

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Скрипкина Татьяна Сергеевна

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
СОРБЕНТОВ**

02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Бычков Алексей Леонидович

Новосибирск – 2018

Оглавление

Введение.....	4
1 Обзор литературы.....	9
1.1 Структура и свойства гуминовых веществ	9
1.1.1 Классификация, структура, происхождение, нахождение в природе	9
1.1.2 Макромолекулярное устройство и молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ	12
1.1.3 Элементный состав гуминовых кислот	15
1.1.4 Функциональный состав гуминовых кислот. Кислотно-основные свойства. Буферные характеристики.	16
1.1.5 Особенности исследования гуминовых кислот как твердых тел.....	18
1.1.6 Полифункциональность для сорбции тяжелых металлов и органических веществ. Теоретические варианты модификации структуры гуминовых веществ.	20
1.2 Жидкофазные методы выделения и модификации структуры гуминовых кислот.....	22
1.3 Механохимические методы модификации гуминовых кислот.....	23
1.3.1 Механохимическая обработка различных источников гуминовых кислот	25
1.3.2 Механизмы реакций, протекающих при механохимической обработке гуминового сырья	27
1.3.3 Перкарбонат натрия как щелочно-окислительный реагент для механохимической модификации гуминовых кислот.....	29
1.4 Дизайн частиц-сорбентов	32
1.4.1 Сорбция на неорганических веществах	32
1.4.2 Примеры сорбции на органических веществах и растительном сырье	33
1.5 Цель и задачи исследования.....	37
2 Экспериментальная часть.....	38
2.1 Реактивы и материалы	38
2.2 Методы.....	38
2.3 Методика механохимической обработки бурого угля и гуминовых кислот.....	42
2.4 Дизайн частиц-сорбентов, состоящих из ядра и гуминовой оболочки.....	43
2.5 Исследование сорбционной способности механохимически окисленного бурого угля.....	44
2.5.1 Исследование сорбционной способности в лабораторных условиях.....	44
2.5.2 Исследование сорбционной способности в условиях натурального эксперимента.	44
2.5.3 Исследование эффективности применения механохимически окисленного бурого угля в качестве продукта для восстановления плодородия почвы вдоль крупной магистрали г. Новосибирска.....	46
3 Результаты и обсуждение	48
3.1 Определение направления механохимической модификации структуры гуминовых кислот бурого угля	48
3.1.1 Используемое сырьё.....	48
3.1.2 Выделение и исследование модельных фракций	49
3.1.3 Молекулярно-массовое распределение модельных фракций гуминовых кислот бурого угля... ..	50

3.1.4 Содержание функциональных групп в модельных фракциях гуминовых кислот.....	54
3.1.5 Сорбционные свойства модельных фракций гуминовых кислот	55
3.1.6 Описание процесса сорбции изотермами Фрейндлиха и Ленгмюра.....	59
3.1.7 ИК-спектры гуминовых кислот до и после сорбции ионов Cd^{2+}	62
3.1.8 Структурные аналоги гуминовых кислот, подобранные при помощи программы ИК-эксперт	64
3.1.9 Механохимическая обработка гуминовых кислот, выделенных из бурого угля	66
3.2 Механохимическая модификация бурого угля.....	69
3.2.1 Исследование воздействия механической обработки на перкарбонат натрия и бурый уголь....	69
3.2.2 Исследование твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия	72
3.2.2 Механохимическая обработка угля с щелочным и щелочно-окислительным реагентами в различных условиях	78
3.2.3 Результаты механохимической модификации структуры гуминовых кислот в буром угле в оптимальных условиях	80
3.2.4 Масштабирование	85
3.3 Получение сорбентов-частиц. Нанесение гуминовых кислот на различные материалы	88
3.3.1 Химический состав материалов «ядра»	88
3.3.2 Изучение морфологии материалов «ядра».....	89
3.3.3 Площади поверхности материалов «ядра»	92
3.3.5 Сорбция гуминовых кислот на органических материалах	95
3.4 Исследование эффективности применения окисленного бурого угля в качестве сорбента тяжелых металлов и продукта для восстановления почвы	98
3.4.1 Исследование сорбционной способности в лабораторных условиях.....	98
3.4.2 Исследование эффективности в экспериментах по мезомоделированию загрязнения воды Новосибирского водохранилища солями тяжелых металлов	100
3.4.3 Испытания эффективности продукта механохимического окисления бурого угля на почве участка придорожного озеленения г. Новосибирска	104
Заключение	106
Выводы.....	108
Сокращения и условные обозначения.....	109
Список литературы	110
Приложение 1	121
Приложение 2.....	122
Приложение 3.....	123

Введение

Актуальность темы исследования.

Применение механохимических методов позволяет проводить химические реакции в твердой фазе, тем самым избежать использования растворителей, повысить экологичность и экономичность процессов [1]. Твердофазные способы обработки и модификации гуминовых кислот в составе гуминсодержащего сырья, включая механохимические, являются весьма популярными в технологии, однако недостаточно изученными. Гуминовые кислоты являются аморфными органическими соединениями, выполняющими ряд функций в биосфере, среди которых аккумулятивная, транспортная, регуляторная, протекторная и др. Одним из важнейших источников гуминовых кислот является бурый уголь. Мировые запасы бурого угля, значительная часть которых сосредоточена на территории России, оцениваются миллиардами тонн [2]. При этом бурый уголь плохо подходит для использования в качестве топлива по причине низкой теплотворной способности и склонности к самовозгоранию во время транспортировки. Получение гуминовых кислот и гуминсодержащих продуктов из бурого угля является хорошей альтернативой его энергетическому использованию.

С точки зрения химии твердого тела, бурый уголь является интересным объектом для проведения механохимической модификации с целью изменения химических свойств. Наиболее изученной является твердофазная обработка бурого угля с щелочами, приводящая к увеличению экстрагируемости гуминовых кислот (ГК) за счет образования гумата натрия по кислотно-основному механизму [3]. Факт возникновения парамагнитных центров на поверхности угля при мехактивации [4] делает перспективным исследование механохимической обработки в присутствии окислителя, с учетом того что процесс окисления бурого угля приводит к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот [5].

Благодаря высокому содержанию комплексообразующих групп гуминовые кислоты являются перспективными веществами для создания сорбентов тяжелых металлов, применимых на объектах окружающей среды [6, 7]. В настоящее время в научной литературе представлено большое число обзоров по установлению состава, моделированию структуры и физико-химическим свойствам гуминовых кислот, а также публикаций, посвященных исследованию связывания гуминовых кислот с органическими и неорганическими веществами и способам их модификации [8]. Однако подавляющее число работ описывает модификацию гуминовых кислот при помощи жидкофазных методов, включающих сложный органический синтез и предварительную работу по выделению и очистке.

Высокое содержание карбоксильных и фенольных групп придает гуминовым кислотам способность к связыванию тяжёлых металлов в устойчивые комплексы, а полиароматическая основа структуры обеспечивает связывание органических загрязнителей [9]. Эти особенности

также могут быть использованы для нанесения гуминовых кислот на материал-носитель [10], который будет задавать получающимся сорбентам-частицам необходимые эксплуатационные характеристики, например, плавучесть, удобство сбора с очищаемого объекта и т.д.

Целью диссертационной работы является изучение процессов, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, конструирование комплексных сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка».

Для достижения данной цели был выдвинут ряд задач:

1. Проведение первичных экспериментов по механохимической модификации гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Изучение физико-химических характеристик и сорбционных свойств модельных фракций гуминовых кислот бурого угля, выявление направления механохимической модификации структуры гуминовых кислот, нацеленное на увеличение сорбционных характеристик.

2. Исследование эффективности механохимической обработки бурого угля с щелочно-окислительным реагентом – перкарбонатом натрия с контролем следующих показателей: содержание экстрагируемых гуминовых кислот, изменение молекулярно-массового распределения, содержание функциональных групп, буферные характеристики.

3. Изучение твердофазной механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия, в том числе определение вклада щелочной и окислительной компоненты и преобладающие механизмы.

4. Исследование природы связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами различного состава и морфологии, разработка разных способов получения комплексных сорбентов, состоящих из лигноцеллюлозного ядра и оболочки из гуминовых кислот.

5. Исследование эффективности использования механохимически окисленного бурого угля в качестве сорбента комплексного загрязнения тяжёлыми металлами в условиях лаборатории и натурального эксперимента.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые предложен способ механохимического окисления бурого угля в присутствии перкарбоната натрия, приводящий к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и увеличению их экстрагируемости (с 24 до 70 % для всех гуминовых кислот, с 2 до 15 % для водорастворимых гуминовых кислот).

2. Впервые исследован механизм механохимической реакции взаимодействия бурого угля с перкарбонатом натрия. Установлено, что в твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия участвует как щелочная, так и пероксидная составляющие перкарбоната натрия. При содержании воды менее 13% реализуется механизм радикального окисления, обусловленный присутствием пероксида водорода в составе перкарбоната натрия. Прохождение реакции окисления значительно затрудняется при влажности более 13%.

3. Продемонстрирована возможность механохимического получения сорбента «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка». Впервые показано, что существует прямая зависимость между эффективностью связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами и содержанием лигнина в составе лигноцеллюлозных материалов.

Практическая значимость работы

Научно обоснован и защищен патентом РФ способ и условия механохимического получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля, предложены направления его использования в качестве сорбента тяжелых металлов и для рекультивации поврежденных земель. Разработанный способ механохимического окисления бурого угля в присутствии перкарбоната натрия реализован на полупромышленном уровне.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ механохимической обработки бурого угля с щелочно-окислительным реагентом, приводящей к увеличению содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и повышению выхода экстрагируемых гуминовых кислот.

2. Ведущая роль окисления при механохимическом взаимодействии бурого угля с перкарбонатом натрия в условиях низкого содержания воды в реагирующей смеси.

3. Химическая природа связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами за счет лигниновой составляющей. Взаимосвязь между содержанием лигнина в растительном сырье и способностью к связыванию гуминовых кислот.

