

**OBTAINING CARBON-MINERAL SORBENTS BASED ON SHUNGITE AND USING THEM TO CLEAN WASTE AND HOUSEHOLD WATER**

**S.A. Yefremov, S.V. Nechipurenko, A.A. Atchabarova, A.T. Kabulov, M.K. Nauryzbayev**

*On the developed technology flotation enrichments of shungit breeds of Kazakhstan the carbon concentrate of a constant chemical compound for alternative replacement of the carbon materials used in electrometallurgy by manufacture of carbon - mineral sorbents, as a substitute of technical carbon and in quality of filler in composite materials can be received.*

**УДК 547.992.2**

**ГУМУС ЖӘНЕ ФУЛЬВОҚЫШҚЫЛДАРЫ – ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШ  
РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

**Ж.Т. Ешова, Ж.Қ. Қайырбеков, Е.А. Әубәкіров, А.С. Дайынова,  
Р.С. Баширбаева, А.Н. Алиханова**

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті**

*Ой-Қарағай кен орыны көмірінен бөлініп алынған фульво- және гумус қышқылдарының мөлшеріне қарай Fe (III, II) модельді жүйесінің редокс-потенциалының өзгерісі зерттелді.*

Гумин қышқылдары – табиғи жаңғыш кендерге (шымтезек, қоңыр көмір, тас көмір) сілті ерітіндісімен әсер еткенде қою қоңыр түске боялатын органикалық заттар. Сілті ерітінділеріне минералды қышқылдармен бейтараптану реакциясын жүргізсе, аморфты қоңыр түсті тұнба түзіледі /1/. Көмір түзілуінің шымтезек сатысында өсімдік қалдықтары жер қыртысында әртүрлі микроорганизмдердің әсерінен гумин қышқылдарына айналады. Табиғатта гумин қышқылының түзілуінің тағы бір жолы – тотығу процесі. Бұл процесс атмосферадағы немесе судағы еріген оттегінің көмірге немесе басқа органикалық заттарға әсер етуі арқылы жүреді. Шымтезек пен қоңыр көмірден алынған гумин қышқылдары көмірдің тотығуы процесінде түзілген гумин қышқылдарынан көміртегінің сутегіне қатынасы бойынша ерекшеленеді /2/.

Гумин қышқылдары – құрылымдары ұқсас, молекулалық салмақтары бойынша ерекшеленетін органикалық қосылыстардың жиынтығы. Ерігіштік қасиеттеріне қарай оларды үш түрге бөлуге болады: суда еритіні – фульвоқышқылдар, спирттерде еритіні – гиматомелан қышқылдары және суда да спирттерде де ерімейтін, бірақ сілтілерде еритін түрі – гумус қышқылдары. Гумин қышқылдарының негізгі бөлігін осы гумус қышқылдары құрайды. Бұл қосылыстардың құрамына гиматомелан, гумус, фульвоқышқылдарымен қоса аминақышқылдар, пептидтер, полисахаридтер және көптеген микроэлементтер кіреді.

Гумин қышқылдары мен олардың тұздарының практикалық маңыздылығы физика-химиялық сипаттамаларымен түсіндіріледі. Бұл сипаттамаларға ионалмастырғыштық, сорбциялық және гидрофильді қасиеттері жатады. Сілтілік металдардың суда еритін тұздары гидрофобты және гидрофильді фрагменттері арқылы фазалар бөлінуінің әртүрлі беттерінде адсорбцияға қабілетті және беттік активті заттар сияқты қасиет көрсетеді. Сол себепті сілтілік металдардың гуматтары құрылымдық-механикалық қасиеттерді реттеуші және өндірістік маңызды дисперсті жүйелер мен материалдарды тұрақтандырушы ретінде қолданылады. Гуминді қосылыстардың құрамы мен құрылысын зерттеу маңызды мәселелердің бірі болып табылады. Гумин қышқылдары сорбенттер, гидролиз процесінде катализатор ретінде, фотосенсибилизатор және сөндіргіш заттар ретінде қолданылады, жарықты жұтатын және жарық энергиясын басқа сулы ерітінділерге тасымалдай алатын қасиет көрсетеді /3/.

