

*Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А.***ГУМИН КОМПОЗИТТЕРИН СИНТЕЗДӨӨ ЖАНА МҮНӨЗДӨӨ***Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А.***СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ***N.N. Mambetzhanova, A.D. Kerimbaeva, A.A. Zaripova***SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF HUMIC COMPOSITES**

УДК: 533.9: 537.52 (575.2) (04)

Таш көмүрдүн, айрыкча кычкылданган катмарларынын отун катары колдонулушунан сырткары, азыркы учурдагы абалы чон мааниге ээ. Андыктан, альтернативдүү ыкмалар жана технологияларды колдонуу аркылуу аларды кайра иштетүү процесстерин оптималдаштыруу максатында ар кандай маселелер каралууда. Кычкылданган көмүрдү ар түрдүү химиялык материалдарды (гумин кычкылдыктары ж.б.) жана алардын натыйжасында баалуу техникалык азыктарды алуу максатында химиялык трансформациялоого негизги булактардын бири катары карасак болот. Мындай органикалык полимерлердин химиялык табигаты жана физико-химиялык касиеттери табигый объектилер катары, бир катар функцияларды аткарышат, атап айтканда: жандуу организмдерге биометаллдардын жеткизилишин көзөмөлдөө, оор металлдардын зыяндуу таасирин азайтуу. Бул объектилердин макролигандык жана полифункционалдык касиеттеринин активдүү кошундусу алардын негизинде жаны модификацияланган композиттик материалдарды алууга кенири мүмкүнчүлүк берүүдө. Бул иште темир менен неодимдин оксиддери жана гидроксиддеринин нанобөлүкчөлөрүнүн гумин кислотасынын полимердик молекуласы менен стабилдештирүү мүмкүнчүлүгү, синтезделген гумин композиттеринин фазалык курамына жана түзүлүшүнө алуу шарттарынын тийгизген таасирлери каралган. Гуминдик композиттик материалдарды алууга темир менен неодимдин туздарынын, гумин кислоталарынын концентрацияларын, эритмелердин рН жана синтездөөнүн температурасын өзгөртүү менен бир катар эксперименттер жүргүзүлгөн. Алынган наноккомпозиттердин үлгүлөрүнө мүнөздөмө рентгендик дифракция жана электрондук микроскопия ыкмаларын колдонуу аркылуу берилди.

Негизги сөздөр: гумин кислоталары, магнетиттин нанобөлүкчөлөрү, неодимдин гидроксидинин нанобөлүкчөлөрү, наноккомпозиттер, полимердик наносорбенттер.

Современное состояние проблемы показывает, что нетопливное использование природных углей, особенно окисленных в пластах, имеет важное значение. В этой связи, рассматриваются разные задачи, позволяющие с применением альтернативных подходов и технологий оптимизировать процессы их переработки. Так, окисленные угли можно рассматривать как сырьевой источник для хи-

мической трансформации с целью получения разнообразных химических материалов (гуминовые кислоты и др.) и технически ценных продуктов на их основе. Химическая природа и физико-химические свойства этих органических полимерных материалов показывают, что, являясь природными объектами, они выполняют ряд функций, среди которых можно выделить: регулирование доступности биометаллов для живых организмов, снижение токсичного действия тяжелых металлов. Активное сочетание макролигандных и полифункциональных свойств этих объектов открывает широкие возможности для получения на их основе новых модифицированных композитных материалов. В работе рассмотрена возможность стабилизации наночастиц оксида, гидроксида железа и неодима полимерной молекулой гуминовых кислот, с рассмотрением влияния условий их получения на формирование структуры и фазовый состав синтезированных гуминовых композитов. Для получения гуминовых композитных материалов были проведены серии экспериментов с вариацией концентрации солей железа и неодима, гуминовых кислот, рН раствора и температуры синтеза. Характеристика полученных образцов наноккомпозитов была проведена с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, наночастицы магнетита, наночастицы гидроксида неодима, наноккомпозиты, полимерные наносорбенты.