4. Эффективность применения продукта механохимической обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в качестве сорбента тяжелых металлов как в лабораторных условиях, так и в условиях естественного водоема.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела – по пунктам 1, 2, 3, 7 и 8:

- Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

- Разработка новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.
- Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов.
- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.
- Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Личный вклад автора

Автор лично проводил анализ и систематизацию научно-технической литературы, планировал и осуществлял эксперименты по механохимической модификации гуминовых кислот и бурого угля, исследовал образцы методами обратного потенциометрического титрования, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и дуговым возбуждением спектров, просвечивающей электронной микроскопии, вольтамперометрии и эксклюзионной гель-хроматографии. Автор принимал непосредственное участие в проведении натуральных экспериментов. Интерпретация полученных экспериментальных данных, написание и обсуждение статей проводилось с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа, включая, помимо вышеупомянутых, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса и рентгенофазовый анализ, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в ходе работы.

Полученные результаты многократно представлялись на международных конференциях и симпозиумах, среди которых IV и V Международные конференции “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 2013, 2018); V, VI и VII Всероссийские конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012, 2014 и 2017); III Международная конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017); VII Международная конференция «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2017); 18th International meeting of the International Humic Acid Society “Keystone for Future Earth – Natural Organic Matter in Diverse Environments” (Япония, Канадзава, 2016), Всероссийская конференция «Наука. Технологии. Инновации», (Новосибирск, 2014, 2015 и 2016), IX Всероссийская

конференция с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», (Бийск, 2016), IX Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2015), II Всероссийская конференция «Горячие точки химии твёрдого тела: механизмы твёрдофазных процессов» (Новосибирск, 2015), 4th and 6th Annual Russian-Korean Conf. “Current Issues of Natural Products Chemistry and Biotechnology” (Novosibirsk, Russia, 2015, 2012), IV Всероссийская конференция «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (Кемерово, 2015), VI Всероссийская конференция с международным участием «Гуминовые вещества в биосфере» (Сыктывкар, 2014г.), III Всероссийский симпозиум с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2013), LI Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013), II Всероссийская конференция с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013), XVII Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2013).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 4 научных статьи и патент на изобретение РФ, а также 30 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа представлена на 124 страницах, содержит 32 таблицы, 49 рисунков и 3 приложения. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 215 наименований.

Диссертационная работа была выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории химии твердого тела в соответствии с государственным заданием, а также при поддержке гранта РФ №16-13-10200, муниципального гранта города Новосибирска победителю конкурса научных работ молодых учёных, стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики.

1 Обзор литературы

1.1 Структура и свойства гуминовых веществ

1.1.1 Классификация, структура, происхождение, нахождение в природе

Гуминовые вещества – класс природных полифункциональных соединений, не имеющих постоянного химического состава и образующихся из растительных и микробных остатков в результате многолетнего воздействия живых организмов в совокупности с окружающими факторами [11, 12]. Несмотря на двухсотлетнюю историю изучения, структура гуминовых веществ остается неустановленной ввиду сложности и изменчивости состава во времени, объясняемых стохастической природой процессов гумификации, реализующихся по принципу естественного отбора устойчивых структур [13]. На сегодняшний день ученые сошлись во мнении, что гуминовые вещества представляют собой сложные гетерогенные смеси полидисперсных материалов переменного состава, устойчивые к биодеструкции. Важными компонентами, участвующими в процессе гумификации, являются лигнин растений и продукты его превращения, полисахариды, меланин, кутин, белки, нуклеиновые кислоты и липиды [14].

Существует общепринятая классификация гуминовых веществ [15], основанная на растворимости в растворителях различной природы. Согласно этой классификации выделяют фульвокислоты – фракция гуминовых веществ, растворимая при любых значениях pH, гуминовые кислоты – фракция гуминовых веществ, растворимая в щелочной и нейтральной средах и выпадающая в осадок при подкислении среды до значений $\text{pH} < 2$ и гумин – нерастворимый и неизвлекаемый остаток.

Стоит отметить, гуминовые и фульвокислоты, объединяемые под общим названием «гумусовые кислоты», являются наиболее подвижными и реакционноспособными составляющими гуминовых веществ, активно участвующими в химических процессах, протекающих в экосистемах [16]. В ряде случаев разделения гуминовых и фульвокислот не производят, одновременно с этим гуминовые кислоты составляют большую часть гумусовых кислот и, ввиду простоты их перевода в твердую фазу, являются объектом более интенсивного изучения.

Поскольку не существует какой-то определенной молекулы гуминовой кислоты, на основании накопленных данных ЯМР-, ИК- и других видов спектроскопии, а также комплексного химического анализа, создаются различные модели гипотетических структурных фрагментов молекул гуминовых кислот [17]. На рисунках 1-3 представлены наиболее распространенные из них.

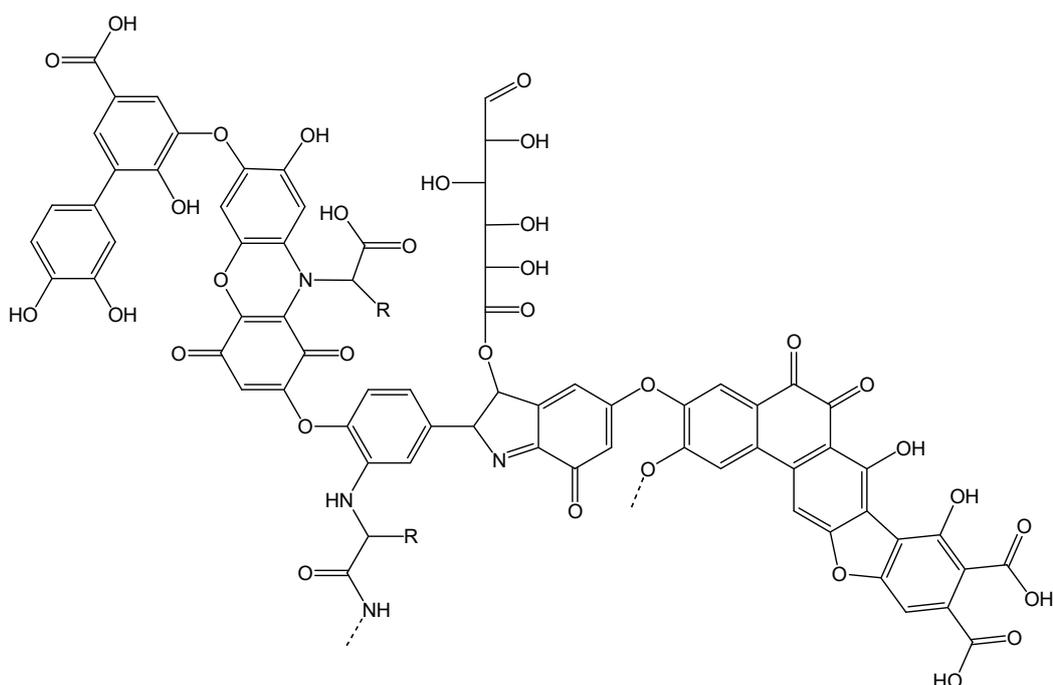


Рисунок 1. Модель гипотетического структурного фрагмента гуминовых кислот по Стивенсену [16]

Общим для большинства моделей является наличие двух составляющих: каркасной (ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами, с преобладанием карбоксильных, гидроксильных и метоксильных) и неупорядоченной периферийной, включающей полисахаридно-полипептидные и другие фрагменты [18, 19]. На сегодняшний день подобные модели находят применение в качестве базовых для математического моделирования структуры гуминовых кислот [20, 21, 22]

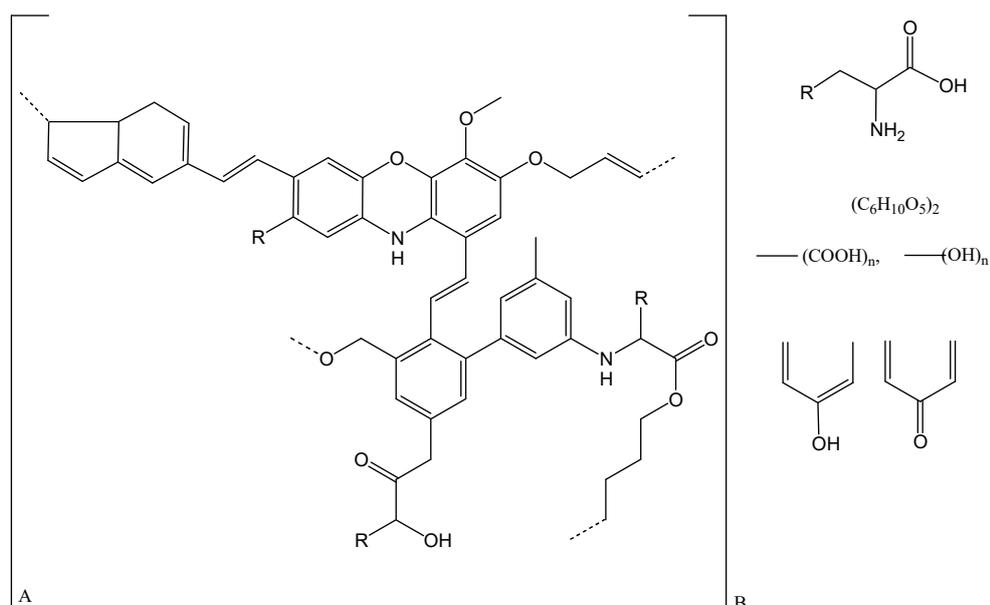


Рисунок 2. Модель гипотетического структурного фрагмента гуминовых кислот по Орлову, А – негидролизуемая ядерная часть, В – группы, входящие в гидролизуемую периферию [23]

Наиболее распространённой является модель фрагмента гипотетической молекулы гуминовых кислот, предложенная Кляйнхемпелем (рисунок 3), отражающая сложность и разнообразие составляющих структур.