Техникада табиғи гумус қышқылдарының және олардың тұздарының катализдік қасиеттері тоқыма-химиялық технологияда тотығу-тотықсыздану реакциясына негізделген. Ронгалитті-поташ әдісімен мақта-маталарды шығару өндірісінде талшықтарға куб бояуларын отырғызуда табиғи гумус қышқылдарының катализдік қасиеттері /4/-жұмыста зерттелген. Суда ерімейтін кубтық бояулары молекула құрамындағы карбонильді (хинонды) топтардың тотықсыздануы нәтижесінде ерігіштік қасиетке ие болады. Келесі тотығу процесі бояғышты бастапқы формасына алып келеді. Бастапқы бояғыш зат суда ерімейтіндіктен тоқыма материалына берік байланысады. Куб бояуларының тотықсыздануын жылдамдату үшін тотығу-тотықсыздану қасиетін көрсететін антрахинон

туындыларын катализатор ретінде қолдануға болады [5]. Олардың катализдік белсенділігінің механизмін сатылы тотығу-тотықсыздану реакциясы ретінде қарастыруға болады. Тотықтырғыш ең алдымен катализатор молекуласымен әрекеттеседі және оны бояғышты оңай тотықсыздандыратын гидрохинонды түрге ауыстырады.

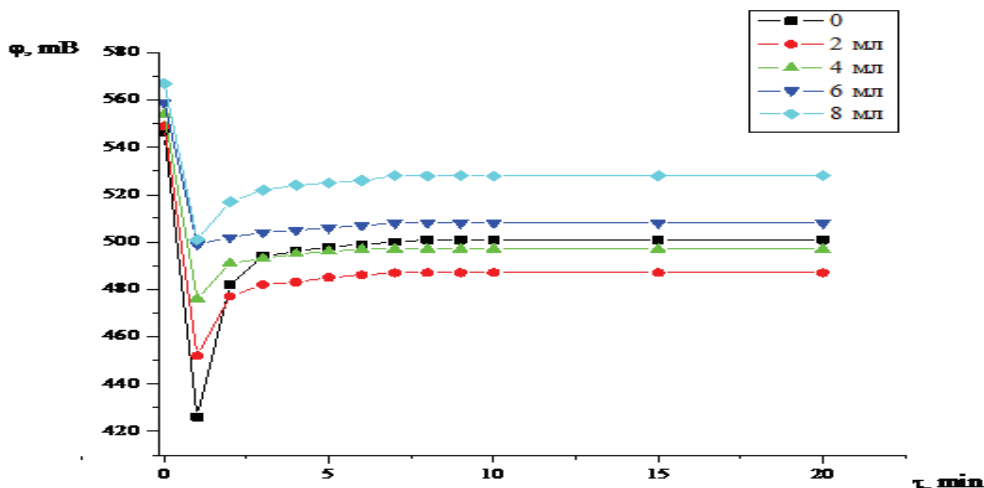
Табиғи гумин қышқылдарының биосферадағы атқаратын функцияларының бірі – органикалық экотоксиканттардың айырылуындағы жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларын катализдеу. Молекуласында хинонды топтардың болуы бұл қосылыстарды әртүрлі тотықсыздандырғыштар қатысында редокс-реакциялардың катализаторы ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Бұған дейінгі зерттеулерде Мамыт кен орыны көмірінен бөліп алынған гумин қышқылдарының модельді жүйелердегі катализдік қасиеттері [6,7]-ші жұмыстарда зерттелген. Бұл жұмыста Ой-Қарағай кен орыны көмірінен бөлініп алынған гумус және фульвоқышқылдарының катализдік қасиеттері ауа қатысында модельді ред-окс жүйені (Fe (III, II қосылысы) натрий сульфитімен тотықсыздандыру реакцияларында зерттелді.

