



Научная статья

Природные углеродные матрицы на основе бурого угля, выделенных из него гуминовых кислот и гумина для очистки водных растворов от низкомолекулярных органических примесей

С.О.Карабаев¹, А.В.Харченко¹, И.П.Гайнуллина¹, В.А.Кудрявцева², Т.Д.Шигаева²✉

¹ Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, Бишкек, Киргизская Республика

² Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Карабаев С.О., Харченко А.В., Гайнуллина И.П., Кудрявцева В.А., Шигаева Т.Д. Природные углеродные матрицы на основе бурого угля, выделенных из него гуминовых кислот и гумина для очистки водных растворов от низкомолекулярных органических примесей // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 402-412. EDN JJOYKR

Аннотация. Рассмотрены гетерогенные системы, включающие природные углеродные матрицы в твердой фазе и водные растворы низкомолекулярных органических соединений с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности в жидкой фазе. Даны техническая характеристика рассматриваемых супрамолекулярных ансамблей на основе бурого угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан), выделенных из него гуминовых кислот и гумина. При помощи ИК-Фурье спектроскопии проведен функциональный анализ образцов. Исследована морфология поверхности рассматриваемых углеродных матриц, в различных точках которой установлен локальный микроэлементный состав. Проведен рентгенофазовый анализ бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Изучена изотермическая адсорбция биполярных молекул глицина и мочевины, нейтральной D-глюкозы из водных растворов на твердых углеродных сорбентах. Сделано предположение об адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на гумине и угле Кара-Кече в неровностях и порах углеродной матрицы сорбентов, для гуминовых кислот – на поверхностных реакционных центрах. В силу развитой поровой структуры, устойчивости в кислотах и щелочах гумин угля Кара-Кече рекомендован для очистки промышленных сточных вод от низкомолекулярных органических экотоксикантов.

Ключевые слова: бурый уголь; гумин; гуминовые кислоты; мочевина; глицин; D-глюкоза; адсорбция из растворов; твердые углеродные сорбенты

Благодарность. Исследования поддержаны государственной исследовательской темой № 122041100143-5, шифр FFZF-2022-0014.

Поступила: 06.05.2024

Принята: 14.06.2024

Онлайн: 04.07.2024

Опубликована: 04.07.2024

Введение. Очистка сточных вод промышленных предприятий остается одной из основных экологических задач, решение которой позволит бороться с угрозой загрязнения природных объектов. В качестве поглотителей экотоксикантов широко используется материал природного происхождения – бурый уголь. Основными преимуществами этого сорбента являются высокая сорбционная способность, экологичность и широкий спектр применения. Он имеет гетерогенную структуру, которая состоит из огромного количества различных функциональных групп [1-3]. Бурый уголь является потенциальным источником гуминовых веществ (ГВ), обладающих широким спектром действия. Их содержание в бурых углях колеблется от 20 до 90 %. Доля минеральной части составляет около 52 % [4]. Бурый уголь с точки зрения химии твердого тела является интересным объектом для проведения механохимического окисления, направленного на увеличение содержания гуминовых кислот и химическую модификацию их структуры. Наиболее изученной является твердофазная обработка бурого угля щелочами, приводящая к увеличению экстрагируемости гуминовых кислот [5].



Большое число обзоров посвящено гуминовым веществам [6-8], обладающим разнообразными специфическими свойствами, обеспечивающими их широкое практическое использование. В работах [9-11] отмечается способность гуминовых кислот (ГК) эффективно связывать катионы металлов. Подробно изучены процессы связывания ионов меди, никеля, кадмия, катионов ферриции и метиленового голубого из водных растворов на гумине (остаточный уголь) и гуминовой кислоте бурого угля Кара-Кече [12,13].

Взаимодействие органических соединений с ГВ позволяет использовать их при производстве микроудобрений, кормовых и пищевых добавок, в качестве энтеросорбентов для очистки воды и детоксикации земель от нефтепродуктов [14-16]. Продолжаются исследования по разработке технических условий для использования продуктов на основе переработанных органических отходов в качестве сорбционного материала для очистки бытовых, промышленных и технологических сточных вод от органических и неорганических компонентов [17,18]. Взаимодействие ГВ с минеральными частицами грунта с образованием органоминеральных комплексов обуславливает их использование в качестве структурообразователей и мелиорантов почв [19]. Исследуются перспективы использования гуминовых препаратов для восстановления нарушенных территорий путем оценки связи их биологической активности и структурно-группового состава [20-22].

При описании процесса сорбции с участием ГВ применяются различные термодинамические и кинетические модели [23-25]. С использованием этих моделей, а также представлений о супрамолекулярной природе ГВ возможно понимание механизма процесса, подбор наиболее эффективных сорбентов и оптимальных условий проведения сорбции [26-28].

Недостаточное внимание уделяется адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на гуминовых кислотах и особенно на гумине, выделенных из бурых углей [29-31]. В научной литературе немного публикаций о функциональном и локальном микроэлементном составах, морфологии поверхности углеродных сорбентов на основе бурых углей, выделенных из них гуминовых кислот и гумина [32-34].

Скудность информации обуславливает актуальность исследований поверхностных свойств в гетерогенных системах, включающих водно-органические растворы с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности, которые содержатся в сточных водах химической, фармацевтической, электротехнической, пищевой и многих других отраслях промышленности. Очистка сточных вод от низкомолекулярных органических соединений является важной задачей защиты окружающей среды. При этом гумин (остаточный уголь) как отработанный углеродный сорбент можно утилизировать путем сжигания в энергетических установках в качестве облагороженного топлива.

Целью работы является физико-химическая характеристика бурого угля месторождения Кара-Кече (Кыргызстан), выделенных из него гуминовых кислот и гумина, определение их классификационных признаков, исследование изотермической адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на полученных природных углеродных матрицах.

Методы. Одним из способов извлечения гуминовых кислот из бурых углей является щелочная экстракция [35]. На первой стадии выделения гуминовых кислот и гумина проводилось декальцинирование образца для освобождения угля и содержащихся в нем органических соединений от ионов кальция, образующих с гуминовыми кислотами труднорастворимые гуматы. Для этого навеска угля заливалась 0,005 н раствором H_2SO_4 из расчета 5-6 л на 1 кг угля, перемешивалась в течение 15 мин на ротаторе и оставлялась на сутки. После отстаивания раствор кислоты сливался и отбрасывался вместе с всплывшими на поверхность неразложившимися растительными остатками. При воздействии минеральных кислот алюминий и железо частично переходят в раствор, что также способствует высвобождению гуминовых веществ.