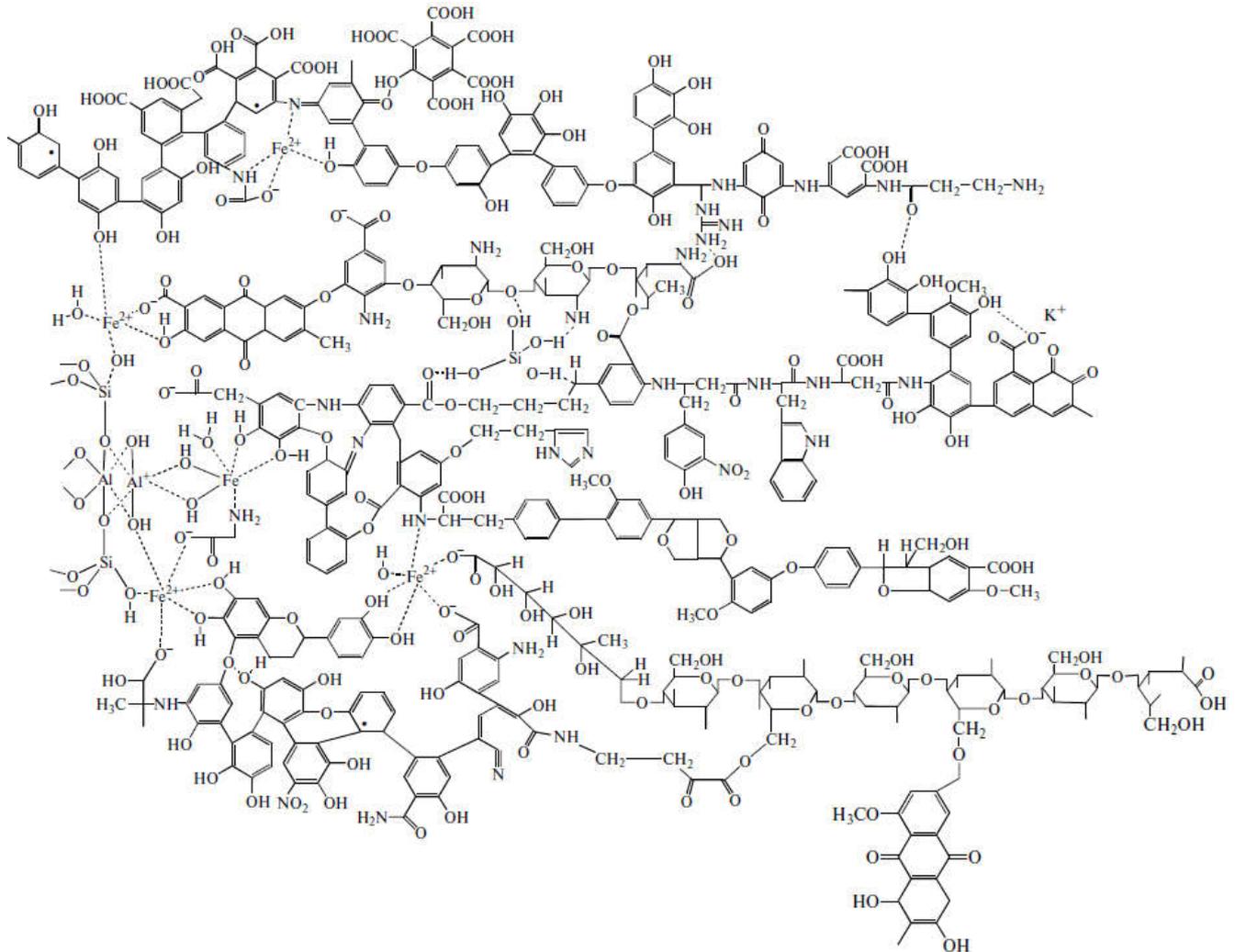


Рисунок 3. Гипотетический фрагмент структуры молекулы гуминовых кислот по Кляйнхемпелю [24]

Гуминовые вещества, благодаря наличию большого количества разнообразных функциональных групп и высокой устойчивости образованных в процессе естественного отбора структур, выполняют ряд жизнеобеспечивающих функций в биосфере. Аккумулятивная функция заключается в накоплении химических элементов, транспортная – в формировании геохимических потоков различных веществ, регуляторная – влияние на совокупность обменных процессов в природных телах, протекторная – связывание токсикантов [25]. Гуминовые вещества вовлечены во многие процессы почв и природных вод: почвенный микроклимат, питание растений, рН буферизация, мобильность и токсичность тяжелых металлов, биологическая доступность, распад и транспорт гидрофобных органических веществ, формирование побочных

продуктов дезинфекции при очистке воды и продукция гетеротрофных смесей в экосистеме сточных вод.

Гуминовые вещества, являясь главной органической составляющей почв и донных отложений, широко распространены по поверхности Земли, и находятся практически во всех земных и водных средах [4, 15]. Основными источниками гуминовых веществ являются: речные воды (до 20 мг/л), болотные воды (до 300 мг/л), почвы (1-12%), торфа (до 40%), бурые угли (до 85%) [11]. Бурый уголь является одним из наиболее богатых источников гуминовых веществ [26]. Мировые запасы бурого угля, значительная часть которых сосредоточена на территории России, колоссальны. Разведанные залежи угля РФ оценены в 193,3 млрд т., из которых 101,2 млрд т. приходится на бурый уголь. [27]. При этом бурый уголь плохо подходит для использования в качестве топлива по причине низкой теплотворной способности и склонности к самовозгоранию во время транспортировки. Получение гуминовых кислот и гуминсодержащих продуктов из бурого угля является хорошей альтернативой его энергетическому использованию и относится к области глубокой переработки углеводородов, направленной на комплексное использование угля и увеличение добавленной стоимости угольной продукции [28], что является одним из приоритетных направлений Программы развития угольной промышленности России на период до 2030 года (распоряжение правительства РФ от 21 июня 2014 года) [29].

1.1.2 Макромолекулярное устройство и молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ

Определение молекулярной массы гуминовых фракций является центральной проблемой исследования гуминовых веществ. Конформационная структура (размер, форма) и молекулярная масса гуминовых веществ во многом определяют их реакционную способность в почве и окружающей среде. В ряде обзоров неоднократно указывалось, что не существует соответствия между значениями, полученными различными методами, применяемыми для измерения молекулярной массы гуминовых веществ, различия которых достигают нескольких порядков [16, 30, 31, 32]. Относительная молекулярная масса гуминовых кислот колеблется от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч атомных единиц массы (дальтон, *Da*). Подобные расхождения не раз становились причиной споров по поводу природы гуминовых веществ. Долгое время традиционной считалась концепция гуминовых веществ, состоящих из системы полимеров предложенная Кононовой после обзора гипотез, выдвинутых учеными СССР и других стран в 1961 году [33]. Используя эту концепцию, различные фракции гуминовых веществ, выделенные на основе характеристик растворимости, можно представить как части гетерогенной смеси молекул, которые в любом заданном угле или почве имеют молекулярную массу от нескольких сотен единиц до нескольких сотен тысяч дальтон и демонстрируют непрерывность любого химического свойства [16]. На смену ей пришла идея о мицеллярном устройстве [34], основанная

на представлении, что гуминовые вещества представляют собой агломераты относительно коротких молекул, связанных гидрофобными (Ван-дер-Ваальсовыми, π - π , СН- π) и водородными связями, которые отвечают за кажущиеся большие молекулярные размеры гуминовых веществ. Позже данная теория была подвергнута критике, поскольку главной особенностью экспериментов, на которые она опиралась, являлся низкий рН, при котором возникают неэксклюзионные эффекты взаимодействия гуминовых кислот с электролитом, искажающие результаты фракционирования [35]. Также в пользу высокомолекулярной структуры гуминовых веществ выступает тот факт, что они являются продуктами биологической переработки из соединений, полученных в результате деградации лигнина, полифенолов, целлюлозы и аминокислот. После дополнительных исследований была сформулирована современная теория о супрамолекулярном строении [36], авторы которой также предложили способы всестороннего изучения отдельных фракций гуминовых веществ, которые можно выделить путем разрыва межмолекулярных взаимодействий, а также эфирных и сложноэфирных связей. Ввиду того, что подобное фракционирование является грубым вмешательством в структуру изучаемых соединений, на сегодняшний день наиболее принят подход к изучению гуминовых веществ в виде молекулярного ансамбля, для которого можно определить средние физико-химические характеристики, например, молекулярно-массовое распределение, на основании которого можно рассчитать среднюю молекулярную массу [37].

Тип средней молекулярной массы зависит от способа усреднения молекулярно-массового распределения:

Таблица 1. Способы усреднения молекулярно-массового распределения полимеров

Среднечисленная молекулярная масса (M_n)	Средневесовая молекулярная масса (M_w)	Средневязкостная молекулярная масса (M_z)
$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}$	$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}$	$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2}$

Монодисперсные полимерные системы характеризуются совпадением средних молекулярных масс для любого способа усреднения, тогда как для полидисперсных систем выполняется неравенство: $M_z > M_w > M_n$, что дает возможность оценить показатель полидисперсности полимера, равный отношению M_w/M_n .

Определение молекулярной массы гуминовых кислот может проводиться многими способами (светорассеяние, различные виды хроматографии, ультрацентрифугирование, вискозиметрия, ряд методов, базирующихся на коллигативных свойствах вещества) каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [38]. Наименее применимы методы, основанные на коллигативных свойствах веществ (криоскопия, эбуллиоскопия и т.д.), поскольку они особенно чувствительны к низкомолекулярным примесям, присутствие которых является

неотъемлемой характеристикой гуминовых веществ, а также метод ультрафильтрации, применение которого затруднено взаимодействием гуминовых кислот с мембранами [39].

