных из Монгольского бурого угля», Химия твердого топлива, 2005, №4, стр. 14-21

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

(57) Изобретение относится к способу получения модифицированных производных окисленных углей

и гуминовых кислот на основе отходов угледобычи, и может быть использовано для извлечения ионов металлов из сточных вод химической промышленности, гидрометаллургии, для обессоливания шахтных вод.

Способ получения сорбентов заключается в функционализации окисленных углей или гуминовых кислот путем обработки их растворами серной, азотной кислот или амина при нагревании.

Способ позволяет ввести в структуру окисленных углей или гуминовых кислот сульфо-, нитро- или аминогруппы в количестве, %: 9,7 - 13,1; 7,1-8,3; 3,3 - 5,9, соответственно. Введенные группы способны к катионному или анионному обмену и к комплексообразованию. Модификация позволяет повысить сорбционную емкость, механическую прочность и гидролитическую устойчивость исходных гуминовых кислот и углей.

(19) KZ (13) B (11) 25900

Изобретение относится к технологии химической переработки окисленных углей, а полученные продукты - функциональные производные гуминовых кислот - могут быть использованы как сорбенты в водоподготовке, для очистки сточных вод промышленных предприятий от тяжелых металлов, для деминерализации шахтных вод, для детоксикации техногенно загрязненных почв, а также в сельском хозяйстве.

В процессе очистки воды от тяжелых металлов часто используют синтетические полимерные иониты, которые проявляют высокую эффективность и механическую прочность, но дороги и дефицитны [Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983, с 295]. Поэтому важно создание новых, недорогих и доступных сорбционных материалов из природного сырья.

Дешевым и доступным природным сырьем для получения эффективных сорбентов различного назначения могут служить окисленные бурые и каменные угли, являющиеся отходами угледобычи и содержащие ценные для получения сорбентов гуминовые кислоты. Ионнообменные свойства гуминовых кислот обусловлены наличием в их составе достаточного количества карбоксильных, фенольных и других кислородсодержащих групп, которые и определяют использование их в качестве сорбентов тяжелых металлов [Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - М.: Недра, 1972, с 216].

Известен способ обработки бурых углей Березовского месторождения с содержанием до 70% гуминовых кислот 5-10%-ными растворами минеральных кислот, аммиачной водой в автоклаве при 120°C и давлении 0,3-0,4 мПа или последовательной обработкой растворами щелочи и кислоты [Г.С.Головин, Е.Б.Лесникова, Н.И.Артемова, О.А.Дементьева. Ионнообменные свойства бурых углей и продуктов их химической модификации // Химия твердого топлива, 1996, №5, с. 26-30]. Полная обменная емкость (ПОЕ) угольных катионитов составляет 6,1-7,6 мг-экв/г. При очистке сточных вод от тяжелых металлов они показывают невысокую сорбционную емкость порядка 0,08 -0,25 мг-экв/г, то есть реализуется всего 1-5% ПОЕ. Недостатком способа является невысокая емкость угольных катионитов в водородной форме.

Известно применение гуматов (солей гуминовых кислот) в качестве сорбентов ионов металлов. В водном растворе они проявляют высокую сорбционную емкость (1,3- 1,7 мг-экв/г) и при небольшой дозе количественно осаждают ионы различных металлов в виде нерастворимых гуматов или сульфо-гуматов меди, никеля, свинца и других ионов [В.И.Любченко, И.Н.Думбай, Е.Н.Губанова, Р.О.Кочкян. Комплексообразующие свойства поливалентных катионов с гуматами бурых углей //Химия твердого топлива, 1994, №4-5, с. 28-32]. Основным недостатком использования гуматов является остаточные концентрации их в очищаемой воде из-за их повышенной растворимости и протекающих процессов пептизации в нейтральных

и особенно в щелочных растворах, что не допускается нормами СанПи и затрудняет их использование в качестве ионитов.

