

УДК 662.74:542.943

Сарымсаков Шайдылда

к.х.н,

старший научный сотрудник,

Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Сарымсаков Шайдылда

х.и.к.

улук илимий кызматкер

КРнын УИАнын Химия жана фитотехнологиялар институту

Sarimsakov Shaidulda

candidate of chemical sciences

Institute of Chemistry and Phytotechnologies NAS KR

Сартова Кулумкан Абдыкеримовна

к.х.н, доцент,

Кыргызско-Турецкий университет «Манас»

Сартова Кулумкан Абдыкеримовна

х.и.к., доцент,

Кыргыз-Турк Манас университети

Sartova Kulumkan Abdykerimovna

candidate of chemical sciences

Kyrgyz-Turkish University "Manas"

Джапарова Шакархон

к.х.н, доцент,

Ошский технологический университет им.М.М.Адышева

Джапарова Шакархон

х.и.к., доцент,

М.М.Адышев ат. Ош технологиялык университети

Djaparova Shakarkhan

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor,

Osh Technological University named after M.M. Adyshev

Камбарова Гульнара Бексултановна

к.х.н.,

старший научный сотрудник,

Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Камбарова Гульнара Бексултановна

х.и.к.

улук илимий кызматкер

КРнын УИАнын Химия жана фитотехнологиялар институту

Kambarova Gulnara Beksultanovna

candidate of chemical sciences

Institute of Chemistry and Phytotechnologies NAS KR

СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

Аннотация. В данной статье приводятся результаты исследований по окислительной деструкции угля с целью получения из них поликарбонových кислот. Окисление углей является эффективным методом для получения на их основе различных химических продуктов и углеродных материалов. При деструктивном окислении углей их органическая масса превращается в смесь поликарбонových кислот (ПКК) с высоким выходом ароматических кислот. Изучение состава и структуры этих кислот позволяет судить об особенностях химической структуры исследуемого твердого топлива.

Был изучен механизм окисления отдельно исходного выветрившегося угля, выделенных из него гуминовых кислот и оставшегося после извлечения гуминовых кислот так называемого остаточного угля. Продукты, полученные при окислении гуминовых кислот, исходного и остаточного угля отличаются друг от друга. Для гуминовых кислот и остаточного угля характерны повышенный выход углекислого газа и летучих с паром кислот. Выход водорастворимых ПКК понижается в следующей последовательности: исходный уголь > гуминовые кислоты > остаточный уголь, а выход нерастворимых кислот в обратной последовательности.

По результатам исследования выявлено, что в составе водорастворимых ПКК, полученных из выветрившихся бурых углей, помимо истинно карбонových кислот присутствуют и другие более богатые кислородом соединения, возможно присутствие кето- и оксикислот.

Ключевые слова: бензолкарбонových кислоты, деструкция, окисление, функциональные группы, выветрившийся уголь.

КАРА-КЕЧЕ КӨМҮРҮНӨН ПОЛИКАРБОНИК КИСЛОТАЛАРДЫН СИНТЕЗИ

Аннотация. Бул макалада поликарбонат кислоталарын алуу максатында көмүрдүн кычкылдантуучу деструкциясы боюнча изилдөөлөрдүн жыйынтыктары келтирилген. Көмүрдүн кычкылдануусу алардын негизинде ар кандай химиялык продуктуларды жана көмүртек материалдарын алуу үчүн эффективдүү ыкма болуп саналат. Көмүрдүн деструктивдүү кычкылдануусунда алардын органикалык массасы ароматтык кислоталардын түшүмдүүлүгү жогору поликарбон кислоталарынын (ПК) аралашмасына айланат. Бул кислоталардын курамын жана түзүлүшүн изилдөө изилденип жаткан катуу отундун химиялык түзүлүшүнүн өзгөчөлүктөрүн баалоого мүмкүндүк берет.

Бөлүнгөн баштапкы аба ырайы көмүрүнүн, андан бөлүнүп чыккан гумин кислоталарынын жана гумин кислоталарын бөлүп алгандан кийин калган көмүрдүн кычкылдануу механизми изилденген. Гумин кислоталарынын жана баштапкы жана калдык көмүрдүн кычкылдануусунан алынган продуктулар бири-биринен айырмаланат. Гумин кислоталары жана калдык көмүр көмүр кычкыл газынын жана буу менен учуучу кислоталардын түшүмдүүлүгүнүн жогорулашы менен мүнөздөлөт. Сууда эрүүчү ПЭКНЫН түшүмдүүлүгү төмөнкү ырааттуулукта төмөндөйт: баштапкы көмүр гумин кислоталары калдык көмүр, ал эми эрибеген кислоталардын түшүмдүүлүгү тескери ырааттуулукта.

Изилдөөнүн жыйынтыгы боюнча, аба - ырайы бузулган күрөң көмүрдөн алынган сууда эриген ПКнын курамында чыныгы карбон кислоталарынан тышкары, кычкылтекке бай башка кошулмалар да бар, кето жана Гидрокси кислотасы болушу мүмкүн.