Чаще всего при изучении молекулярно-массового распределения гуминовых кислот используются хроматографические методы анализа [40], среди которых преобладает эксклюзионная (гель-проникающая) хроматография, применяемая как для определения относительной молярной массы, так и для препаративного фракционирования [41]. Определение молекулярно-массового распределения данным методом основано на размерном (стерическом) эффекте: низкомолекулярные вещества проникают глубже в поры стационарной фазы, что приводит к большему времени удерживания. Макромолекулы же не могут глубоко проникать в поры стационарной фазы и достигают конца хроматографической колонки в более короткие сроки. Следует учитывать, что для эксклюзионной хроматографии, поскольку разделение основано на разнице эффективных диаметров молекул, а не на различиях по молекулярной массе, под термином «молекулярно-массовое распределение», которое широко используется в литературе, подразумевается «молекулярно-размерное распределение». Это не столь принципиально для веществ с «простой» структурой (белки, нуклеиновые кислоты), но для гуминовых кислот, с их сложными трехмерными и гибкими молекулами, непостоянным химическим составом, это очень важно [26].

Типичные кривые элюирования для гуминовых кислот торфа и бурого угля, представлены на рисунке 4.

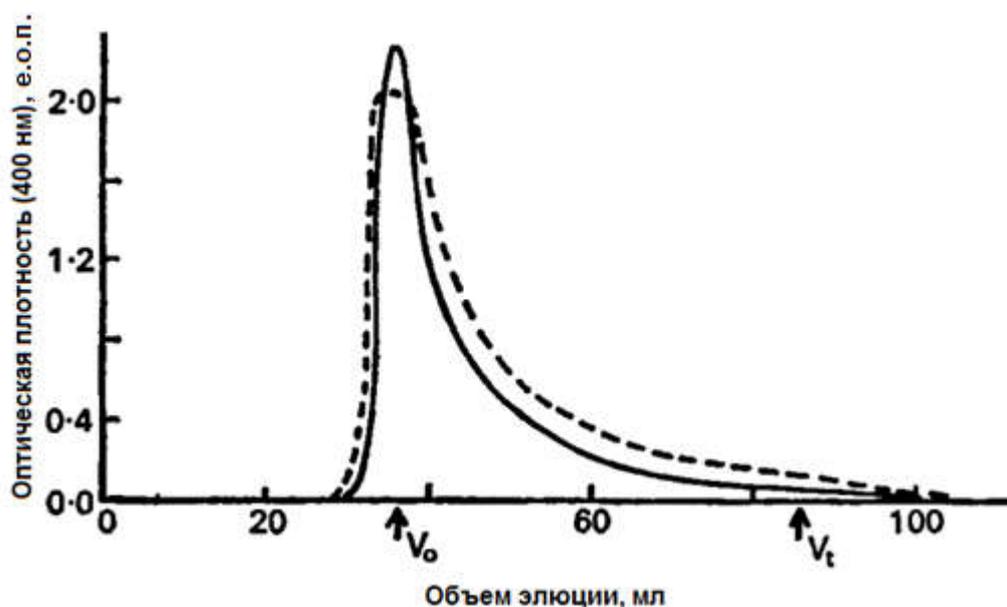


Рисунок 4. Типичные кривые элюирования гуминовых кислот: сплошная линия – боратный буфер в качестве элюента, пунктирная линия – трис-буфер [42]

Эффективный размер молекулы гуминовой кислоты связан не только с их относительной молярной массой и формой, но и подвержен влиянию многих других факторов (концентрация гуминовых кислот, рН и ионная сила подвижной фазы) [16]. Процесс эксклюзионной

хроматографии осложняется активным характером гуминовых кислот, кулоновским взаимодействием (ионообменное или ион-эксклюзионное взаимодействие) между раствором и стационарной фазой, и специфической адсорбцией [13]. Избежать возникновения нежелательных эффектов позволяет надлежащий выбор геля и элюента [38, 39, 43, 44]. Еще одним источником расхождений результатов определения молекулярно-массового распределения гуминовых веществ является выбор образцов сравнения [45, 46]. Ввиду специфики строения гуминовых веществ, подбор соединений подобной структуры, но с известными молекулярными массами, невозможен, и на практике чаще всего используют различные полидекстраны или полистиролсульфоновые кислоты и их соли [13, 47]. При этом очень важно при сравнении рассчитанных средних молекулярных масс учитывать, в каких условиях были получены кривые молекулярно-массового распределения [44].

Таким образом, можно заключить, что гуминовые кислоты как полидисперсные гетерополимеры могут быть описаны как молекулярный ансамбль, имеющий набор молекулярных масс, для определения которых наиболее подходящим методом является эксклюзионная хроматография. При этом для сравнения распределений нескольких образцов стоит применять величину средневесовой молекулярной массы.

1.1.3 Элементный состав гуминовых кислот

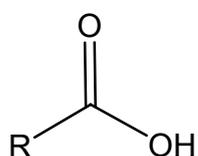
Под элементным составом гуминовых кислот обычно понимают состав органической части, не учитывая присутствие золы и воды. Основными элементами, представленными в гуминовых веществах в сравнимых количествах, являются углерод, водород, кислород, а также, в меньших количествах, азот. Во многих случаях встречается сера [13, 48]. Соотношение данных элементов в гуминовых кислотах существенно зависит от их происхождения и изменчиво не только для гуминовых кислот разных видов источников (например, почвы или бурого угля), но также от места и истории формирования [49]. Так, содержание ароматического углерода в почвенных гуминовых кислотах варьируется, увеличивается с увеличением степени гумификации [50], и достигает максимум 70% общего углерода [51, 52].

Авторы [53] предложили использовать соотношения элементов в гуминовых кислотах в качестве индикаторов при оценке природной среды разных периодов палеографической истории, поскольку они соответствуют ландшафтным условиям и даже количественным характеристикам климатических показателей времени их формирования [54].

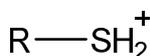
Элементный состав разных фракций гуминовых веществ одного источника также различен. Для гуминовых кислот отмечается более низкое отношение Н/С, чем для фульвокислот, что свидетельствует об их большей ненасыщенности.

1.1.4 Функциональный состав гуминовых кислот. Кислотно-основные свойства. Буферные характеристики.

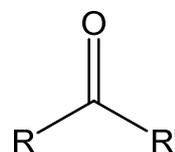
Функциональные группы занимают особое место среди структурных фрагментов гуминовых кислот, так как они большей частью отвечают за реакционную способность гуминовых молекул. На данный момент известно присутствие в гуминовых кислотах около десяти различных типов кислород-, азот-, и серосодержащих функциональных групп (фенольные, карбоксильные и спиртовые гидроксильные, хинонные, метоксильные, карбонильные, сложноэфирные, енольные, amino-, имидо- и амидогруппы, тиольные и дисульфидные и др.) [5, 15].



карбоксильные



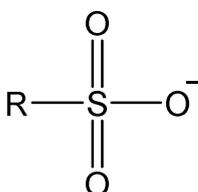
сульфгидрильные



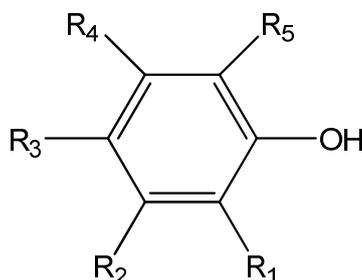
карбонильные



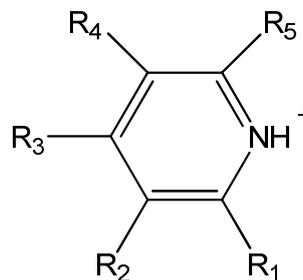
аминогруппы



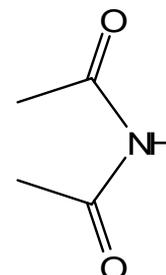
сульфоновые



фенольные



группы N-гетероциклов



имидо-группы

Кислородсодержащие группы входят в состав каркасной и периферической части гуминовых кислот, и, по некоторым оценкам, могут составлять до 30-35 % от общей массы [11]. Среди кислородсодержащих групп к наиболее распространенным и значимым относятся карбоксильные, спиртовые и гидроксильные группы. В первую очередь, фенольные и карбоксильные группы при ароматических структурах определяют способность гуминовых кислот связываться в комплексы с тяжелыми металлами [55].

Хинонные и семихинонные группы обеспечивают способность гуминовых кислот вступать в реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму. Среди таких реакций – восстановление ионов металлов и декарбоксилирование отдельных фрагментов в структуре. К азотсодержащим группам гуминовых кислот относят гетероциклы, аминокислоты и

алифатические амины. Они также оказывают влияние на комплексообразующие свойства гуминовых кислот по отношению к тяжелым металлам.

Для объяснения и прогнозирования химического поведения гуминовых кислот и их реакционной способности по отношению к тяжелым металлам необходима информация о количественном содержании основных функциональных групп. Общепринятым методом для решения данной задачи является потенциометрическое титрование [56]. Так как гуминовые кислоты плохо растворяются в воде, возникает необходимость не прямого, а обратного титрования, когда пробу предварительно растворяют в щелочи. Наиболее распространенные в гуминовых кислотах функциональные группы, обладающие кислотными свойствами, можно разделить на 3 группы [57]. В области рН 2,5-6,0 титруются карбоксильные группы углеводородных цепей, при рН 6,9-9,5 – карбоксильные группы при ароматическом кольце, при рН 10-11 – фенольные гидроксилы. Обнаружение 3-х точек эквивалентности позволяет рассчитать число интересующих групп [58]. Вид кривых титрования на примере гуминовых кислот бурого угля представлен на рисунке 5. По точкам перегиба можно рассчитать содержания фенольных и карбоксильных групп [59].