Наиболее близким к изобретению по назначению является способ получения гуматного сорбента из бурых Александрийских углей, содержащих до 60% гуминовых кислот. Для получения гуматов измельченный окисленный уголь обрабатывают водным раствором гидроксида натрия 2% -ной концентрации при массовом их соотношении 5:1, Т:Ж= 1:2-3 и 90-100°C в течение часа. Гуматы переходят в раствор, остаточный уголь отфильтровывают, фильтрат упаривают, выделяют сухой безбалластный гумат, который подвергают термообработке при 150-500°C с целью снижения растворимости его в воде. Термообработанные гуматные сорбенты приобретают нерастворимость в воде на 16-41%, сорбционную емкость 3,5 - 4,0 мг-экв/г в зависимости от температуры спекания и механическую прочность [Любченко В.И., Думбай И.Н. и др. Гранулированные сорбционные материалы на основе гуматов бурых углей //Химия тверд. топлива. 1999, №2, с. 38-41]. Однако термообработка гумата при 160-500°C приводит к значительному снижению его выхода, сопровождается интенсивной деструкцией с отщеплением кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к потере ионнообменных свойств. Проявляемая сорбционная емкость гуматного сорбента больше связана с повышением пористости. Гуминовые кислоты, полученные высаживанием из гуматных растворов, имеют невысокую сорбционную емкость, поэтому в качестве сорбентов не использовались.

Задачей предполагаемого изобретения является получение гуминового сорбента на основе окисленных углей с повышенными сорбционными и эксплуатационными характеристиками при очистке воды от тяжелых металлов.

Технический результат, достигаемый при осуществлении способа - повышение катионообменной емкости гуминовых кислот в водородной форме, придание им полиамфолитных и комплексообразующих свойств.

Технический результат достигается тем, что природноокисленные угли или гуминовые кислоты из них обрабатывают растворами серной кислоты, азотной кислоты или амина, что способствует введению в их состав новых функциональных групп и донорных атомов, способных к ионному обмену и комплексообразованию.

Технический результат достигается тем, что обработку угля (или гуминовых кислот) проводят растворами серной кислоты, азотной кислоты или амина при 40-90°C, массовом соотношении уголь : реагент = 1:3-4, Т:Ж = 1: 2-10 и продолжительности 1-2 часа, в зависимости от природы реагента.

Для получения сорбентов использованы длиннопламенные угли Шубаркольского месторождения из зоны окисления. Характеристика ОУ, %: W<sup>a</sup> 19,2; A<sup>a</sup> 17,8; C<sup>r</sup> 62,80; H<sup>f</sup> 3,14; N<sup>f</sup> 1,20; S<sup>f</sup> 0,62; O<sup>f</sup> 32,24, выход ГК<sup>daf</sup> 80.

Гуминовые кислоты (ГК) выделены из углей методом щелочной экстракции 2% -ным раствором гидроксида натрия при массовом соотношении уголь : щелочь 5:1, Т:Ж= 1:2, 90°C в течение 2 часов. Выход ГК составил 72%. Характеристика ГК, %: W<sup>a</sup> 10,1; A<sup>a</sup> 8,4; C<sup>f</sup> 67,81; H<sup>f</sup> 3,80; N<sup>f</sup> 1,02; S<sup>f</sup> 0,50; O<sup>f</sup> 26,87.

Получение модифицированных производных углей и гуминовых кислот иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. К 10 г окисленного угля приливают 20мл концентрированной серной кислоты (96% - ный раствор). Смесь нагревают при перемешивании с обратным холодильником в течение 2,0 ч при температуре 85-95°C. Смесь охлаждают, осадок сульфогля фильтруют и промывают на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Осадок сушат при 60°C до воздушно-сухого состояния. Выход сульфогля 6,8 г (СУ)- 62%.

Пример 2. Сульфогуминовую кислоту получают по методике примера 2 сульфированием гуминовых кислот концентрированной серной кислотой. Выход сульфогуминовой кислоты 7,8 г (СГК) - 71 %.