После декальцинирования угля промывался дистиллированной водой и гуминовые кислоты экстрагировались 0,1 н раствором $NaOH$ из расчета 6-7 л на 1 кг угля. Перемешивались 15-20 мин на ротаторе, затем суспензия отстаивалась в течение 24 ч с последующим отделением твердой фазы центрифугированием при 4000 об/мин. Маточный раствор представлял собой гуматы натрия, нерастворившийся осадок – негидролизуемую часть угля (гумин).



Гумин помещался в емкость объемом 10 л, заливался дистиллированной водой, тщательно перемешивался и отстаивался двое суток. После отстаивания верхний прозрачный слой сливался (декантацией), а нижний – центрифугировался на центрифуге ОС-6М при 4000 об./мин в течение 15 мин.

Полученный осадок гумина подвергался повторному промыванию еще шесть раз для удаления остаточных количеств гуминовых кислот и мелкодисперсных золей, придающих окраску растворам. После финального центрифугирования осадок помещался на стекла и сушился при комнатной температуре. Затем подсушивался в сушильном шкафу в течение одного часа при температуре 90-100 °С, измельчался и растирался в ступке до порошкообразного состояния. Полученный образец гумина из угля Кара-Кече отсеивался на ситах с диаметром сетки 0,25 мм (60 меш). Гумин хранился в плотно закупоренных бюксах для дальнейших исследований.

Раствор выщелачивания угля после, как правило, содержит некоторое количество минеральных примесей в виде тонкой взвеси, от которой освобождались до осаждения гуминовых кислот. Для этого щелочной раствор центрифугировали при 4000 об./мин. Для осаждения гуминовых веществ в полученный раствор добавлялось небольшое количество концентрированной H_2SO_4 из расчета 2,0-2,5 мл на 1 л щелочного раствора (до первых признаков коагуляции). Рыхлый осадок гуминовых кислот для отделения от раствора центрифугировался, переносился на фильтр и промывался несколько раз дистиллированной водой до нейтрального значения рН. Сырой препарат гуминовых кислот содержит некоторое количество гиматомелановых кислот, для отделения которых осадок промывался этиловым спиртом, при этом в раствор переходили гиматомелановые кислоты.

Влажный осадок гуминовых кислот подсушивался один-два дня на воздухе, после чего перекристаллизовывался. Для очистки от небольших количеств примесей гуминовые кислоты снова растворялись в небольшом количестве 0,1 н раствора NaOH из расчета 30 мл щелочи на 10 г гуминовых кислот, перемешивались 15 мин и отстаивались в течении 24 ч. Далее гуминовые кислоты выделялись из щелочного раствора. Затем очищенный препарат гуминовых кислот высушивался на воздухе и растирался до порошкообразного состояния, отсеивался на ситах с диаметром сетки 0,25 мм. Полученный препарат хранился в эксикаторе.

Обсуждение результатов. Зольность A^a и влажность W^a исследуемого образца угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина были получены в соответствии с методиками [36] (табл.1).

Таблица 1

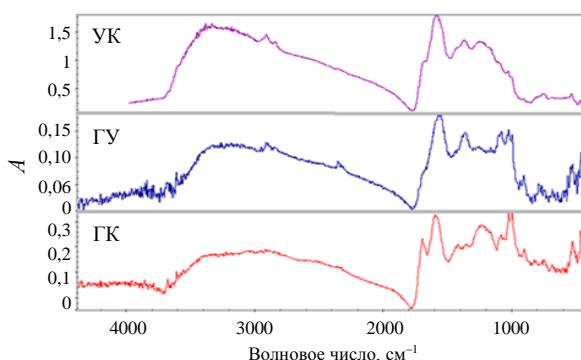
Влажность и зольность бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина, элементный анализ в пересчете на беззольную, безводную массу образцов

| Объект исследования | W^a , % | A^a , % | C^a , % | S^a , % | H^a , % | N^a , % | O^a , % | H/C | O/C |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------|
| Бурый уголь (УК) | 2,54 | 22,90 | 72,33 | 1,21 | 4,72 | 0,98 | 20,76 | 0,78 | 0,22 |
| Гуминовые кислоты из угля (ГК) | 3,63 | 10,70 | 70,90 | 1,22 | 3,56 | 0,62 | 23,70 | 0,60 | 0,25 |
| Гумин из угля (ГУ), промытый | 7,35 | 20,52 | 78,75 | 1,29 | 3,94 | 0,00 | 16,02 | 0,60 | 0,15 |

Содержание углерода в гумине повышается, а содержание кислорода заметно уменьшается по сравнению с гуминовыми кислотами и самим углем (табл.1). По соотношениям содержания водорода к углероду и кислорода к углероду были оценены структуры гуминовых кислот методом графико-статического анализа Ван-Кревелена. По классификационным признакам выделенные из угля Кара-Кече гуминовые кислоты принадлежат классу ГК из бурых углей и чернозема.

Функциональный анализ угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина по данным ИК-Фурье спектроскопии. Спектрофотоскопия ближнего инфракрасного диапазона широко используется как в качественном, так и количественном анализе [37, 38], ее применяют и при исследовании бурых углей.

На рис.1 представлены ИК-спектры всех исследуемых образцов, записанные на ИК-Фурье спектрометре Varian в таблетках с KBr в соотношении 1:300, интервале частот 4000-450 cm^{-1} , также приведены максимумы характеристических полос поглощения важнейших атомных группировок исследуемых веществ.



| Отношение оптических плотностей | ГК | ГУ | УК |
|---------------------------------|------|------|------|
| $A_{O-H} 3400/A_{C=C} 1600$ | 0,56 | 0,45 | 1,06 |
| $A_{C=O} 1720/A_{C=C} 1600$ | 0,74 | 0,57 | 0,61 |
| $A_{C-O} 1225/A_{C=C} 1600$ | 0,88 | 0,86 | 0,83 |
| $A_{C_{alk}} 2920/A_{C=C} 1600$ | 0,62 | 0,55 | 0,94 |
| $A_{O-H} 3400/A_{C_{alk}} 2920$ | 0,90 | 0,82 | 1,13 |
| $A_{C=O} 1720/A_{C_{alk}} 2920$ | 1,20 | 1,04 | 0,64 |
| $A_{C-O} 1225/A_{C_{alk}} 2920$ | 1,41 | 1,56 | 0,88 |

| Группа | Частоты поглощения, см⁻¹ | | |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| | ГК | ГУ | УК |
| Валентные колебания OH-групп, связанных межмолекулярными водородными связями | 3394 | 3398 | 3399 |
| Валентные колебания -C-H алифатических углеводородов | 2922 | 2923 2855 2859 | 2930 |
| Валентные колебания групп ⁺ NH ₂ , C≡N | 2363 | 2363 | 2348 |
| Валентные колебания C=O в карбоксильных, карбонильных группах | 1707 | 1710 | 1700 |
| Валентные колебания C=C, сопряженной с C=O или Ar (арил) | 1610 | 1600 | 1592 |
| Валентные колебания ароматического кольца | | | |
| Валентные колебания иона -COO ⁻ | 1368 | 1373 | 1385 |
| Валентные колебания C-O в карбоксильной группе | 1260 инт. | 1264 слаб. | 1247 |
| Деформационные колебания -OH-групп в спиртах и карбоновых кислотах | 1094 1031 | 1089 1031 | 1097 1034 |
| Деформационные колебания Me...OH...O | 1008 915 | 1010 918 | 1010 914 |
| Валентные колебания Si-O | | | |
| Деформационные колебания Si-O, Si-O-Me | 760 533 473 | 777 532 470 инт. | 761 539 471 |