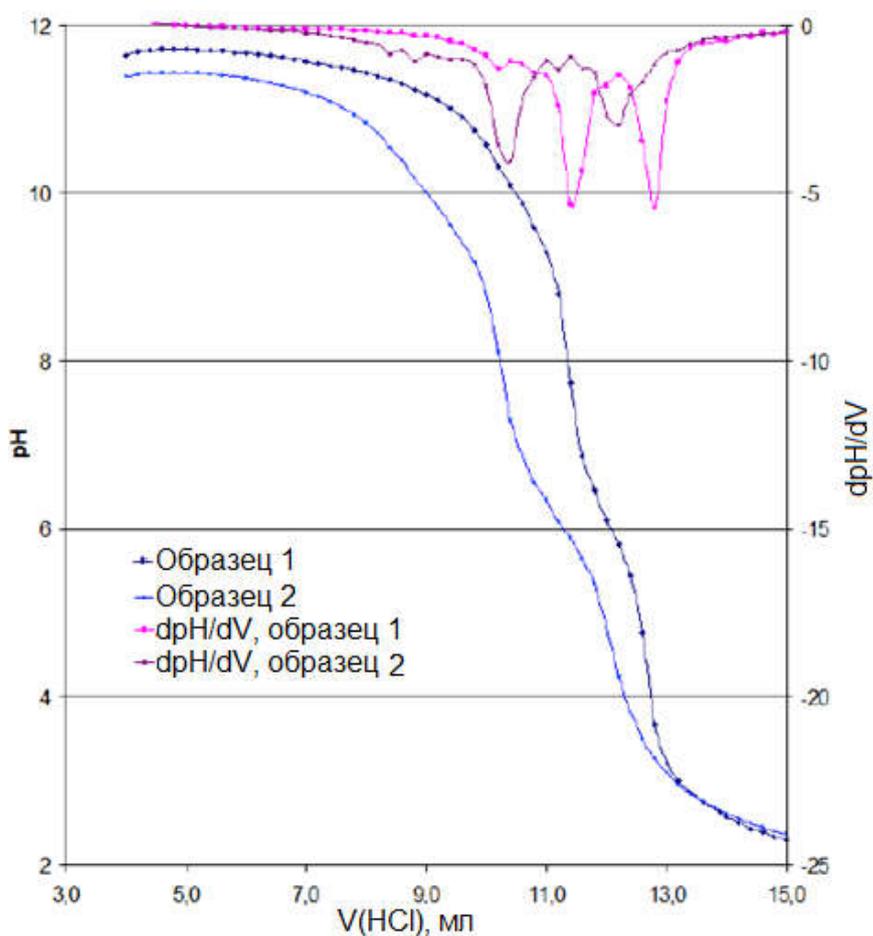


Рисунок 5. Данные потенциометрического титрования раствора гуминовых кислот [60]

1.1.5 Особенности исследования гуминовых кислот как твердых тел

Гуминовые кислоты являются сложным объектом анализа. Для повышения достоверности результатов химического анализа образцов гуминовых кислот весьма актуальной является корреляция данных, полученных с помощью различных химических и спектроскопических методов [61]. Поскольку гуминовые вещества во многих природных источниках представлены в твердом виде, твердофазные методы исследования играют важную роль в изучении гуминовых кислот, так как позволяют исключить изменения структур, сопровождающих перевод гуминовых кислот в раствор [62].

Наиболее часто применяемым твердофазным методом исследования гуминовых веществ является ИК-спектроскопия. Ранние работы по исследованию гуминовых кислот [15, 63, 64] и углей [65] при помощи ИК-спектроскопии пропускания позволили описать наборы функциональных групп гуминовых кислот, которые легли в основу самых популярных моделей гуминовых молекул. Развитие ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье позволило значительно улучшить картину получаемых спектров и привело к повсеместному применению данного метода для анализа, сравнения и даже количественного описания состава функциональных групп гуминовых кислот и родственных соединений [66]. В таблице 5 представлены основные полосы, встречающиеся в ИК-спектрах гуминовых кислот, и соответствующие им функциональные группы.

Таблица 2. Основные полосы ИК-спектров гуминовых кислот [63, 67, 68]

Характеристические полосы, см ⁻¹	
3550-3200 (широкий)	ОН группы, связанные водородными связями, включая СООН. В некоторых случаях есть вклад N-H групп
2900	C-H связи алифатических групп
1725-1705	C=O группа главным образом карбоксильной группы и кетонов. Уменьшаются по мере перехода гуминовых кислот в солевую форму.
1690-1600	C=O stretch хинонов, C=O связанных водородными связями сопряжённых кетонов, амиды пептидов
1550-1500	Ароматические кольца stretch (p- и o- замещенные)
1470-1430	Ароматические кольца stretch (o-замещенные)
1280-1200	В сочетании с полосой в районе 1400 см ⁻¹ – деформационные колебания ОН и валентные колебания C-O в фенольных группах и ароматических эфирах
1125	Ароматические кольца, C-O связи ароматических эфиров
1034-1080	C-O связи ароматических эфиров, гидратированные многоатомные спирты и углеводы.

Существует ряд классических работ, посвященных исследованию отражения на ИК-спектрах гуминовых кислот их перевод в форму солей и комплексов различных металлов [69, 70,

71]. Главным показателем перевода гуминовых кислот в форму солей является исчезновение полос в районе 1730 см^{-1} и 1200 см^{-1} . В случае сопутствующего уменьшения полосы в районе $2680\text{--}2580\text{ см}^{-1}$ подтверждается тот факт, что адсорбция происходит за счет ОН связей карбоксильных групп [72]. Авторы [69] показали, что существуют отличия в ИК-спектрах комплексов Cu^{2+} и Pb^{2+} от спектров комплексов Ca^{2+} , которые заключаются в менее выраженном плече при 3280 см^{-1} , что свидетельствует о том, что ОН группы карбоксилатов и/или фенолов участвуют в образовании комплексов вместе с COOH в случае Cu^{2+} и Pb^{2+} и образуют салицилатоподобные структуры. Этот и многие другие примеры свидетельствуют о высоком значении применения ИК-спектроскопии в исследованиях гуминовых кислот и их комплексов. Данный факт является не совсем очевидным при первом взгляде на ИК-спектры гуминовых веществ (рисунок 6), которые характеризуются довольно широкими плечами, объясняемыми природой гуминовых веществ.

Еще одним инструментом, позволяющим извлекать из ИК-спектров гуминовых кислот полезную информацию, является компьютерная система ИК-ЭКСПЕРТ, разработанная в научно-техническом центре по химической информатике НИОХ СО РАН [73]. Система позволяет сравнить спектр исследуемого вещества с базой данных, содержащей более 32 тысяч записей об ИК-спектрах органических соединений, выделить и проанализировать наиболее приближенные ИК-спектры и выявить крупные ИК-характеристичные блоки, которые могут предположительно входить в состав макромолекул гуминовых кислот. На рис. 6 представлен типичный ИК-спектр образца гуминовых кислот и спектр ближайшего спектрального аналога, найденный при помощи системы «ИК-ЭКСПЕРТ».

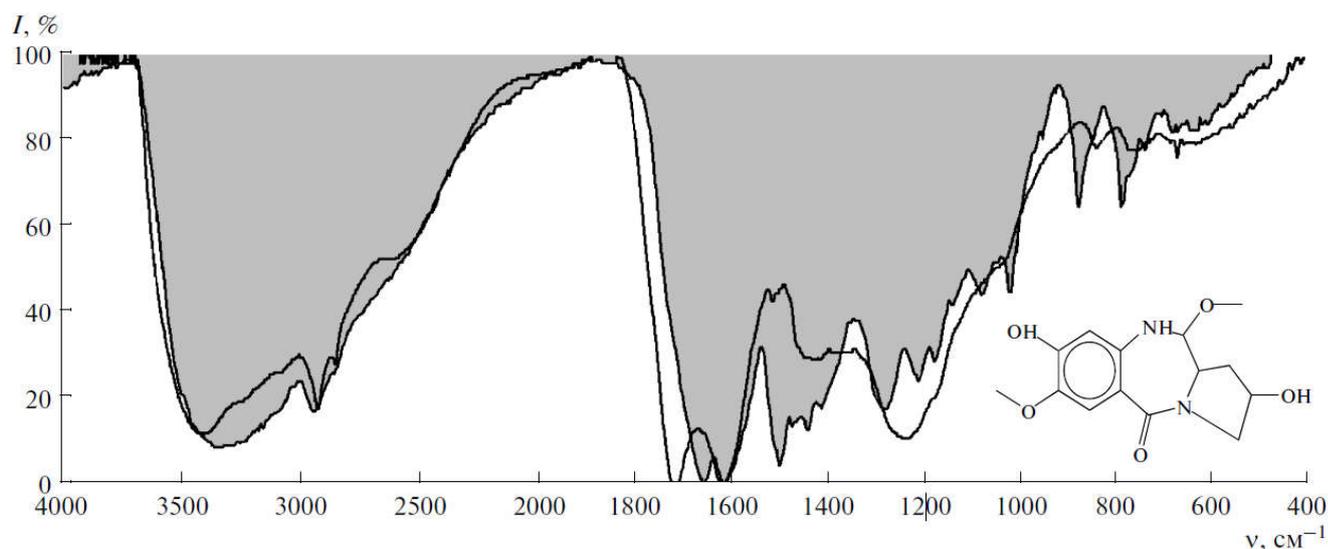


Рисунок 6. Спектр образца гуминовых кислот (сплошная линия) и спектр ближайшего спектрального аналога из базы данных [74]

Очевидно, структуры ближайших спектральных аналогов далеки от структур гуминовых кислот, но их статистический анализ при помощи системы позволяет получить информацию о

наиболее вероятных структурных фрагментах, присутствующих в исследуемых веществах и составить представление о том, какие характеристические группы играют ключевую роль в формировании ИК-спектров анализируемых образцов. Это может быть весьма полезным при разработке методики направленной модификации гуминовых кислот.

1.1.6 Полифункциональность для сорбции тяжелых металлов и органических веществ. Теоретические варианты модификации структуры гуминовых веществ.

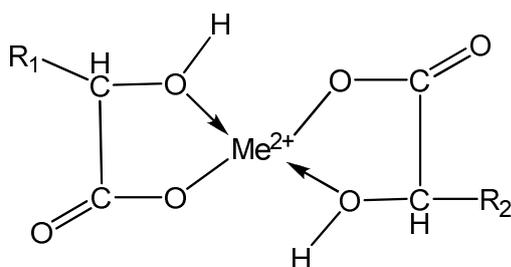
Ранее упоминалась протекторная функция гуминовых кислот, которая заключается в связывании тяжелых металлов и органических токсикантов в прочные комплексы. В связанном виде загрязнители обладают меньшей миграционной способностью, биодоступностью и токсичностью, на основании чего гуминовые кислоты рассматривают как природные детоксиканты [13]. Несмотря на то, что гуминовые кислоты по происхождению и структуре в некоторой степени схожи с лигнином, они намного превосходят его по способности к сорбции. Например, способность к связыванию органических пестицидов, которая напрямую связана с гидрофобно-гидрофильным балансом органического вещества, для лигнина, с его более низким содержанием карбоксильных групп (по сравнению с гуминовыми кислотами), ниже на несколько порядков [75].