The current state of the problem shows that the non-fuel use of natural coals, especially the ones which are oxidized in the seams, is important. In this regard, various tasks are considered that allow using alternative approaches and technologies to optimize their processing conversions. So, oxidized coals can be considered as a raw material source for chemical transformation in order to obtain a variety of chemical materials (humic acids, etc.) and technically valuable products based on them. The chemical nature and physicochemical properties of these organic polymeric materials show that, because of their natural objects, they perform a number of functions, among which are: regulation of the availability of biometals for living organisms, reduction of the toxic effect of heavy metals. The active combination of macroligand and multifunctional properties of these objects opens up wide possibilities for obtaining new modified composite materials on their basis. The paper considers the pos-

sibility of stabilization of nanoparticles of iron oxide, iron hydroxide and neodymium by a polymer molecule of humic acids, with consideration of the influence of the conditions to their preparation on the formation of the structure and phase composition of the synthesized humic composites. To obtain humic composite materials, a series of experiments were carried out with changes in the concentration of iron and neodymium salts, humic acids, pH of the solution, and synthesis temperature. The characterization of the obtained nanocomposites of samples was carried out using transmission electron microscopy and X-ray diffraction.

Key words: humic acids, magnetite nanoparticles, neodymium hydroxide nanoparticles, nanocomposites, polymer nanosorbents.

Введение. Современное состояние проблемы показывает, что нетопливное использование природных углей, особенно окисленных в пластах, имеет важное значение. В этой связи, рассматриваются разные задачи, позволяющие с применением альтернативных подходов и технологий оптимизировать процессы их переработки. Так, окисленные угли можно рассматривать как сырьевой источник для химической трансформации с целью получения разнообразных химических материалов (гуминовые кислоты и др.) и технически ценных продуктов на их основе [1-4]. Химическая природа и физико-химические свойства этих органических полимерных материалов показывают, что, являясь природными объектами, они выполняют ряд функций, среди которых можно выделить: регулирование доступности биометаллов для живых организмов, снижение токсичного действия тяжелых металлов. Более того, использование макролигандных и полифункциональных свойств этих объектов открывает широкие возможности для получения на их основе новых модифицированных композитных материалов. В частности, синтез последних показывает, что сочетание свойств полимерной матрицы гуминовых кислот, позволяет использовать их в качестве стабилизатора наночастиц [5-10].

Целью работы является синтез гуминовых композитных материалов, с введением наночастиц магнетита, гидроксидов железа и неодима в полимерную структуру гуминовых кислот, и изучение влияния условий их получения на физико-химические свойства продуктов.

Экспериментальная часть. Объекты и методы исследования. В работе для получения гуминовых кислот и их дальнейшей химической модификации в целях синтеза композитов были использованы пробы окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия.

Щелочная экстракция угольных проб позволила выделить гуминовые кислоты (ГК) и провести их физико-химическую характеристику.

В качестве исследуемых материалов рассмотрены гуминовые композиты: порошки магнетита, гидроксидов железа и неодима, полученные осаждением из нитратных и хлоридных солей и стабилизированные макромолекулой гуминовых кислот.

Для получения гуминовых композитных материалов были проведены серии экспериментов с вариацией концентрации солей железа и неодима, гуминовых кислот, pH раствора и температуры синтеза. Для получения наночастиц Fe_3O_4 был также использован модифицированный метод «старения».

Получение наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$: в качестве исходного вещества использован нитрат неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, окисление проводилось в сильнощелочной среде ($\text{pH} \geq 10-12$), при температурах 35-65°C.

Получение нанокompозита $\text{Nd}(\text{OH})_3$ - ГК и Fe_3O_4 - ГК (*ex situ*): продукты первичного синтеза после промывания разбавлялись дистиллированной водой (около 20-30 мл). Затем в систему вводили необходимое количество гумата натрия (3-5 г) или модифицированных гуминовых кислот (4-5 г). Реакционная система перемешивалась при 25-50°C, в течение 30-60 минут, после полученный композит помещали в эксикатор с P_2O_5 , на два дня, с последующей сушкой в вакууме при 40°C.