Пример 3. Для нитрования угля готовят нитрующую смесь из 80 мл 40%-ной азотной кислоты и 20 мл концентрированной серной кислоты (96%-ная) в колбе с рубашкой для охлаждения путем прикапывания серной кислоты к азотной кислоте при интенсивном перемешивании и охлаждении. Нитрующую смесь прибавляют к 10 г увлажненного угля (Т:Ж = 1:10, массовое соотношение уголь:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:4:3,5), в хорошо охлаждаемой термостойкой колбе, снабженной газоотводной трубкой, небольшими порциями при интенсивном перемешивании и охлаждении (0°C) для снижения острого взрывоопасного начала

реакции, которое сопровождается выделением окислов азота и сильным повышением температуры. Процесс ведут при температуре не выше 40-50°C для подавления окислительных реакций, продолжительность опыта не превышала 1,5-2,0 часов. Выделяющиеся оксиды азота поглощали в растворе щелочи. После спада температуры нитрующей смеси осадок нитроугля отделяли от фильтрата, промывали многократно водой и сушили. Выход нитроугля (НУ) составил 9,0 г (78%).

Пример 4. Нитрогуминовую кислоту получают нитрованием гуминовых кислот концентрированной азотной кислотой по методике примера 3. Выход нитрогуминовой кислоты 7,6 г (НГК) - 70%.

Пример 5. Синтез аминопроизводных углей осуществляют взаимодействием окисленного угля и водного раствора амина (мольное соотношение 1: 3, Т:Ж 1:5) при 80-90°C в течение часа в присутствии катализаторов уксусной кислоты или ацетата натрия. Полученную смесь обрабатывают водным раствором кислоты, осадок промывают водой, отфильтровывают и сушат. Выход аминоугля (АУ) 82%.

Пример 6. Аминогуминовую кислоту получают аминированием гуминовых кислот водным раствором амина по методике примера 5. Выход аминогуминовой кислоты (АГК) - 66%.

Модифицированные гуминовые кислоты могут быть получены также путем высаживания их из щелочных растворов модифицированных углей раствором кислоты.

Некоторые характеристики модифицированных окисленных углей и гуминовых кислот в сравнении с исходными углем и гуминовой кислотой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика производных окисленных углей и гуминовых кислот

| № примера | Образец | Выход, % | ΣCOOH+OH <sup>f</sup><br>мг-экв/г | N <sup>f</sup> , % | Содержание функциональных групп, % |
|-----------|---------|----------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
|           | ОУ      |          | 2,72                              | 1,20               | -                                  |
| 1         | СУ      | 62       | 4,11                              | 3,84*              | 9,7 (- SO <sub>3</sub> H)          |
| 2         | СГК     | 71       | 4,96                              | 5,18*              | 13,1(- SO <sub>3</sub> H)          |
| 3         | НУ      | 78       | 4,50                              | 3,37               | 7,1 (-NO <sub>2</sub> )            |
| 4         | НГК     | 70       | 4,68                              | 3,55               | 8,3 (- NO <sub>2</sub> )           |
| 5         | АУ      | 82       | 2,20                              | 4,26               | 3,3 (>NH)                          |
| 6         | АГК     | 66       | 4,40                              | 6,54               | 5,9 (>NH)                          |
|           | ГК      | 72       | 5,20                              | 1,02               | -                                  |

\*- содержание серы

Таблица 1 подтверждает наличие в производных угля и гуминовых кислот сульфо-, нитро- или аминогрупп. В составе модифицированных производных гуминовых кислот возрастает содержание кислотных групп, азота и серы.

Сорбционные характеристики полученных модифицированных гуминовых кислот и углей изучены в статических условиях для водородной формы и приведены в таблице 2.