Негизги сөздөр: бензол карбон кислоталары, бузулуу, кычкылдануу, функционалдык топтор, аба ырайы көмүр.

SYNTHESIS OF POLYCARBOXYLIC ACIDS FROM KARA-KECHE COAL

Abstract. This article presents the results of research on the oxidative destruction of coal in order to obtain polycarboxylic acids from them. Oxidation of carbons is an effective method for obtaining various chemical products and carbon materials based on them. In the destructive oxidation of coals, their organic mass is converted into a mixture of polycarboxylic acids (PCA) with a high yield of aromatic acids. The study of the composition and structure of these acids makes it possible to judge the peculiarities of the chemical structure of the solid fuel under study.

The mechanism of oxidation of separately original weathered coal, humic acids extracted from it and so-called residual carbon remaining after extraction of humic acids was studied. The products obtained from the oxidation of humic acids, original and residual carbon differ from each other. Humic acids and residual carbons are characterized by increased yields of carbon dioxide and volatile acids with steam. The yield of water-soluble PCA is reduced in the following sequence: original carbon > humic acids > residual carbon, and yield of insoluble acids in reverse order. According to the results of the study, it was revealed that in the composition of water-soluble PCA obtained from weathered brown coals, in addition to true carboxylic acids, there are other more oxygen-rich compounds, the presence of keto and hydroxy acids is possible.

Key words: benzenecarboxylic acids, destruction, oxidation, functional groups, weathered coal.

Выведение. В настоящее время уголь в основном используется как источник энергии и тепла. Но из угля, в силу их особой структурной организации, возможно получение многих химических соединений, позволяющих создавать ценные полимерные материалы, эффективные препараты медицинского и ветеринарного назначения, антиоксиданты, модификаторы процесса полимеризации, люминофоры, различные красители, многофункциональные свободные радикалы и др. [1].

В области не топливного использования углей сформировались перспективные направления, одним из которых является окислительная переработка [2].

Окисление является одним из эффективных методов, применяемых в области химической технологии для определения структуры органических соединений. Этим методом пользуются при установлении структуры многих природных, синтетических соединений, органической массы углей (ОМУ) и горючих сланцев [3].

При деструктивном окислении углей их органическая масса превращается в смесь поликарбоновых кислот (ПКК) с высоким выходом ароматических кислот. В

продуктах окисления угля присутствуют все изомеры бензолкарбоновых кислот (БКК), которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Изучение состава и структуры этих кислот позволяет судить об особенностях химической структуры исследуемого твердого топлива [4].

Цель исследования – получение бензолкарбоновых кислот окислением угля месторождения Кара-Кече.

Объект и методы исследования.

Объектом исследования является уголь месторождения Кара-Кече.

Окислению подвергали выветрившийся уголь с содержанием 65,39% гуминовых кислот. Окисление проводили перманганатом калия в щелочной среде при температуре 25°C.

Технический анализ и элементный состав выполнен по стандартным методам [5].

Содержание функциональных групп по методу Драгуновой [6].

Результаты исследований и их обсуждение.

Механизм окисления не выветрившихся углей предусматривает распад их до гуминовых кислот, а последних – до более низ-

комолекулярных кислот и газов. Был изучен механизм окисления отдельно исходного выветрившегося угля, выделенных из него гуминовых кислот и оставшегося после извлечения гуминовых кислот так называемого остаточного угля.

Их характеристика приводится в табл. 1.

Таблица 1. -Характеристика угля, гуминовых кислот и остаточного угля, %.

Исходный материал	Технический анализ			Элементный состав					Содержание функц. групп (-COOH/-OH), мг·экв/г
	W ^a	A ^d	(HA) ^{daf}	C	H	N	S	O	
Выветрившийся уголь	10,30	13,05	65,39	68,80	3,34	1,27	1,49	25,10	4,86/2,06
Гуминовые кислоты	4,48	1,62	-	67,24	3,11	1,0	0,46	28,19	3,45/3,58
Остаточный уголь	7,58	26,46	-	73,20	3,88	-	-	-	2,41/3,06

Окисление остаточного угля протекает также как и у исходного. Однако в остаточном угле полностью отсутствуют гуминовые кислоты, поэтому он окисляется труднее исходного и расход окислителя увеличивается.

Гуминовые кислоты, растворяясь в щелочной среде, образуют гуматы калия, которые являются более реакционноспособными, чем уголь; расход окислителя на их окисление больше, чем на окисление исходного угля. Это, по-видимому, объясняется тем, что при окислении гуминовых кислот

процесс образования и качество низкомолекулярных продуктов иные, чем у угля.

Продукты, полученные при окислении гуминовых кислот, исходного и остаточного угля отличаются друг от друга (табл.2). Для гуминовых кислот и остаточного угля характерны повышенный выход углекислого газа и летучих с паром кислот. Выход водорастворимых ПКК понижается в следующей последовательности: исходный уголь > гуминовые кислоты > остаточный уголь, а выход нерастворимых кислот в обратной последовательности.