Темірдің тұзы натрий сульфитімен оңай тотықсызданып, соңынан тотықсызданған түрі ауадағы оттегімен тотығып, процестің катализдік жүйесі тұйықталады. Процесс келесі реакциялармен сипатталады:



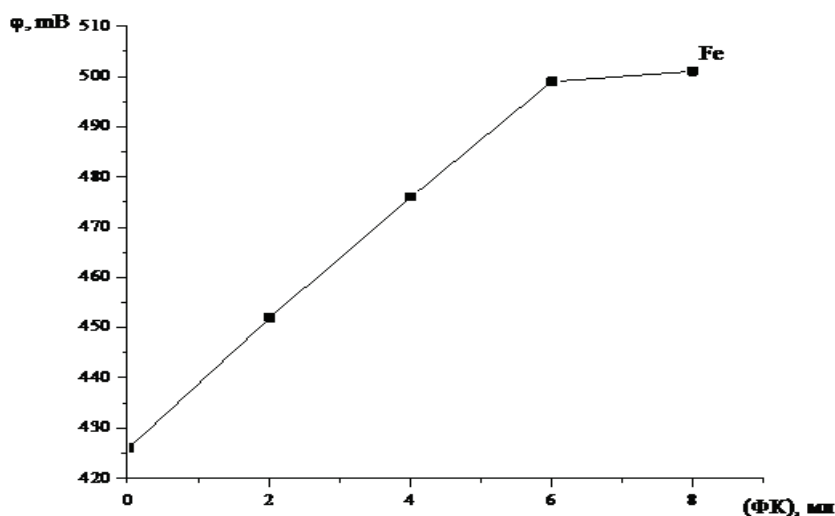
1-суретте Fe (III) – Fe (II) жүйесінде катализаторсыз және фульвоқышқылы қатысында тотығу-тотықсыздану потенциалдарының ( $\varphi$ ) уақыт ( $\tau$ ) бойынша өзгерісінің кинетикалық қисықтары кескінделген.



1-сурет. Fe (III, II) жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалының уақытқа байланысты өзгерісінің графигі. T = 25 °C

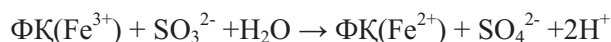
Катализаторсыз Fe (III) – Fe (II) жүйесінің бастапқы тотығу-тотықсыздану потенциалы 546 мВ құрайды. Жүйеге натрий сульфитін енгізгенде жүйе потенциалы 426 мВ дейін төмендейді. Бұдан ары қарай жүйеде потенциал біртіндеп артып, 501 мВ тұрақталады. Себебі Fe (II) иондарының ауадағы оттегімен тотығуы жүреді. Тотығу-тотықсыздану жүйесіне көлемі 2 мл фульвоқышқылының ерітіндісін қосқан кезде, бастапқы потенциалы 549 мВ ауытқиды. Жүйеге тотықсыздандырғышты (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) қосқанда, потенциал мәні 423 мВ дейін төмендейді. Ары қарай жүйеде потенциал біртіндеп артып, 487 мВ дейін көтеріледі. Зерттелген жүйеге фульвоқышқылы ерітіндісінен 4 мл қосқанда, бастапқы потенциал 554 мВ көтеріледі. Бұдан кейін тотықсыздандырғышты енгізгенде жүйедегі потенциал 476 мВ төмендеп, ары қарай 497 мВ дейін жылдам тұрақтанады. Катализатор мөлшерін 6 мл жеткізгенде, бастапқы потенциал мәні 559 мВ көрсетеді. Жүйеге тотықсыздандырғышты қосқанда редокс-потенциал 499 мВ төмендеп, 508 мВ шамасында бірден тұрақтанады. Бұдан ары фульвоқышқылының көлемін 8 мл жеткізгенде, бастапқы редокс-потенциал 567 мВ көрсетеді. Натрий сульфитін енгізгеннен кейін жүйедегі потенциал 501 мВ төмендеп, ары қарай баяу көтеріліп, 528 мВ тұрақтанады.

Fe (III) иондарының бастапқы потенциалының мәні тотықсыздану процесінің жылдамдық көрсеткіші бола алады /6/.  $\varphi_{\text{баст.}} = 449$  мВ (2 мл ФК),  $\varphi_{\text{баст.}} = 476$  мВ (4 мл ФК),  $\varphi_{\text{баст.}} = 499$  мВ (6 мл ФК),  $\varphi_{\text{баст.}} = 501$  мВ (8 мл ФК). Фульвоқышқылдары құрамының ерекшелігі ретінде олардың молекуласының амина, амидо, метоксильді, карбоксильді, фенолды және спиртті гидроксильдермен қаныққандығын айтуға болады.