Сорбционные свойства сорбентов из окисленных углей

| № примера | Образец | СОЕ, мг-экв/г |     |         |         |         |
|-----------|---------|---------------|-----|---------|---------|---------|
|           |         | NaOH          | HCl | Ni (II) | Cu (II) | Pb (II) |
|           | ОУ      | 5,3           |     | 0,5     | 0,9     | 1,2     |
| 1         | СУ      | 8,0           |     | 0,7     | 1,0     | 1,5     |
| 2         | СГК     | 8,2           |     | 1,0     | 1,2     | 1,6     |
| 4         | НГК     | 7,9           |     | 1,1     | 1,5     | 1,8     |
| 5         | АУ      | 5,8           | 2,5 | 1,0     | 1,5     | 1,9     |
| 6         | АГК     | 6,0           | 4,0 | 1,1     | 1,6     | 2,0     |
| прототип  | ГК      | 6,2           |     | 0,8     | 0,9     | 1,4     |

Все функциональные гуминовые образцы имеют достаточно высокую потенциальную катионнообменную емкость по NaOH. Сорбционная емкость их в водородной форме по ионам металлов колеблется в пределах 0,7 - 2,0 мг-экв/г, что выше значений СОЕ для исходных гуминовых кислот и угля в 1,1-2,0 раза в зависимости от природы функциональной группы и иона металла. В солевой форме емкость их возрастает до 3,0-3,5 мг-экв/г.

Аминопроизводные содержат в своем составе как кислотные, так и основные группы и обладают полиамфолитными свойствами. СОЕ по HCl для аминопроизводных находится в пределах 2,5-4,0 мг-экв/г. Диапазон использования аминопроизводных - в пределах от pH 1 до 11.

Таким образом, разработаны способы получения модифицированных гуминовых кислот и угля на основе отходов угледобычи, путем обработки их растворами серной кислоты, азотной кислоты или амина при нагревании.

Полученные производные предложены в качестве доступных и эффективных сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов.

Введенные группы повышают способность гуминовых сорбентов к катионному и анионному обмену и к комплексообразованию. Модификация позволяет повысить механическую прочность, гидролитическую и кислотоустойчивость исходных гуминовых кислот и углей.

Преимущества функциональных производных как сорбентов:

- дешевы и доступны, так как приготовлены из местных отходов угледобычи,
- степень очистки в Н-форме в сравнении с гуминовыми кислотами выше в 1,1 -2,0 раза,
- аминопроизводные являются полиамфолитами и удаляют как катионы, так и анионы. Аминогруппа позволяет сохранить эффективность действия

сорбента в кислотной и щелочной области, в то время как немодифицированные гуминовые кислоты при pH ниже 5-6 резко снижают сорбционную емкость.

-по эффективности действия модифицированные сорбенты удовлетворительно сравнимы с синтетическими полимерными сорбентами.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сорбентов из окисленных углей путем обработки их химическими реагентами при нагревании, *отличающийся* тем, что в качестве реагентов для обработки окисленных углей используют водные растворы серной кислоты, азотной кислоты или амина, способствующие введению в их состав новых функциональных сульфо-, нитро- или аминогрупп и донорных атомов, способных к ионному обмену и комплексообразованию.

2. Способ по пункту 1, *отличающийся* тем, что обработке растворами серной кислоты, азотной кислоты или амина подвергают гуминовые кислоты, выделенные из окисленных углей щелочной экстракцией.

3. Способ по пп. 1 и 2, *отличающийся* тем, что сульфирование окисленного угля или гуминовых кислот ведут концентрированной серной кислотой при 85-95°C, мольном соотношении уголь или гуминовая кислота : серная кислота 1:9, нитрование — смесью концентрированных азотной и серной кислот при 40-50°C, а аминирование угля или гуминовых кислот проводят водным раствором амина при мольном соотношении уголь или гуминовая кислота: амин 1:3 и Т:Ж=1:5, температуре 80-90°C в течение часа в присутствии кислотных катализаторов.