Рис.1. ИК-спектры, максимумы характеристических полос поглощения важнейших атомных группировок бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина

Сравнительный анализ ИК-спектров бурого угля Кара-Кече, гуминовых кислот и гумина показал, что все образцы содержат конденсированные ароматические системы, алифатические и алициклические углеводородные группы, а также кислородсодержащие функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные).

Все образцы содержат минеральные компоненты. Оценка относительного количественного содержания функциональных групп в исследуемых образцах проводилась по отношениям площадей пиков полос поглощения кислородсодержащих групп к площадям пиков, соответствующих ароматическим полисопряженным системам (1600 cm^{-1}) и алифатическим заместителям при 2920 cm^{-1} . Соотношение оптических плотностей полос поглощения алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало преобладание ароматических фрагментов (A_{2920}/A_{1600}). При этом гуминовые кислоты содержат больше алкильных заместителей, чем гумин. Относительное количество гидроксильных групп (A_{3400}/A_{1600}) в ГК и ГУ по сравнению с бурым углем невысокое. Карбоксильных же групп (A_{1720}/A_{1600}) в гуминовых кислотах намного больше, чем в гумине и угле.

Из данных рис.1 также видно, что в ГК и ГУ карбоксильные группы преобладают над алкильными заместителями, отношение A_{1720}/A_{2920} для обоих образцов больше единицы. Для угля ситуация противоположная – отношение A_{1720}/A_{2920} намного меньше единицы. Можно констатировать, что ИК-спектры угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина схожи. Основные характерные максимумы поглощения для гуминовых веществ обнаруживаются у всех образцов. Различия наблюдаются главным образом в интенсивности – в гуминовых кислотах преобладают кислородсодержащие группы, а в угле алкильные заместители. В составе гумина наблюдается больше ароматических фрагментов. При этом различия в уширении и сдвигах полос поглощения спектров угля Кара-Кече, гуминовых кислот и гумина могут быть связаны как с различным химическим окружением внутри структурных единиц исследуемых объектов, так и межмолекулярными взаимодействиями. Поэтому, а также с учетом того, что исследуемые углеродные матрицы представляют собой химически неоднородные супрамолекулярные системы, сопоставительный анализ их ИК-спектров до и после адсорбции не даст объективную информацию о природе функциональных групп угля, гумина, гуминовых кислот, участвующих в связывании мочевины, глицина, D-глюкозы соответственно.

Растровая электронная микроскопия бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Исследование аналитической пробы угля Кара-Кече проводилось на микроскопе

TESCAN VEGA 3 LMH с детектором вторичных электронов. Морфология поверхности образцов гумина и гуминовых кислот исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6510 с использованием детектора вторичных электронов SEI и детектора отраженных электронов BEC.

На рис.2 представлены фотографии аналитических проб бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Конгломерат образца исходного угля имеет пластинчатую структуру, причем частично граненая структура наблюдается для составляющих его частиц. При более сильном увеличении поверхности образца видно, что уголь имеет слаборазвитую пористую поверхность, вследствие чего можно ожидать проявление его незначительных адсорбционных свойств.

Частицы гуминовых кислот квазикристаллической формы представляют собой зерна различного размера не более 100 μm . Поверхность частиц гуминовых кислот плоская, не пронизана порами и капиллярами, без всякого рода шероховатостей.

Гумин, в отличие от гуминовых кислот, представляет собой частицы нерегулярной, осколочной формы до 100 μm . Присутствуют частицы с развитой, пористой поверхностью. Максимальный размер отдельных пор гумина достигает 200 нм.