2-сурет. Fe (II) қосылысының ауадағы оттегімен тотығу потенциалына фульвоқышқылдары мөлшерінің әсері, T = 25 °C

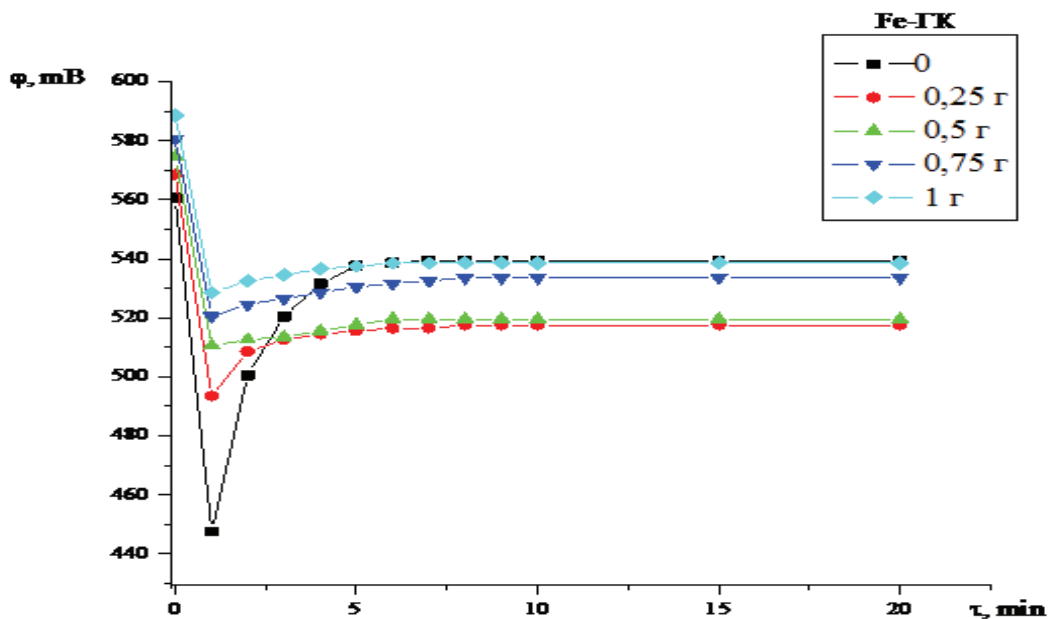
Фульвоқышқылы молекуласы Fe (III) ионымен комплексті қосылыс түзіп, нәтижесінде Fe (III) – Fe (II) жүйесінде реакцияның оңға қарай ығысуын жылдамдататын жаңа редокс потенциалдары пайда болып, жүйенің натрий сульфитімен тотықсыздану процесінің жылдамдығы артады. Бұл процесті келесі реакциямен сипаттауға болады:



2-суретте Fe (III) – Fe (II) жүйесіне енгізілген фульвоқышқылы мөлшерінен редокс-потенциалдар өзгерісінің тәуелділігі келтірілген. Суретте көрсетілгендей катализаторсыз бастапқы потенциал мәні 426 мВ құрайды. Фульвоқышқылдарының мөлшерін арттығанда (2-8 мл) жүйе потенциалының мәні 449 мВ-тан 501 мВ-қа дейін жоғарылайды. Еріткіш пен лиганд табиғатына қарай  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  жартылай реакциясы потенциалының өзгерісі 360-500 мВ аралығында өзгереді /8/. Бұдан фульвоқышқылдары Fe (III) – Fe (II) жүйесінде тотығу-тотықсыздану реакциясын катализдейтіндігін көруге болады.

3-суретте Fe (III) – Fe (II) жүйесіне катализаторсыз және гумус қышқылдары қатысында редокс-потенциалдың (φ) уақыт (τ) бойынша өзгерісінің кинетикалық қисықтары келтірілген.