В зависимости от строения, гуминовые вещества отвечают за связывание и транспорт органических и неорганических соединений [76, 77, 78]. Так, увеличение доли полиароматического ядра увеличивает гидрофобные свойства гуминовых веществ и их способность к выведению органических загрязнений, например, углеводородов [79, 80, 81]. За связывание тяжёлых металлов отвечает периферия структуры гуминовых кислот, а именно содержание фенольных и карбоксильных функциональных группировок [82].

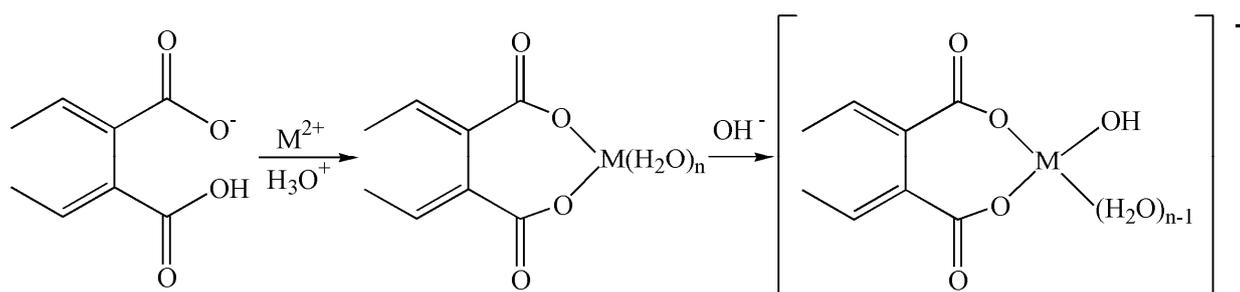
Активно ведутся работы по изучению связывания тяжёлых металлов в солевую или хелатную форму [83, 84]. Комплексообразование присуще всем карбоновым кислотам, и в наибольшей мере оно проявляется у гуминовых молекул, в ароматических фрагментах которых рядом с карбоксильной группой находятся электронодонорные группы:



Могут присутствовать и другие группы, способные к образованию дополнительной координационной связи с ионом металла. Во многих случаях при этом образуются хелатные соединения, характеризующиеся замкнутыми пяти- или шестичленными циклами, которые включают ион металла, донорный атом и гидроксильный кислород карбоксильной группы [12].



Значения констант устойчивости соединений гуминовых кислот с ионами металлов, представленные в литературе, существенно различаются друг от друга [85, 86, 87]. В первую очередь результаты сильно зависят от гуминового сырья и выбранного метода определения. Однако даже относительное сравнение значений полученных констант позволяет продвинуться в понимании влияния гуминовых кислот на подвижность катионов металлов в естественной среде или при добавлении препаратов гуминовых кислот в среды, загрязненные тяжёлыми металлами. Константы устойчивости, как правило, возрастают с повышением pH, что объясняется последовательным замещением протонов функциональных групп и формированием гидроксо- и аквакомплексов [16]:



Образующиеся соединения могут быть представлены монодентантными и полидентантными комплексами, катионы металлов могут быть во внутренней и во внешней сфере. Многообразие форм образующихся соединений очень велико. На рисунке 7 представлены примеры схем связывания тяжёлых металлов гуминовыми веществами. Различия значений констант устойчивости соединений гуминовых кислот с ионами металлов, представленных в литературе [88, 89] также объясняются широким диапазоном содержания комплексообразующих (фенольных и карбоксильных) групп в структурах гуминовых кислот.

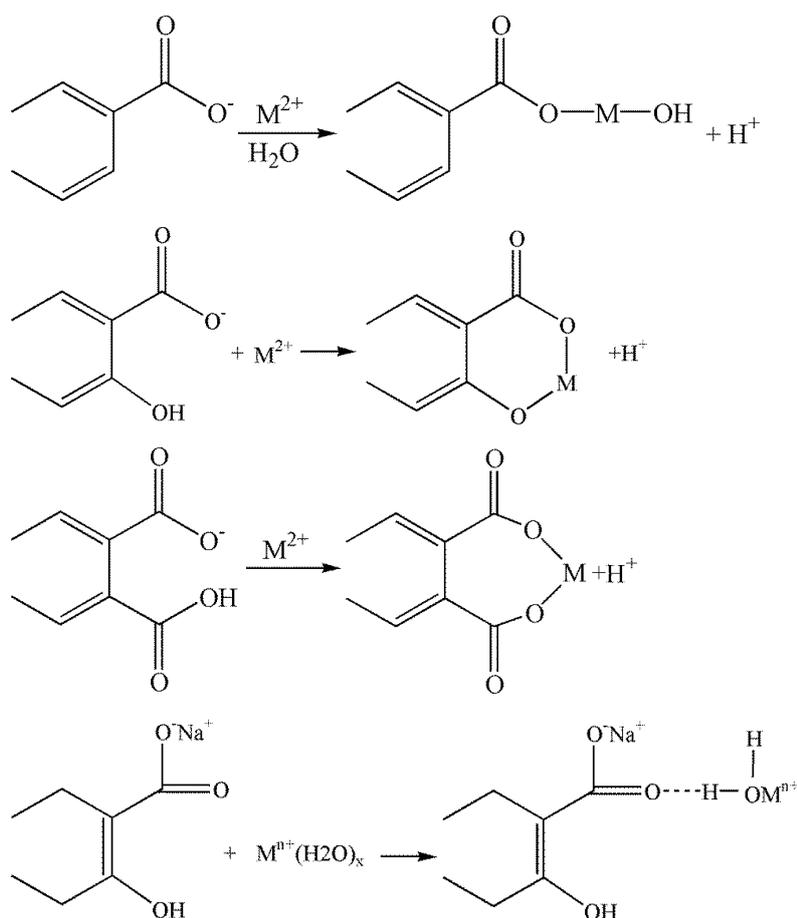


Рисунок 7. Схемы связывания ионов тяжелых металлов с кислородсодержащими функциональными группами на фрагментах гуминовых кислот [15, 16].

В связи с этим представляется перспективной идея модификации структуры гуминовых кислот, направленной на увеличение содержания карбоксильных и гидроксильных групп, что может привести к увеличению ёмкости по тяжёлым металлам. Известны работы, посвященные модификации структуры гуминовых веществ, направленной на увеличение их сорбционной ёмкости и способности обездвиживать (стабилизировать) загрязнения нефтепродуктами [90]. Например, создание гумино-минеральных комплексов или обогащение гуминовых веществ алкоксисилильными фрагментами [91, 92]. Таким образом, модификация структуры гуминовых кислот с целью увеличения сорбционной емкости по отношению к неорганическим и органическим материалам на сегодняшний день является перспективным и актуальным направлением.

1.2 Жидкофазные методы выделения и модификации структуры гуминовых кислот

Поскольку процедура экстракции существенно влияет на структуру гуминовых веществ, в литературе представлено большое число исследований, посвященных различным способам выделения гуминовых кислот. Наиболее хорошо изучены жидкофазные методы экстракции с использованием щелочных, органических и комплексообразующих растворителей [5, 15].

Наиболее широко распространены методы выделения гуминовых кислот, основанные на способности гуминовых кислот растворяться в щелочах и образовывать осадки при подкислении среды. При этом, с точки зрения выделения гуминовых кислот для дальнейшего анализа, существует ряд тонкостей, которые редко берут во внимание при выделении гуминовых кислот для коммерческого применения. Один из методов, ранее широко используемых для препаративного выделения гуминовых кислот, заключается в обработке пробы угля (торфа, почвы) щелочным раствором пиродифосфата натрия и последующей экстракции пробы раствором гидроксида натрия и осаждением гуминовых кислот избытком минеральной кислоты [20, 37]. Пиродифосфат натрия как экстрагент характеризуется способностью извлекать гуминовые кислоты, связанные с минеральными компонентами сырья, даже если предварительно не был проведен кислотный гидролиз. Обработка торфа 0,1 М NaOH также приводит к искусственной гумификации растительных остатков торфа. Метод извлечения гуминовых кислот пиродифосфатом натрия позволяет получить препараты гуминовых кислот со структурой, близкой к естественной, и изучить их особенности [93, 94].

Авторы [95] исследовали изменения свойств и выходов гуминовых кислот в результате применения различных способов извлечения, включая экстракцию щелочными растворителями при кавитационной и ультразвуковой обработке, проведение экстракции в электроразрядном реакторе, при различных температурах и интенсивности перемешивания. Было показано, что экстракция при применении интенсивных методов перемешивания приводит к значительным увеличениям выходов гуминовых кислот, однако сопровождается изменениями их структур, главным образом, разрушению углеводов на периферии молекул гуминовых кислот. Также было показано, что экстракция в случае применения NaOH на 20% эффективнее, чем в случае KOH.

Стоит отметить, что в литературе не так много работ, посвященных преднамеренной модификации структуры гуминовых кислот. В работе [96] приведены результаты окисления торфа в водно-щелочной среде при температуре, проводимые в присутствии катализатора и без него. Показана возможность направленной модификации гуминовых кислот торфа, приводящей к повышению степени окисленности и увеличению количества карбоксильных групп (на 48-57 %) при понижении содержания фенольных гидроксидов.

1.3 Механохимические методы модификации гуминовых кислот

В промышленности часто применяют твердофазные методы обработки гуминсодержащих материалов [97, 98]. Однако влияние этих методов на структуру гуминовых кислот изучено слабо и редко принимается во внимание при производстве гуминовых продуктов.