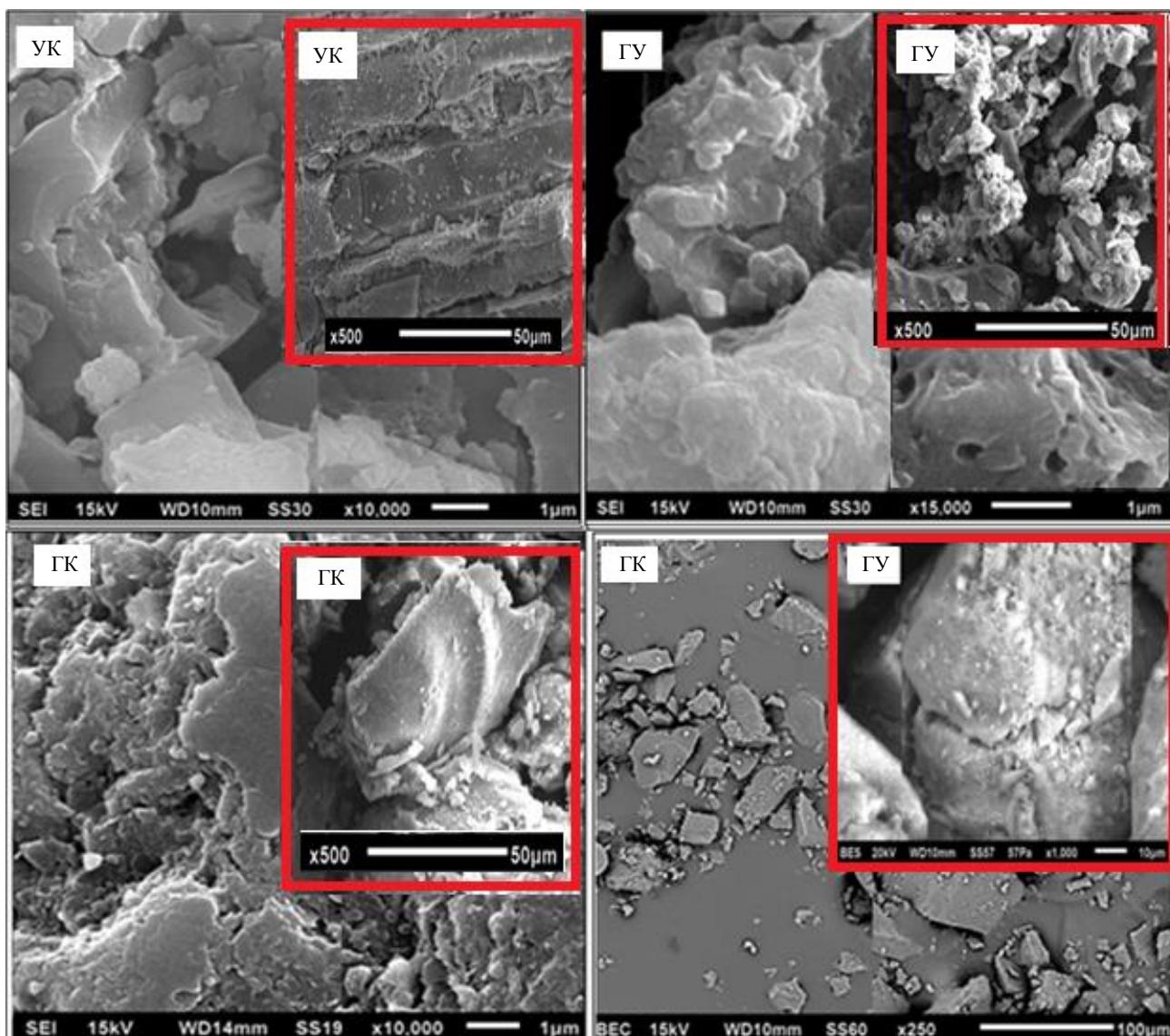


Рис.2. Поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина при различном увеличении



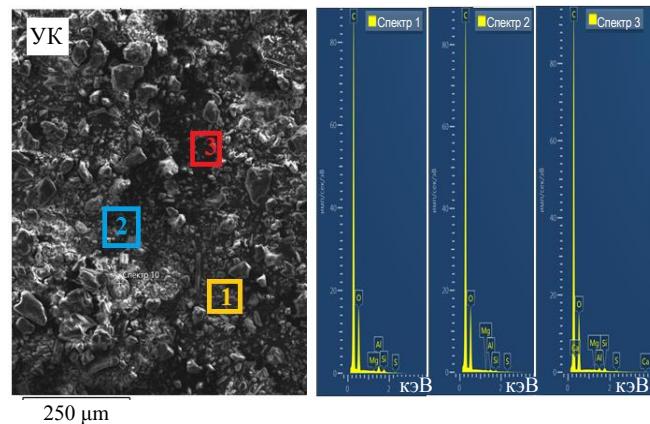
Также на рис.2 представлены фотографии гуминовых кислот и гумина из бурого угля Кара-Кече, снятые при использовании детектора отраженных электронов. Поверхность гуминовой кислоты и гумина однородного серого цвета с редкими небольшими светлыми включениями, представляющими собой более окисленные фрагменты в структуре исследуемых веществ или зоны с повышенным содержанием зольных элементов.

В результате оценки поверхности исследуемых образцов, учитывая лишь один физический аспект – конфигурацию поверхности, можно ожидать различные механизмы адсорбции – от мономолекулярной у гуминовой кислоты, до объемного заполнения микропор – у гумина и угля.

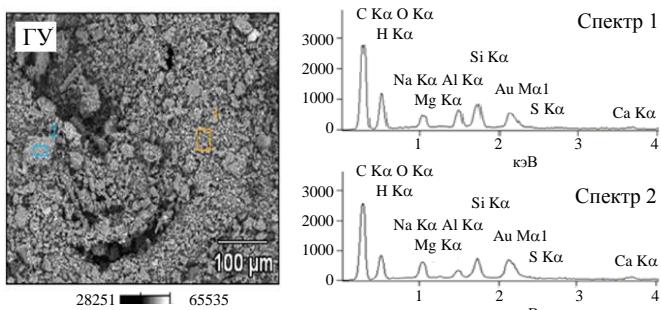
Энергодисперсионные спектры угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Анализ локального элементного состава в заданных точках исследуемых образцов гуминовых кислот и гумина проводился на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6510, в качестве детектора использовался энергодисперсионный спектрометр с азотным охлаждением NSS7. Локальное содержание различных элементов в образце угля Кара-Кече определялось на микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH с использованием EDS-анализатора X-ACT.

Исследование локального элементного состава для всех трех образцов проводилось в нескольких морфологически различных точках поверхности. Данные по относительному содержанию элементов выбранных кандидатов, приведены на рис.3. Количественное содержание элементов в различных точках поверхности исследуемых образцов угля, гуминовых кислот и гумина значительно меняется (приведены в атомных процентах). Полученный результат свидетельствует о том, что исследуемые образцы природных углеродных матриц представляют собой химически неоднородные, дисперсные, микрогетерогенные супрамолекулярные системы.

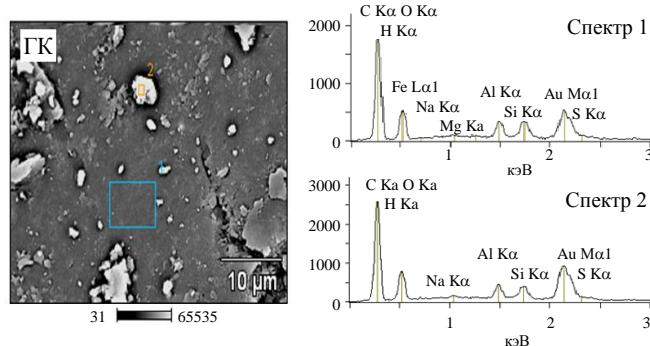
Рентгенофазовый анализ порошков угля Кара-Кече, выделенных из него гумина и гуминовых кислот. Оптимальный комплекс методов анализа природных веществ включает в себя и рентгенофазовый анализ [39]. Анализ порошков угля, выделенных из него гуминовых кислот и гумина проводился на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro (Philips) при длине волны медного Ка-излучения $\lambda = 0,154$ нм.



| Содержание, ат. % | C | O | Mg | Al | Si | S | Ca |
|-------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| Спектр 1 | 72,92 | 26,79 | 0,03 | 0,18 | 0,08 | – | – |
| Спектр 2 | 72,98 | 26,93 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | – |
| Спектр 3 | 74,38 | 25,39 | 0,03 | 0,08 | 0,09 | 0,02 | 0,01 |



| Содержание, ат. % | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | S | Ca |
|-------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 1 | 59,04 | 4,83 | 29,65 | 1,86 | 0,09 | 1,73 | 2,42 | 0,12 | 0,25 |
| Спектр 2 | 62,61 | 5,06 | 25,27 | 3,00 | 0,10 | 0,90 | 2,33 | 0,36 | 0,38 |



| Содержание, ат. % | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | S | Fe |
|-------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 1 | 62,04 | 7,55 | 26,01 | 0,30 | 0,16 | 1,58 | 1,91 | 0,33 | 0,13 |
| Спектр 2 | 59,72 | 8,60 | 28,10 | 0,41 | – | 1,41 | 1,48 | 0,29 | – |