Для физико-химической характеристики образцов гуминовых кислот: содержание углерода и водорода в гуминовых кислотах определяли методом Прегля в модификации Коршун и Гельман, содержание азота – по методу Кьельдаля, результаты анализа вычисляли в процентах на сухую беззольную массу. Общее содержание кислых групп в гуминовых кислотах определяли баритным методом, а для определения содержания карбоксильных групп использовали ацетатный метод. Идентификация синтезированных частиц и гуминовых композитов была проведена с использованием сканирующей и туннельной микроскопии, электронной дифракции.

Результаты и обсуждение. В результате щелочной экстракции проб окисленного бурого угля месторождения Кызыл-Кия были выделены гуминовые кислоты, физико-химическая характеристика которых приведена в таблице 1. Для дальнейшей химической модификации была использована фракция с молекулярной массой $M_r = 25000$ kDa.

Таблица 1

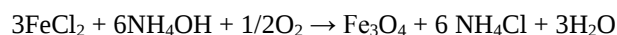
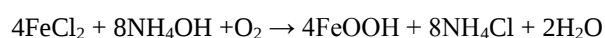
Физико-химическая характеристика гуминовых кислот

ГК, %	Зола А, %	Влага W, %	Элементный состав, %					Содержание функциональных групп, мг-экв/г	
			C	H	N	S	O	-COOH	-OH
60.0	5,10	8,97	63.63	3.89	1.71	0.5	30.27	4.80	3.03
61.8	4,75	8,43	62.33	3.49	1.28	0.3	32.60	4.67	2.83

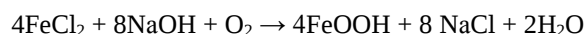
Выявлено, что концентрация и природа осадителя – водные растворы аммиака и гидроксида натрия, влияют на размеры и форму образующихся частиц. Для этого в серии экспериментов с вариацией концентрации солей железа и неодима, гуминовых кислот, pH раствора и температуры синтеза (25-50°C) были получены образцы гуминовых композитных материалов. Так, использование в синтезе раствора аммиака (5-8%) в качестве осадителя показало, что наблюдается образование фазово-чистых частиц α -FeOOH, представляющих собой «снопики» из отдельных желто-оранжевых удлинённых кристаллов.

Увеличение концентрации раствора аммиака приводит к образованию смеси частиц гидроксида железа α -FeO(OH) и магнетита Fe_3O_4 . В общем виде эти

реакции можно показать в следующем виде:



Использование раствора гидроксида натрия для осаждения частиц приводит к получению желто-оранжевых игольчатых кристаллов α -FeOOH.



Анализ электронных микрофотографий, синтезированных образцов наночастиц показал, что α -FeOOH собраны в «снопики» из отдельных кристалликов, тогда как частицы магнетита Fe_3O_4 имеют кубическую форму (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотография частиц, полученных окислением: а) α -FeOOH; б) α -FeOOH; в) Fe_3O_4 .

При использовании метода «старения» было выявлено, что для получения наночастиц с размером частиц более 30 нм предпочтительно проведение синтеза при определенной температуре. Это обусловлено тем, что варьирование этого фактора приводит к изменению размера синтезированных частиц до их стабилизации полимерной молекулой гуминовых кислот. Для решения этого вопроса, были проведены

серии экспериментов, в которых изменение температуры связывалось с условиями и продолжительностью синтеза.

Синтез наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$ проводили в сильно-щелочной среде, что позволило получить частицы $\text{Nd}(\text{OH})_3$, представляющие собой «снопики» из отдельных игольчатых кристаллов бледно-фиолетового цвета (рис. 2).

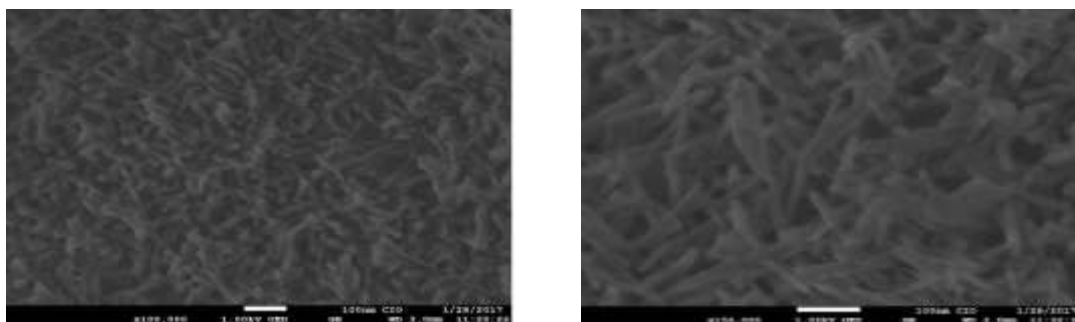


Рис. 2. Микрофотография частиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$, полученных окислением в сильнощелочной среде.