Механическая активация приводит к увеличению реакционной способности вещества, вызванному механическим нагружением в специально сконструированных аппаратах – механоактиваторах (реже – в ультразвуковых камерах, газодинамических, взрывных установках и т.д.). Чаще всего реакционная способность увеличивается благодаря увеличению площади поверхности частиц реагентов и устойчивым изменениям структуры веществ [5].

Известно, что механохимическая обработка в присутствии реагентов различной природы (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, ферментов) приводит к изменению выхода и качественных характеристик основных компонентов торфов в зависимости от типа мехоактиватора и условий обработки [99, 100]. Для верхового торфа во всех случаях обработки по сравнению с исходным торфом выход гуминовых кислот повышается в 2-7 раз. Наибольшее количество гуминовых кислот выделяют из торфа после механохимической обработки с некоторым количеством щелочных агентов (карбонат или гидроксид натрия) [20, 101]. При этом происходит перевод гуминовых кислот в форму гумата натрия, что подтверждается не только гравиметрическими методами (повышение растворимости гуминовой составляющей обрабатываемого сырья), но и методами термического анализа (изменение формы кривых термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии) [102].

Однако механохимическое воздействие заключается не только в увеличении эффективной поверхности компонентов смеси, уменьшении диффузионных затруднений, но и химическом превращении целевых веществ [103]. На сегодняшний день механохимические подходы к обработке гуминсодержащего природного сырья позволяют химически изменять их структуру для обеспечения необходимых свойств [104, 105]. Механохимическая активация позволяет получать комплексы с уникальными свойствами, отличными от исходных веществ и обычных смесей [106]. К сожалению, большинство подобных исследований выполнено на модельных системах, поэтому необходимо объединить результаты фундаментальных и прикладных работ с акцентом на технологически значимые объекты [107].

В результате многолетнего нахождения гуминового сырья в почве и геологических структурах, большинство активных групп гуминовых кислот уже задействовано в химических взаимодействиях различного типа [108]. Механохимическая обработка с различными реагентами позволяет не только "очистить" имеющиеся активные группы в гуминовых кислотах (чаще всего имеется в виду перевод протонированных кислотных групп в депротонированную форму при образовании солей гуминовых кислот), но и увеличить их количество за счёт образования новых групп в процессе механохимического воздействия. Существующий технологический интерес к механохимическим методам обусловлен тем, что проведение механохимических реакций в твёрдой фазе позволяет проводить модификацию макромолекул гуминовых кислот по

определенным видам связей и получать препараты, обогащённые гуминовыми фрагментами с преимущественным содержанием заданных функциональных групп [109, 110].

Успешное осуществление перечисленных процессов в специально сконструированных проточных аппаратах позволит получать в промышленном и полупромышленном масштабе готовые гуминсодержащие сорбенты, характеризующиеся высоким содержанием фенольных и карбоксильных группировок.

1.3.1 Механохимическая обработка различных источников гуминовых кислот

Авторами [111] была показана возможность осуществления твердофазных механохимических реакций в торфах, которые приводят к уменьшению размера частиц и образованию микрокомпозитов. Авторы показали, что механическое воздействие в виброцентробежной мельнице в присутствии щелочи и целлюлозолитического фермента изменяет количественное содержание, физические, химические свойства и реакционную активность основных компонентов торфов, в том числе гуминовых кислот. В работе [112] были исследованы результаты механохимической обработки торфа в виброцентробежной мельнице-активаторе ВЦМ-10 (при рассчитанном ускорении мелющих тел, равном 180 м/с^2) и планетарной мельнице дискретного типа АПФ – 4 (200 м/с^2) в присутствии NaOH и фермента Целловиридина. Было показано, что, варьируя параметры механохимической обработки, возможно получить продукты, характеризующиеся повышенными содержаниями различных экстрагируемых из торфа веществ: гуминовых кислот, полисахаридов, полифенолов и битумов. При этом можно добиться пяти- семикратного увеличения экстрагируемости водорастворимых компонентов, а выход гуминовых кислот увеличить в 1,5 раза за счет разрыва химических связей (например, С-О гликозидных), окисления кислородом воздуха во время механической обработки и увеличения количества гидрофильных групп в составе гуминовых кислот. В работе авторов [113] представлены результаты механохимической обработки смеси бурого угля с 5 % гидроксида и 3 % перкарбоната натрия в планетарной мельнице-активаторе АГО-2С (600 м/с^2). Показано, что обработка в данных условиях бурого угля марки 2б Барандатского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна приводит к увеличению содержания гуминовых кислот в 2,4 раза, при этом обработка природно-окисленных бурых углей месторождений Монголии также приводит к увеличению содержания гуминовых кислот в 1.9-2.5 раза. В работе также представлены ценные данные о повышении содержания кислородсодержащих групп и увеличении ростостимулирующей способности гуминовых кислот в результате обработки.

Авторы [114, 115] проводили активацию гуминовых кислот с гидроксидом натрия в несколько этапов, первый из которых включал гидратацию угля в механическом смесителе для смачивания и пропитывания частиц угля водой. Дальнейшее добавление гидроксида натрия

сопровождается нагреванием смеси за счет протекания экзотермических реакций, при которых происходит размягчение и плавление битумов в составе угля и взаимодействие гуминовых кислот со щелочью. Завершающим этапом является интенсивное механическое воздействие, при котором все компоненты и взаимодействующие фазы образуют гомогенную смесь вязко-пластичной консистенции, являющуюся целевым продуктом. В работах показана высокая важность присутствия воды в реагирующей смеси и ее влияние на протекание и результат изучаемого процесса.

Механохимическая обработка бурых углей в присутствии щелочей также активно используется исследователями институтов Кемеровской области [116, 117]. Авторами показана эффективность механоактивации бурого угля, выражающаяся в увеличении экстрагируемости гуминовых кислот, кислородсодержащих групп и парамагнитных центров [118].

Авторы [119] проводили обработку бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна в планетарной мельнице АГО-2 от 1 до 60 минут, в присутствии растворителя (нефтяная фракция с температурой кипения выше 300 °С) и без него. Рентгеноструктурные исследования показали, что механическая обработка в течение 60 минут приводит к двукратному уменьшению доли графитоподобной фракции, при этом состав групп графитоподобных слоев ($n=3.1-3.3$ слоя) и межслоевое расстояние ($d=3.87-3.91$) в этих условиях почти не изменяются. Также было показано, что в результате механоактивации частично разрушаются не только межмолекулярные взаимодействия, но также и сильные перекрестные связи в органическом веществе, что приводит к резкому увеличению гибкости макромолекулярных цепей, количеству и скорости набухания и выходу экстрагируемых веществ.

В работе [105], посвященной механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, представлены результаты мехактивации словацкого бурого угля в планетарной мельнице Pulverisette 6 при частоте вращения барабана 400 об/мин и времени воздействия от 10 до 60 минут. В работе показано, что механическая активация бурого угля в атмосфере аргона незначительно увеличивает содержание гуминовых кислот (в пределах 2%), в то время как активация в аналогичных условиях в присутствии воздуха приводит к увеличению выхода гуминовых кислот на 14,3 %, при этом увеличения удельной площади поверхности сопоставимы в обоих случаях. Более ранние работы этой научной группы [104, 120] показали эффективность применения механической активации бурого угля с раствором щелочи в атриторе (Netzsch, Германия), позволяющее увеличить выход гуминовых кислот, отделить серу (около 70%) и мышьяк (около 95%) и в 6 раз снизить расход щелочи.

Таким образом, научные работы, перечисленные в данной главе, отражают актуальность исследований процессов механохимической активации торфа и бурых углей. Разрозненность условий обработки, таких как интенсивность механического воздействия, добавляемые реактивы, присутствие воды и т.д., показывает необходимость проведения и исследования механохимической обработки источников гуминовых кислот в широком диапазоне варьируемых параметров.

1.3.2 Механизмы реакций, протекающих при механохимической обработке гуминового сырья

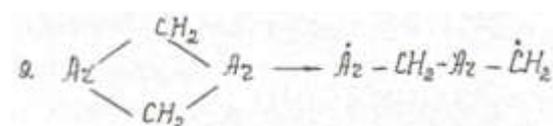
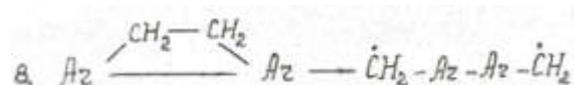
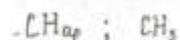
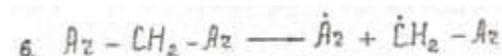
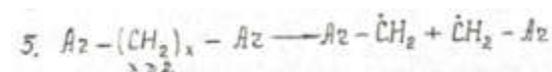
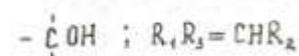
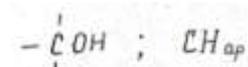
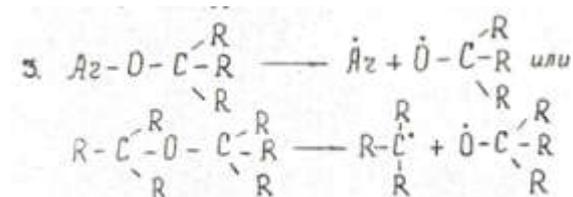
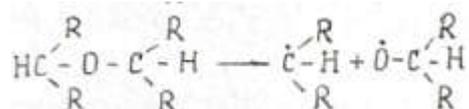
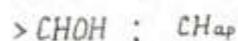
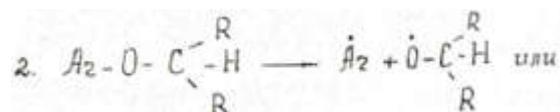
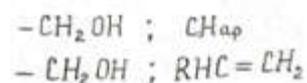
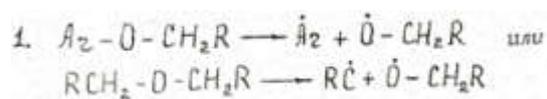
Механохимическая обработка углей применяется довольно давно и с различными задачами. Известно, что при интенсивном механическом воздействии происходит активация органического вещества угля, приводящая к значительным изменениям физико-химических свойств [121, 122]. Мехактивированные угли проявляют повышенную реакционную способность по отношению к различным реагентам при их последующей обработке, что отражается через увеличение выхода и состава различных экстрагируемых веществ, повышение степени конверсии органического вещества углей при термическом и суперкритическом растворении и в процессах гидрогенизации [123, 124]. В первую очередь при мехактивации угля происходит диспергирование частиц до размеров десятков микрометров, что сопровождается увеличением свободной поверхности, вскрытием пор и интенсивной электризацией, пропорциональной числу содержащихся в угле парамагнитных центров.