Рис.3. Энергодисперсионные спектры в заданных точках поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина

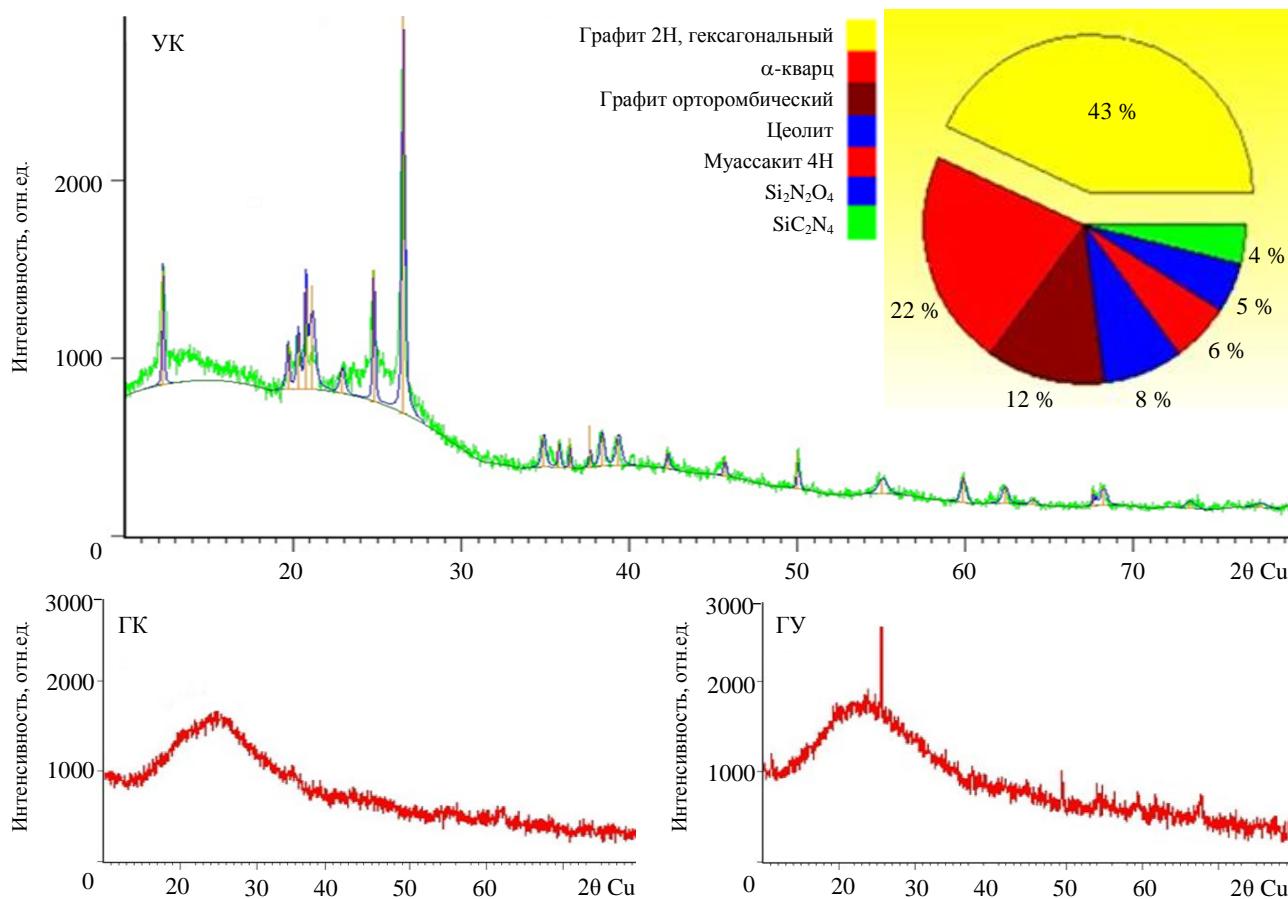


Рис.4. Дифракционные спектры бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гумина и гуминовых кислот

На рис.4 приведена диаграмма минерального состава бурого угля Кара-Кече. Рентгенограммы записывали в геометрии GIXD при 1° и 5° в диапазоне $20-80^\circ$ (шаг $0,05^\circ$, время на шаг 2 с).

Анализ дифрактограммы и поиск соответствия кандидатов по официальным PDF-базам показал наличие в образце бурого угля различных модификаций графита, диоксида кремния (кварца), алюмосиликатов (цеолита), различных карбидов, карбид-нитридов и нитрид-оксидов кремния.

Рентгенограммы гумина и гуминовых кислот имеют вид широкой линии (гало), характерной для аморфных материалов (рис.4). Однако наличие пиков в образцах гумина (остаточный уголь) свидетельствует о присутствии структурных образований, аналогичных бурому углю Кара-Кече.

Адсорбция низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине. В исследованиях адсорбции использовались углеродные сорбенты, размеры частиц которых не превышали 0,25 мм (60 меш). В качестве адсорбентов выбраны мочевина, глицин, D-глюкоза, характеризующиеся различным типом отклонений от идеальности в водных растворах. Они являются представителями разных классов органических соединений, вызывающих интерес специалистов в области биохимии, биотехнологии, экологии, материаловедения. Для биполярных молекул мочевины и глицина характерна самоассоциация в водных растворах, что определяет их положительные отклонения от идеальности. Гетероассоциация компонентов водного раствора D-глюкозы, лежащая в основе механизма мутаротации моносахарида, говорит об отрицательных отклонениях от идеальности в данной бинарной системе.

Для определения концентраций глицина в водных растворах использовались методы электропроводности и жидкостной хроматографии. Поляриметрический метод применялся для определения концентрации D-глюкозы в водных растворах. Концентрация мочевины в водных растворах определялась хроматографически на высокоеффективном жидкостном хроматографе JASCO-HPLC.



Гетерогенное равновесие в системе сорбент в твердой фазе – водно-органический раствор устанавливалось в течение 24 ч в суховоздушном термостате при $T = 298$ К. При этом первые два часа фазы перемешивались каждые 15 мин. По истечении 24 ч фазы разделяли на шприцевом фильтре с размерами пор 1-2 мкм.

Величины адсорбций рассчитывались по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m} \cdot 1000,$$

где c_0 и c_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, М; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – масса сорбента, г; 1000 – переводной множитель полученного результата в другой единице измерения – ммоль/г.

Рассчитанные величины адсорбций для каждого состава водно-органического раствора представляли собой средние значения трех-четырех параллельных испытаний с точностью определения 10 % относительной погрешности.