Суретте көрсетілгендей, катализаторсыз Fe (III) – Fe (II) жүйесінің бастапқы тотығу-тотықсыздану потенциалы 561 мВ құрайды. Жүйеге тотықсыздандырғышты ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) енгізгенде жүйе потенциалы 448 мВ дейін төмендейді. Бұдан ары қарай  $\text{Fe}^{2+}$  иондарының ауадағы оттегімен тотығуынан жүйеде потенциал біртіндеп артып, 540 мВ тұрақталады. Тотығу-тотықсыздану жүйесіне мөлшері 0,25 г гумус қышқылын қосқанда бастапқы потенциал 569 мВ ауытқиды. Жүйеге тотықсыздандырғышты ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) енгізгенде потенциал мәні 494 мВ дейін төмендеп, түзілген  $\text{Fe}^{2+}$  иондарының ауадағы оттегімен тотығу процесі жылдам жүріп, 518 мВ шамасында тұрақты мәнге ие болады. Гумус қышқылының массасын 0,5 г арттырғанда бастапқы потенциал 575 мВ көрсетеді. Жүйеге натрий сульфитін енгізгенде потенциал мәні 511 мВ төмендеп, 520 мВ шамасында тұрақтанады. Fe (III) – Fe (II) жүйесіне гумус қышқылдарының массасын 0,75 -1,0 грамм аралығында қосқанда, бастапқы потенциал мәндері сәйкесінше 581 мВ және 589 мВ құрайды. Бұдан ары тотықсыздандырғышты қосқанда жүйедегі потенциалдар 521 мВ пен 526 мВ төмендеп, бірден тұрақтанады 534 мВ пен 539 мВ шамаларында.



3-сурет. Гумус қышқылдары қатысында Fe (III, II) жүйесінің тотығу-тотықсыздану потенциалының уақытқа байланысты өзгерісі.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ой-Қарағай кен орыны көмірінен бөлініп алынған гумус қышқылдарының құрамын ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу нәтижелері ГҚ-ның құрамында карбоксильді топтардың басым болатындығын көрсетті. Fe (III) иондары гумус қышқылдарымен комплексті қосылыс түзуіп, түзілген комплексті қосылстар редокс-потенциалдың өзгерісіне әсері мүмкін екенін байқауға болады.

Көмірден алынған ГҚ-дың ИҚ-спектрінің нәтижелерінде ароматты және арилалкилді эфирлер ( $1262\text{ см}^{-1}$ ), фенолдар ( $1230-1140\text{ см}^{-1}$ ) және біріншілік спирттердің ( $1103-1036\text{ см}^{-1}$ ) жұтылу жолақтары орташа деңгейде, ал біріншілік, екеншілік спирттердің ( $1399\text{ см}^{-1}$ ) жұтылу жолақтары төмен екендігі айқындалды. Гумус қышқылдарының құрамында бастапқы көмірге карағанда тербеліс жиілігі  $1709\text{ см}^{-1}$  карбон қышқылдарының, тербеліс жиілігі  $2852\text{ см}^{-1}$  арендердің жұтылу жолақтары пайда болатынын көрсетеді.

Гумус қышқылдарының массасын 0,25 грамнан 1 грамға дейін арттырғанда, бастапқы потенциал мәні 494 мВ-тан 526 мВ-қа дейін өзгереді. Бұдан гумус қышқылдары да фульвоқышқылдары сияқты темір иондарымен комплексті қосылыстар түзіп, нәтижесінде тотығу-тотықсыздану процестерін катализдейтіндігін көруге болады.

### Әдебиеттер

1. Забрамный Д.Т. Углеруминовые кислоты и их использование – Ташкент: ФАН, 1980. –86 с.
2. Наумов Г.В. Торф в биотехнологии. Под ред. Лиштвина И.И. Минск: Наука и техника, 1987. –148 с.
3. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв.-М.: Высшая школа, 2005. –558 с.
4. Власова Е.А., Вашурина И.Ю., Погорелова А.С., Калинин Ю.А. Гумусовые кислоты торфа – катализаторы процесса восстановления хинонных группировок в молекулах кубовых красителей // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 7. С. 1130-1133.
5. Якимчук Р.П., Мищенко А.В., Булушева Н.Е. Применение кубовых красителей.-М.: Легпромбытиздат, 1985. –192 с.
6. Каирбеков Ж.К., Жумабаева Г.К., Сманова Б.С., Голодов В.А. Использование гуминовых (фульво-) кислот в качестве катализаторов восстановительных реакций // Материалы международной научно-практической конференции «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах». Караганды, 2005. С. 285-287.
7. Каирбеков Ж.К., Жумабаева Г.К., Голодов В.А., Турдыкулова А.К. Использование гуминовых (фульво-) кислот в качестве катализаторов восстановительных реакций // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2005. № 3 (39).С.59-63.
8. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. –384 с.