Таблица 2. -Продукты окисления угля, гуминовых кислот и остаточного угля

Исходный материал	Распределение углерода в продуктах, %						C _{карб} /C _{общ}
	CO ₂	Летучие с паром кислоты	C ₂ H ₂ O ₄	Водораскислоты	Нераств. кислоты	Неокислуглерод	
Выветрившийся уголь	25,31	2,11	11,39	56,92	3,75	0	0,25
Гуминовые кислоты	33,41	3,36	8,06	45,99	8,02	0	0,33
Остаточный уголь	32,73	6,75	6,36	38,35	13,29	4,01	0,34

На основании полученных результатов можно высказать следующие предположения: выветрившийся бурый уголь месторождения Кара-Кече до нарушения его нативных связей, которое происходит в результате выделения гуминовых кислот, содержит больше структурных элементов лабильных по отношению к окислителю. Окисление их, очевидно, оказывает каталитическое действие и на более стабильные составляющие угольного вещества, в результате чего, вся горючая масса угля легко переходит в растворимые продукты. При этом, по-видимому, превалирует расщепление более сложных осколков угольного вещества (регенерированных гуминовых кислот), над окислительным распадом водорастворимых кислот. После разделения угольного вещества на гуминовые кислоты и нерастворимый в щелочном растворе остаточный уголь, два продукта уже не представляют собой простые слагаемые, средневзвешенные показатели которых характеризовали бы исходное угольное вещество.

Оксиароматические соединения легко окисляются щелочным перманганатом калия до щавелевой кислоты и углекислого газа. В исходном угле часть оксиаромати-

ческих структурных элементов находилась в более устойчивой форме, а другая часть, перешедшая в гуминовые кислоты и остаточный уголь, оказалась при раздельном окислении стабильнее. При окислении гуминовых кислот в нерастворимых кислотах выход углерода составил 8%, исходного угля – 3,8%, а из остаточного угля возрос до 13,3%, причем 4,0% углерода осталось в неокисленном остатке.

Водорастворимые ПКК являются сложной смесью различных кислот и составляют основную массу продуктов окисления выветренного бурого угля месторождения Кара-Кече. По внешнему виду они представляют собой темно-коричневый порошок. На воздухе гигроскопичны, хорошо растворяются в воде и в различных кислородсодержащих органических растворителях: ацетоне, диоксане, метилэтилкетоне, эфире, спиртах и др. Не растворяются в бензоле и других неполярных растворителях.

В табл. 3 дана характеристика водорастворимых ПКК, полученных при окислении щелочным перманганатом калия выветрившихся углей м. Кара-Кече. При температуре окисления 25°C содержание углерода в кислотах высокое, число кислых групп повышается по сравнению с исходным углем.

Таблица 3. - Характеристика водорастворимых ПКК

Тем- ра, °С	Выход кислот, %	Элементный состав, %				Атомарное отношение				Ч и с л о к и с л ы х г р у п п
		С	Н	N	O	С/Н	Н/С	С/О	Н/О	
25	56,12	54,30	4,16	0,45	41,08	1,10	0,91	1,76	1,60	2,08

Результаты изучения распределения кислорода по функциональным группам (табл.4) позволили установить в водорастворимых ПКК кроме карбоксильных групп, наличие фенольных гидроксидов, карбонильных и метоксильных групп и еще

какие-то неопределенные формы кислорода. Следовательно, в составе водорастворимых ПКК, полученных из выветрившихся бурых углей, помимо истинно карбоновых кислот присутствуют и другие более богатые кислородом соединения, возможно присутствие кето- и оксикислот.

Таблица 4. - Распределение кислорода по функциональным группам в водорастворимых кислотах

Содержание	Функциональные группы			
	Карбоксильная (-COOH)	Фенольная (-ОН)	Карбонильная (= CO)	Метоксильная (-OCH ₃)
функциональных групп, мг-экв/г	9,58	2,62	0,85	9,43
кислорода по функциональным группам, %	30,66	4,19	1,35	0,69

Заключение. Исследования показали, что из выветрившихся углей можно получить поликарбоновые кислоты.

Литература

1. Шпирт М.Я., Горлов Е.Т., Шумовский А.В. Концепция технологического комплекса переработки отходов добычи и обогащения углей с получением широкого спектра товарной продукции // ХТТ. 2019. № 6. С. 35-40.
2. Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А. и др. Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей // Научное обозрение. Технические науки. 2016. № 4. С. 101-106.
3. Батина М.В. Превращения органического вещества низкометаморфизованных углей различного генотипа при озонолизе. Дис. к.х.н. Москва. 2009.
4. Сарымсаков Ш. К вопросу о составе и химических сырьевых качествах выветрившихся бурых углей некоторых месторождений Киргизии. Дис. к.х.н. Фрунзе. 1968.
5. Августевич И.В., Сидорчук Е.И., Броновец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. М.: «Реклама мастер», 2018. 576 с.
6. Жоробекова Ш.Ж., Королева Р.П. Методы анализа гуминовых веществ. Бишкек, 2011. 160 с.