Анализ дифрактограмм, полученных для наночастиц магнетита, гидроксида железа и неодима, а также синтезированных при различных условиях гуминовых композитов также выявил характерные различия в их структурах (рис. 3). Так, уширения и формы профиля дифракционных кривых позволяют провести количественную оценку дисперсности, в частности распределения кристаллитов по размерам и

рассмотреть вклад этих уширений для каждого анализируемого вещества. Выявлено, что уширение дифракционных пиков обусловлено присутствием большого количества кристаллитов в размере 5-10 нм, позволяющим характеризовать синтезированные образцы наночастиц и гуминовых композитов как рентгеноаморфные вещества (рис 3: а, в, г, д, е).

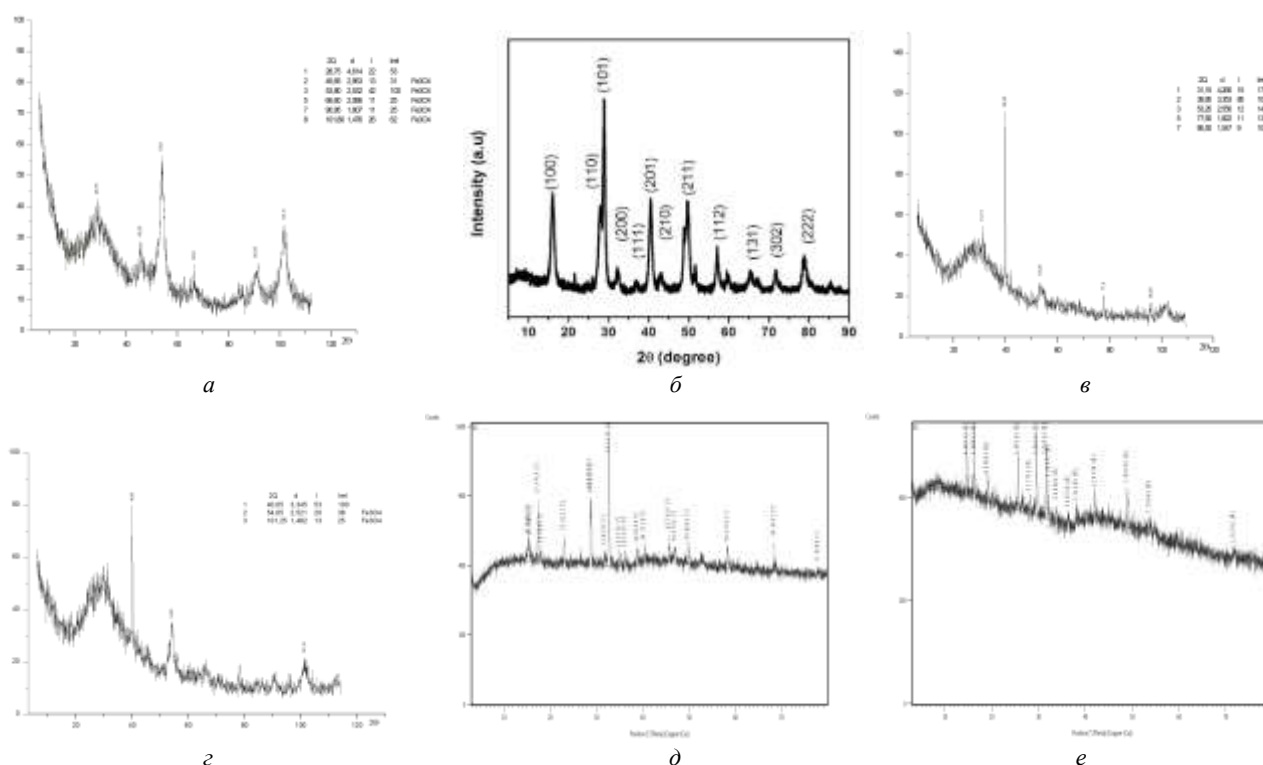


Рис. 3. Дифрактограммы наночастиц и гуминовых композитов: а) Fe_3O_4 , б) $\text{Nd}(\text{OH})_3$, в) Fe_3O_4 -ГК (*in situ*), г) Fe_3O_4 -ГК (*ex situ*), д-е) $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$ -ГК (д- 40°C, е - 50°C).