Зависимость указанных методов определения концентраций мочевины, D-глюкозы, глицина от кислотности среды позволила сделать вывод об отсутствии заметных изменений кислотно-основных проявлений в исследуемых системах после адсорбции.

Визуализация экспериментальных данных изотермической адсорбции представлена на рис.5 – приведены ряды по адсорбции мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине соответственно. Наблюдаются различия по адсорбции глицина и мочевины на гуминовых кислотах по сравнению с бурым углем и гумином. При этом адсорбция D-глюкозы из водного раствора на угле оказалась малозаметной. Можно предположить, что для биполярных молекул мочевины и глицина реализуются как физическая адсорбция, так и хемосорбция на буром угле, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине.

Для нейтральной молекулы моносахарида можно ожидать только образование слабых водородных связей с адсорбционными центрами всех исследуемых углеродных сорбентов.

Обращение ряда для адсорбции мочевины и глицина на гуминовых кислотах обусловлено связыванием глицина с поверхностными карбоксильными группами углеродной матрицы сорбента. Большая полярность мочевины по сравнению с глицином, очевидно, влияет на ее преимущественную адсорбцию в порах, неровностях бурого угля и гумина.

Для оценки возможных механизмов адсорбции в исследуемых системах данные рис.5 рассмотрены в рамках представлений о мономолекулярной адсорбции и объемном заполнении микропор сорбента при использовании уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича. Результаты

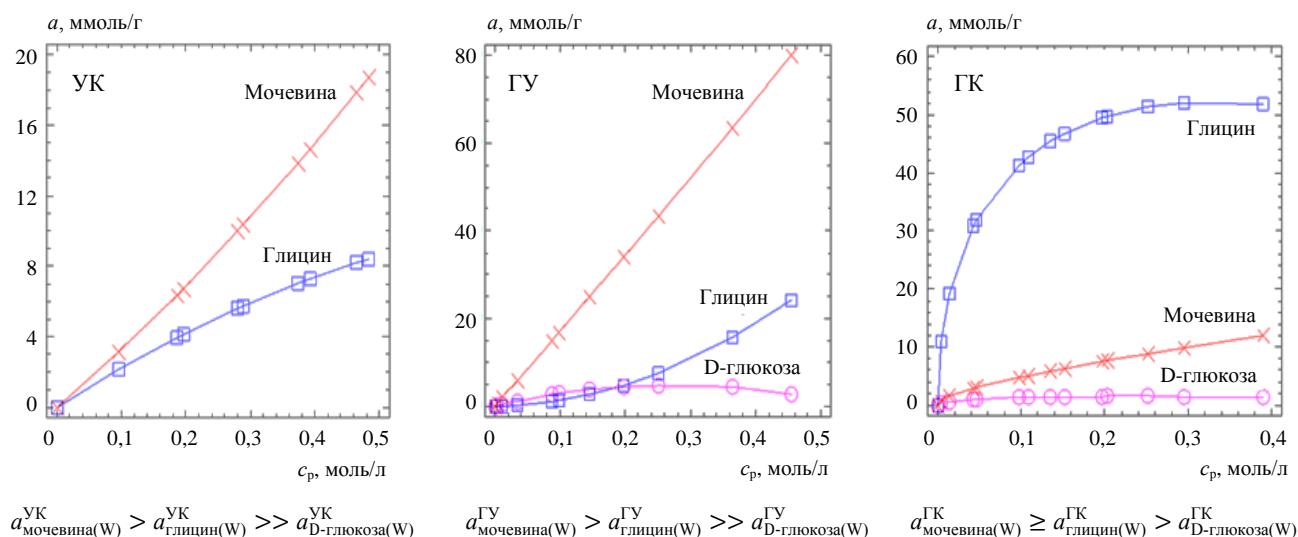


Рис.5. Изотермы адсорбции мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине при 298 К

расчетов приведены в табл.2. Линеаризация экспериментальных данных с высокими коэффициентами корреляции по адсорбции исследуемых органических соединений из водных растворов на буром угле, выделенном из него гумине обеспечивается в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича, а для гуминовых кислот – в координатах уравнения Ленгмюра.

Таблица 2

Адсорбция мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине при 298 К в координатах уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича

| Сорбент | Сорбат | Уравнения линейной регрессии в координатах уравнения Дубинина – Радушкевича и Ленгмюра | Коэффициент корреляции $k_{\text{корр}}$ | Адсорбция a_{∞} , ммоль/г |
|---------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|
| УК | Мочевина | $\ln a = 7,47 + 1,21\ln(c_p/20)$ | 0,99 | 1752,7 |
| | Глицин | $\ln a = 3,20 + 071\ln(c_p/3,4)$ | 0,78 | 24,6 |
| ГУ | Мочевина | $\ln a = 9,17 + 1,17\ln(c_p/20)$ | 1,00 | 9604,6 |
| | Глицин | $\ln a = 8,91 + 2,80\ln(c_p/3,4)$ | 0,94 | 7405,7 |
| | D-глюкоза | $\ln a = 1,85 + 0,08\ln(c_p/4,7)$ | 0,98 | 6,4 |
| ГК | Мочевина | $c_p/a = 0,009 + 0,105c_p$ | 1,00 | 9,5 |
| | Глицин | $c_p/a = 0,0003 + 0,018c_p$ | 1,00 | 55,5 |
| | D-глюкоза | $c_p/a = 0,011 + 0,610c_p$ | 1,00 | 1,6 |

Полученный результат позволяет предположить адсорбцию низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на гумине и угле в основном в неровностях и порах углеродных матриц исследуемых сорбентов. На гуминовых кислотах, напротив, связывание рассматриваемых сорбатов обеспечивается главным образом на их поверхностных реакционных центрах. Очевидно, что адсорбция мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине обусловлена рядом сил, включая физические и химические взаимодействия молекул сорбата с функциональными группами углеродных матриц исследуемых сорбентов.

Полученные значения предельных адсорбций мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине использованы для оценки удельной площади поверхности этих углеродных сорбентов. Для этого с использованием демонстрационной версии химического офиса в 3D-формате была рассчитана площадь, которую занимают молекулы сорбата на поверхности твердого тела (рис.6). На гистограмме рис.6

видно, что гумин обладает наибольшей предельной удельной площадью поверхности по сравнению с гуминовыми кислотами и углем.

Очевидно, что полученный результат обусловлен развитой, пористой структурой гумина, установленной морфологическими исследованиями.

Заключение. Исследуемые природные углеродные матрицы – бурый уголь Кара-Кече, выделенные из него гуминовые кислоты и гумин – представляют собой аморфные, химически неоднородные супрамолекулярные системы, в которых присутствуют структурные образования.