## ФУЛЬФО- И ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Ж.Т. Ешова, Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров, А.С. Дайынова, Р.С. Баширбаева, А.Н. Алиханова

*Исследовано изменение редокс-потенциалов модельной системы Fe (III, II) в зависимости от содержания фульво- и гумусовых кислот, выделенных из угля Ой-Карагайского месторождения.*

## THE FULFO - AND HUMUS ACIDS – CATALYSTS REGENERATIVE REACTIONS

Zh.T. Eshova, Zh.K. Kairbekov, E.A. Aubakirov, A.S. Daiynova, R.S. Bashirbaeva, A.N. Alihanova

Change of redoks-potentials of modeling system Fe (III, II) depending on the maintenance fulvo - and humus the acids evolved from coal of the Oh-Karagaj deposit is investigated.

УДК 665.591

## КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева,  
Г.Н. Мухамбетова

Атырауский Институт Нефти и Газа, 060002, г. Атырау, пр. Азаттык, 1, тел: 35-46-54,  
e-mail: [aing-atr@nursat.kz](mailto:aing-atr@nursat.kz)

*Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это углеводородный газ, сопутствующий нефти и выделяющийся при ее добыче. ПНГ – ценнейшее углеводородное сырье наряду с нефтью и природным газом. Попутно добываемого «жирные» нефтяные газы являются основным сырьем нефтехимического производства, и поэтому было бы непозволительно просто сжигать такое богатство.*

Казахстан обладает огромными природными богатствами. На территории республики имеются крупные месторождения многочисленных полезных ископаемых, позапасам и разнообразию которых она является одним из богатейших регионов мира. Поэтому в Казахстане созданы почти все основные отрасли промышленности.

В последние годы все большую долю сырья в нефтехимической промышленности занимают попутные газы нефтяных месторождений. В этом плане наибольший интерес по своему химическому составу и свойствам представляют попутные нефтяные газы (ПНГ).

Нефтяной попутный газ, добываемый с нефтью из нефтяных скважин, является экологически чистым высококалорийным топливом и ценным сырьем для нефтехимического производства. Тем не менее, при эксплуатации многих месторождений часть нефтяного газа, не находя применения, пока сжигается в факелах. Однако, стоит отметить, что сжигание попутного газа оказывает негативное влияние как на состояние окружающей среды, так и на здоровье человека. Сегодня большое внимание уделяется методам полезного использования попутного нефтяного газа /1/.

Важным показателем для каждого нефтяного месторождения является газовый фактор нефти – количество попутного нефтяного газа, приходящегося на одну тонну добываемой нефти. Для каждого месторождения этот показатель индивидуален и зависит от природы месторождения, характера его эксплуатации и длительности разработки и может составлять от 1-2 м<sup>3</sup> до нескольких тысяч м<sup>3</sup> на одну тонну.

С точки зрения эффективного использования невозполнимых источников природных ресурсов проблема утилизации ПНГ является одной из самых значимых и актуальных на сегодняшний день. Попутный нефтяной газ выходит из недр нашей земли вместе с нефтью, и всегда рассматривался скорее как побочный продукт. Переработка попутного нефтяного газа и движение в направлении по увеличению переработки, одновременно решает экологические, экономические, социальные задачи.

Основными компонентами ПНГ являются углеводороды – от метана до гексана, включая изомеры С<sub>4</sub>С<sub>6</sub>. Неуглеводородные составляющие могут быть представлены азотом, углекислым газом, гелием, аргоном, а также сероводородом, количество которого иногда достигает нескольких процентов. Иногда встречается водород /2/.