Характер дифрактограммы, полученной для наночастиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$, показывает, что этот образец в отличие от других, можно отнести к поликристаллическим структурам. Это вероятно обусловлено тем, что при заданном значении длины волны каждому максимуму, проявляющемуся под определенным углом в профиле дифракционных пиков, соответствует свое значение межплоскостного расстояния. Анализ этих величин позволяет провести количественную оценку

дисперсности синтезированных образцов, в частности форму и распределение кристаллитов по размерам [11].

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции выявлено, что синтезированные образцы наночастиц магнетита, гидроксидов железа и неодима различаются по своим свойствам: кристаллической форме, размеру и цвету частиц (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические свойства оксидов и гидроксидов железа и неодима

№	Химическая формула	Цвет	Форма частиц	Сингония	Пар.реш.
1.	$\alpha\text{-FeOOH}$	Желто-оранжевый	Игольчатые кристаллы	Ромбическая	$a=4.608\text{\AA}$ $b=9.957\text{\AA}$ $c=3.021\text{\AA}$
2.	Fe_3O_4	Черный	Кубические кристаллы	Кубическая	$a=8.396\text{\AA}$
3.	$\text{Nd}(\text{OH})_3$	Голубой (бледно-фиолетовый)	Игольчатые кристаллы	Гексагональная	$a=0.642\text{\AA}$ $c=0.374\text{\AA}$

Таким образом, методами химического соосаждения из растворов солей железа и неодима с использованием вариации природы осадителей выделены порошки магнетита, гидроксида железа и неодима, а также гуминовых композитов. Рассмотрено влияние pH раствора и продолжительности синтеза на свойства полученных продуктов. Последующее изучение фазового состава синтезированных частиц и гуминовых композитов показало, что состав, кристаллическая форма, размер и цвет частиц определяются условиями проведения и продолжительностью синтеза.

Литература:

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. - М.: МГУ, 1990. - 325с.
2. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. - Фрунзе: Илим, 1987. - 194 с.
3. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт. // Химический журнал Казахстана. - 2010. - №3. - С. 126-132.
4. Кыдралиева К.А., Муратов В.С., Терехова В.А., Жоробекова Ш.Ж. Оптимизация процессов биоконверсии органического сырья с целью получения биопродуктов композитного действия. / Международная научная кон-

ференция "Пути развития биотехнологии в Туркменистане". 20-21 ноября 2013г. - Ашхабад, Туркменистан.

5. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/А.И. Гусев. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. - 416 с.
6. Závěta K. et al. Superparamagnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles: Mössbauer spectroscopy and d.c. magnetic measurements // Czechoslov. J. Phys. 2006. Vol. 56. - №3. - P. E83-E91.
7. Pomogailo D., Kydraliev K.A., Zaripova A.A., Muratov V.S., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I. Magnetoactive humics based nanocomposites. / Macromolecule Symposia, 2011. - 304. - P.18-23.
8. Мамбетжанова Н.Н., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А. Исследование свойств гуминовых композитов, содержащих наночастицы гидроксидов железа и неодима. // «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований». - Изд. Академия Естествознания. - 2019. - №10. - С. 207-214.
9. Panneerselvam M., Rao K.J., Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxide LaMO_3 ($M=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$), J.Mater. Chem, 13, 596 (2003).
10. Majeed, et al., Structural elucidation and magnetic behavior evaluation of rare earth (La, Nd, Gd, Tb, Dy) doped BaCoNi-X hexagonal nano-sized ferrites, J. Magn. Magn. Mater. 408 (2016) P. 147-151.
11. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 309 с.