На гумине и буром угле Кара-Кече реализуется объемное заполнение микропор сорбентов мочевиной, глицином, D-глюкозой из водных растворов. На гуминовых кислотах происходит поверхностная адсорбция исследуемых низкомолекулярных органических соединений из водных растворов.

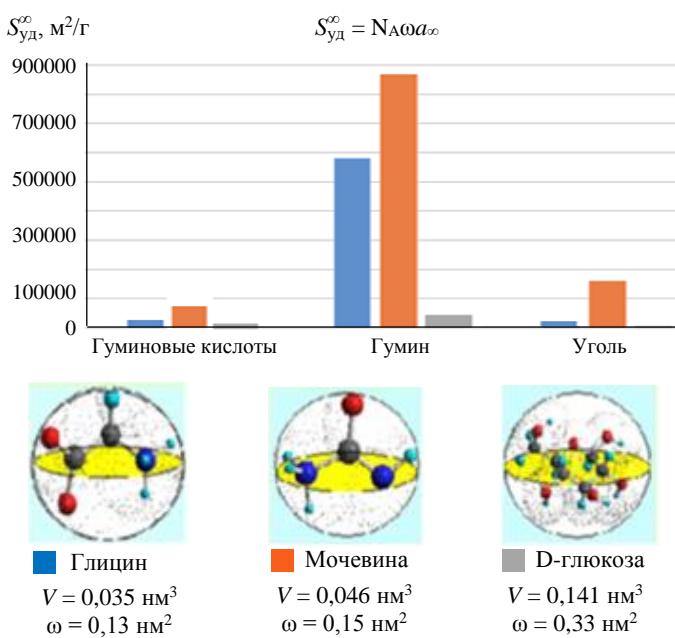


Рис.6. Удельная площадь поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумине, определенных по глицину, мочевине и D-глюкозе



В ряду рассматриваемых природных углеродных матриц гумин обладает наибольшей предельной адсорбционной емкостью относительно мочевины, глицина и D-глюкозы из их водных растворов. Из-за развитой поровой структуры, устойчивости в кислотах и щелочах гумин бурого угля Кара-Кече может быть рекомендован в качестве эффективного сорбента для очистки промышленных сточных вод от низкомолекулярных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Вотолин К.С. и др. Структурно-групповой состав и биологическая активность гуминовых кислот, полученных из бурых углей России и Монголии // Химия твердого топлива. 2019. № 3. С. 19-25. DOI: [10.1134/S0023117719030137](https://doi.org/10.1134/S0023117719030137)
2. Вотолин К.С., Жеребцов С.И., Шпакодраев К.М. и др. Физико-химические исследования гуминовых, гиматомелановых и фульвокислот бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31. № 5. С. 492-501. DOI: [10.15372/KhUR2023493](https://doi.org/10.15372/KhUR2023493)
3. Панкратова Д.А., Анучина М.М., Константинов А.И., Перминова И.В. Анализ динамики взаимодействия гуминовых веществ угля с металлическим железом // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 7. С. 992-1001. DOI: [10.1134/S0044453719070203](https://doi.org/10.1134/S0044453719070203)
4. Зеньков И.В. Внешнеэкономическое взаимодействие стран с угольной генерацией на рынке электрической энергии в Восточной Европе // Уголь. 2020. № 11 (1136). С. 71-73. DOI: [10.18796/0041-5790-2020-11-71-73](https://doi.org/10.18796/0041-5790-2020-11-71-73)
5. Olk D.C., Bloom P.R., Perdue E.M. et al. Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters // Journal of Environmental Quality. 2019. Vol. 48. Iss. 2. P. 217-232. DOI: [10.2134/jeq2019.02.0041](https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0041)
6. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В. и др. Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449-1480. DOI: [10.31857/S0032180X21120169](https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169)
7. Zhong-Ting Hu, Weizhong Huo, Yue Chen et al. Humic Substances Derived From Biomass Waste During Aerobic Composting and Hydrothermal Treatment: A Review // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2022. Vol. 10. № 878686. DOI: [10.3389/fbioe.2022.878686](https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.878686)
8. Лихачева Н.А., Митрофанова В.В. Сорбция ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами // Башкирский химический журнал. 2022. Т. 29. № 4. С. 41-48. DOI: [10.17122/bcj-2022-4-41-48](https://doi.org/10.17122/bcj-2022-4-41-48)
9. Чукаева М.А., Пухальский Я.В., Лоскутов С.И. и др. Оценка изменения фитоэкстракции тяжелых металлов бархатцами прямостоячими (*Tagetes erecta*) из загрязненных почв Норильска при использовании гуминовых добавок // Арктика: экология и экономика. 2024. Т. 14. № 1. С. 90-102. DOI: [10.25283/2223-4594-2024-1-90-102](https://doi.org/10.25283/2223-4594-2024-1-90-102)
10. Jianguo Cheng, Shanfei Zhang, Chen Fang et al. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution Using Biotransformed Lignite // Molecules. 2023. Vol. 28. Iss. 13. № 5031. DOI: [10.3390/molecules28135031](https://doi.org/10.3390/molecules28135031)
11. Liwen Zheng, Yongchao Gao, Jianhua Du et al. Single and Binary Adsorption Behaviour and Mechanisms of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ onto Modified Biochar in Aqueous Solutions // Processes. 2021. Vol. 9. Iss. 10. № 1829. DOI: [10.3390/pr9101829](https://doi.org/10.3390/pr9101829)
12. Карабаев С.О., Субанкулова Да.А., Гайнуллина И.П., Джунушалиева А.К. Процессы связывания ионов меди, никеля, кадмия на гумине и гуминовой кислоте угля Кара-Кече // Вестник Кыргызского национального университета имени Жусупа Баласагына. 2018. № 4 (96). С. 125-130.
13. Джунушалиева А.К. Избирательная сольватация и адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте, гумине бурого угля: Автореф. дис ... канд. хим. наук. Бишкек: Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, 2022. 23 с.
14. Лисичкин Г.В., Кулакова И.И. Ликвидация аварийных разливов нефти: состояние и проблемы (обзор) // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 9. С. 1082-1110. DOI: [10.31857/S0044461822090018](https://doi.org/10.31857/S0044461822090018)
15. Hongxiang Xu, Shan Li, Jingzheng Wang et al. Removal of Pyridine from Aqueous Solutions Using Lignite, Coking Coal, and Anthracite: Adsorption Kinetics // Processes. 2023. Vol. 11. Iss. 11. № 3118. DOI: [10.3390/pr1113118](https://doi.org/10.3390/pr1113118)
16. Chukaeva M.A., Zaytseva T.A., Matveeva V.A., Sverchkov I.P. Purification of Oil-Contaminated Wastewater with a Modified Natural Adsorbent // Ecological Engineering & Environmental Technology. 2021. Vol. 22. № 2. P. 46-51. DOI: [10.12912/27197050/13331](https://doi.org/10.12912/27197050/13331)
17. Cheremisina O., Litvinova T., Sergeev V. et al. Application of the Organic Waste-Based Sorbent for the Purification of Aqueous Solutions // Water. 2021. Vol. 13. Iss. 21. № 3101. DOI: [10.3390/w13213101](https://doi.org/10.3390/w13213101)
18. Черемисина О.В., Пономарева М.А., Молотилова А.Ю. и др. Сорбционная очистка вод кислотонакопителя от железа и титана на органических полимерных материалах // Записки Горного института. 2023. Т. 264. С. 971-980. DOI: [10.31897/PMI.2023.28](https://doi.org/10.31897/PMI.2023.28)
19. Григорьева Е. О гуминовых препаратах // International Agricultural Journal. 2020. Т. 63. № 5. С. 40-54. DOI: [10.24411/2588-0209-2020-10210](https://doi.org/10.24411/2588-0209-2020-10210)
20. Фиша Ф.С., Будина Е.В., Жеребцов С.И. и др. Сравнительная оценка перспектив использования гуминовых веществ, полученных из бурого угля, в целях рекультивации техногенных ландшафтов // Почвы и окружающая среда. 2021. Т. 4. № 1. 10 с. DOI: [10.31251/pos.v4i1.135](https://doi.org/10.31251/pos.v4i1.135)
21. Кошелев А.В., Головков В.Ф., Деревягина И.Д. и др. Исследование гуминовых препаратов, полученных из бурого угля // Химия и технология органических веществ. 2019. № 3 (11). С. 28-40. DOI: [10.54468/25876724_2019_3_28](https://doi.org/10.54468/25876724_2019_3_28)
22. Лесникова Е.Б., Артемова Н.И. Технология получения и использования гуминовых препаратов в экологических целях // Химия твердого топлива. 2019. № 6. С. 11-18. DOI: [10.1134/S0023117719060069](https://doi.org/10.1134/S0023117719060069)
23. Alghamdi A.A., Al-Odayni A.-B., Saeed W.S. et al. Efficient Adsorption of Lead (II) from Aqueous Phase Solutions Using Polypyrrole-Based Activated Carbon // Materials. 2019. Vol. 12. Iss. 12. № 2020. DOI: [10.3390/ma12122020](https://doi.org/10.3390/ma12122020)



24. Скугорева С.Г., Кантор Г.Я., Жукова А.В. Использование математических моделей для оценки сорбционных способностей высших грибов и активированного угля по отношению к ионам меди (II) // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 2. С. 44-50. DOI: 10.25750/1995-4301-2020-2-044-050

25. Jianlong Wang, Xuan Guo. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 390. № 122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156

26. Wells M.J.M., Stretz H.A. Supramolecular architectures of natural organic matter // Science of The Total Environment. 2019. Vol. 671. P. 1125-1133. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.406

27. Klúčáková M., Věžníková K. Micro-organization of humic acids in aqueous solutions // Journal of Molecular Structure. 2017. Vol. 1144. P. 33-40. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.05.012

28. Tsareva A.A., Litvinova T.E., Gapanyuk D.I. et al. Kinetic Calculation of Sorption of Ethyl Alcohol on Carbon Materials // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. 10 p. DOI: 10.1134/S0036024424030312

29. Жакина А.Х., Василюк Е.П., Арнит О.В. и др. Темплатный амино-гуминовый сорбент на основе отходов угледобычи // Universum: химия и биология. 2021. № 11 (89). Ч. 2. С. 41-45. DOI: 10.32743/UniChem.2021.89.11.12512

30. Зыков И.Ю., Иванов Н.Н., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Исследование сорбции формальдегида композитными сорбентами на основе бурого угля и оксида марганца // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2021. № 5 (147). С. 57-63. DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-57-63

31. Vrantsi E., Lakka A., Bozinou E. et al. Humic and Fulvic Acids as Specific Sorbents of Herbicides in Water // Clean – Soil, Air, Water. 2021. Vol. 49. Iss. 11. № 2000467. DOI: 10.1002/clen.202000467

32. Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С. и др. Физико-химические и антиоксидантные свойства гуминовых веществ из углей месторождений Ой-Карагай и Киякты Республики Казахстан // Химия твердого топлива. 2022. № 6. С. 65-72. DOI: 10.31857/S0023117721060037

33. Sverchkov I.P., Matveeva V.A., Chukaeva M.A. Determination of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen content in coals using WDXRF scattering spectra // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2023. Vol. 207. № 106738. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106738

34. Karayigit A.İ., Oskay R.G., Bircan C. Mineralogical, Petrographical and Geochemical Properties of the Late Oligocene Coal Seam (Seam-VI): Insights into Elemental Enrichments and Palaeodepositional Environment (İbrice field, Thrace Basin) // Yerbilimleri. 2024. Vol. 45. Iss. 1. P. 1-51. DOI: 10.17824/yerbilimleri.1393877

35. Конн Д.Д., Портнова А.В., Фарберова Е.А. Разработка методов переработки бурого угля // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2019. № 4. С. 133-146. DOI: 10.15593/2224-9400/2019.4.12

36. Авгушевич И.В., Сидорук Е.И., Броновец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. М.: Реклама Мастер, 2019. 576 с.

37. Wei Wang, Long Liang, Yaoli Peng, Maria Holuszko. Surface Chemical Heterogeneity of Low Rank Coal Characterized by Micro-FTIR and Its Correlation with Hydrophobicity // Minerals. 2021. Vol. 11. Iss. 3. № 239. DOI: 10.3390/min11030239

38. Jingyu Jiang, Weihua Yang, Yuanding Cheng et al. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification // Fuel. 2019. Vol. 239. P. 559-572. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.057

39. Sverchkov I.P., Gembitskaya I.M., Povarov V.G., Chukaeva M.A. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis // Talanta. 2023. Vol. 252. № 123820. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123820

Авторы: С.О.Карабаев, д-р хим. наук, профессор, <https://orcid.org/0009-0003-0267-3380> (Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, Бишкек, Киргизская Республика), А.В.Харченко, соискатель, инженер, <https://orcid.org/0009-0000-6307-0258> (Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, Бишкек, Киргизская Республика), И.П.Гайнуллина, канд. хим. наук, доцент, <https://orcid.org/0009-0001-3328-1588> (Кыргызский национальный университет имени Жусупа Баласагына, Бишкек, Киргизская Республика), В.А.Кудрявцева, канд. хим. наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0003-0643-5884> (Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия), Т.Д.Шигаева, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, t.sh54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7548-6434> (Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.