Возникновение парамагнитных центров, являющихся радикалами, образующихся на поверхности частиц угля за счет разрыва различных типов химических связей, является одним из важнейших процессов, протекающих в результате механохимической активации угля [125]. Методом спектроскопии ЭПР не раз было зафиксировано значительное повышение концентрации парамагнитных центров при механической активации углей [126] зависящее от интенсивности и продолжительности обработки, характера реакционной среды, состава и свойств органического вещества угля и других условий проведения обработки [127, 128]. На основании результатов ЭПР- и ИК- спектроскопии Хренковой [129] были предложены возможные реакции преобразования С-О и С-С связей, протекающие в результате механодеструкции, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Теоретические реакции преобразования С-О и С-С связей, протекающие в результате механодеструкции

Направление основных реакций

Образующиеся группы



Ранее было упомянуто, что бурый уголь взаимодействует с кислородом воздуха в естественных условиях, при этом его структура окисляется, что является нежелательным процессом с точки зрения энергетических свойств, поскольку влечет снижение теплотворной способности данного углеводорода. Однако с точки зрения модификации органического вещества угля процессы окисления являются весьма полезными. Известно, что окисление угля может приводить как к деструкции входящих в него органических соединений, в том числе и гуминовых кислот, так и к увеличению содержания кислородсодержащих функциональных групп [5, 130]. Среди групп карбоксильные и гидроксильные, отвечающие за сорбцию тяжёлых металлов, а также повышающие растворимость органического вещества почв в щелочах, что приводит к увеличению выхода гуминовых кислот. В работе [131] авторы сообщают об увеличении содержания гуминовых кислот в итатском буром угле с 20 до 74 % в результате его

окисления в эксикаторе с открытой крышкой и водой на дне в течение 19 месяцев. Механоактивация может существенно ускорить данный процесс. Таким образом, механохимическая обработка угля, сопровождающаяся процессом окисления, является весьма перспективной с точки зрения повышения содержания гуминовых кислот и модификации их структуры.

Наиболее изучены процессы окисления угля кислородом воздуха, которые не только сопровождают механохимическую обработку угля в активаторе, но также перманентно происходят в бурогольных пластах как в обычных условиях, так и в условиях природной механической активации под действием горного давления, вызывающего напряженное состояние угольных структур [132]. В настоящее время принята теория радикально-цепного механизма протекания окислительных процессов органического вещества угля молекулярным кислородом [133, 5]. Образование парамагнитных центров на поверхности угля в процессе механической активации приводит к интенсификации процесса окисления, при этом выход гуминовых кислот увеличивается значительно сильнее при одновременном проведении окисления и механохимической обработки ввиду недолговечности существования парамагнитных центров, которые рекомбинируют с течением времени. О существенном вкладе участия парамагнитных центров в интенсификацию окисления угля при механоактивации свидетельствует тот факт, что увеличение констант скоростей окисления на два порядка опережает рост удельной поверхности углей в ходе механохимической активации. Авторы данных исследований вводят понятие окислительной механодеструкции [134]. Также к деструкции гуминовых кислот приводит обработка методом электрохимического окисления. На выходе получают относительно короткие молекулы с известной структурой, среди которых этилацетат, 3-амино-1-пропанол, гидроксипропиловый эфир уксусной кислоты и др [135, 136]. Подобное разрушение гуминовых молекул не является целью настоящего исследования, но вышеописанный пример показывает важность вдумчивого проведения окислительной обработки и необходимость контроля молекулярно—массового распределения гуминовых кислот до и после механохимического воздействия.

1.3.3 Перкарбонат натрия как щелочно-окислительный реагент для механохимической модификации гуминовых кислот

Можно сделать вывод, что гуминовые кислоты поддаются окислению с образованием новых кислородсодержащих групп. Кроме этого, они являются хорошими ловушками окислительных радикалов, например, $\text{HO}\cdot$ [137]. Для использования в механохимических реакциях нужен окислитель, находящийся в твёрдой фазе. Таким окислителем является перкарбонат натрия $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ [138, 139].

Перкарбонат натрия является твердофазным пероксидным соединением, широко применяемым в органическом синтезе в качестве окислителя благодаря исключительной стабильности при хранении и отсутствию ударной чувствительности, доступности и низкой стоимости. Вещество является нетоксичным, а продукты его восстановления (карбонаты) считаются не опасными для окружающей среды [138]. Хотя наиболее частым применением перкарбоната натрия является использование в качестве источника перекиси водорода в растворах при отбеливании [140], растет число работ, в которых реагент применяется в органическом синтезе в качестве окислителя функциональных групп.

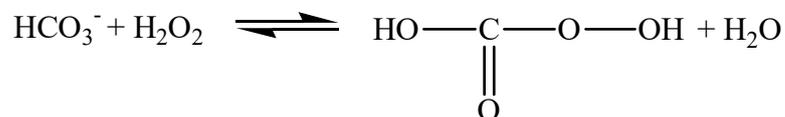
Название «перкарбонат натрия» не отражает реальной структуры данного реагента. На самом деле, состав вещества описывается формулой $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Вещество имеет бесцветные кристаллы ромбической сингонии, в кристаллической решетке которых между слоями, образованными сольватными молекулами H_2O_2 , связанными с ионами CO_3^{2-} водородными связями, находятся ионы Na^+ [141]. Размеры элементарной ячейки $a = 9.183$, $b = 15.745$ (1), $c = 6.730$ (1) Å, пространственная группа $Aba2$, $Z = 8$. В связи с тем, что пероксид водорода связан слабыми водородными связями, он довольно легко замещается водой, что приводит к разрушению кристаллической структуры. Разложение перкарбоната натрия в присутствии воды является автокаталитическим процессом и может быть представлено следующими уравнениями [142]:



Поскольку вещество является щелочным (раствор дает $pH=10-11$), освобождаемый пероксид водорода является относительно нестабильным. В связи с этим перкарбонат натрия, являясь очень стабильным при хранении в условиях низкой влажности, разлагается в условиях влажности высокой. Более того, легкое высвобождение пероксида водорода из структуры перкарбоната натрия, которое часто используется в органическом синтезе, может приводить к сильным (даже взрывоопасным) экзотермическим реакциям, если перкарбонат натрия в избытке смешан в твердой фазе с окисляемыми субстратами.

В растворах химические свойства перкарбоната натрия обусловлены пероксидом водорода. Так как вещество образует растворы с щелочным pH , формируется нуклеофильный

пергидроксильный ион $[\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^- \text{ (pK}_a = 11.6)]$. Несмотря на то, что «перкарбонат натрия» на самом деле является пероксигидратом, можно получить из него настоящий перкарбонат-содержащий анион HCO_4^- . Этот анион обнаруживается в малых концентрациях в растворах перкарбоната натрия, предположительно образуясь согласно уравнению [143]:



На практике, поведение перкарбоната натрия в растворе в большей степени определяется щелочной перекисью водорода. Любые изменения, особенно касающиеся увеличения реакционной способности, обусловлены влиянием HCO_4^- аниона.

В безводных и почти безводных системах перкарбонат натрия выступает как чистый источник пероксида водорода. Это является преимуществом в реакциях, эффективность которых уменьшается с увеличением влажности. Ранее было обнаружено, что освобождение пероксида водорода из перкарбоната натрия может быть достигнуто даже когда основная масса соединения не растворяется, при этом использование ультразвуковой активации (даже при помощи обычной ультразвуковой мойки) в 10 раз ускоряет реакцию эпоксицирования системой перкарбоната натрия в уксусном ангидриде и значительно увеличивает выход [138]. В таких условиях перкарбонат натрия работает намного лучше, чем аналогичное соединение – перборат натрия, которое является еще одним распространенным твердофазным окислителем. Подобные реакции изучены в условиях органических растворителей, а не для случая отсутствия растворителя, как это бывает при проведении механохимических реакций. Однако литературный обзор по данной тематике позволяет сделать ряд предположений, которые требуют исследований на практике, главными из которых являются следующие:

1. В условиях твердофазной механохимической реакции перкарбонат натрия может выступать как смесь его составляющих: пероксида водорода и карбоната натрия.
2. Присутствие влаги оказывает существенное воздействие на протекание реакций с перкарбонатом натрия.

Вывод по разделу 1.3:

Механохимические методы являются наиболее перспективными как с точки зрения увеличения растворимости гуминовых кислот, так и для их химической модификации. Следует отметить, что механохимические технологии соответствуют основным принципам концепции Зеленой химии (использование возобновляемого сырья, сокращение числа промежуточных стадий, минимальное количество реагентов и т.п.) [144], что позволяет рассматривать их в

качестве перспективных технологий будущего [145]. Но, несмотря на большой прогресс в области механохимической переработки природного органического вещества, из-за сложности состава гуминовых кислот требуются более детальные исследования с привлечением комплекса физико-химических методов.

1.4 Дизайн частиц-сорбентов

Взаимодействия гуминовых кислот с различными материалами активно изучается во всем мире с различными целями. Исследованы процессы сорбции гуминовых кислот на таких материалах как наноразмерное ноль-валентное железо [146], наноразмерные неорганические оксиды [147, 148], оксиды графена [149], глинистые минералы [150, 151], гранулы хитозана [152], полиакрилонитрильные волокна [153]. Было отмечено, что способность к иммобилизации тяжелых металлов гуминовыми веществами частично осуществляется за счет осаждения комплексов гуминовые кислоты-металл на стационарную фазу, которой могут выступать глинистые минералы, оксиды металлов или силикаты почв и донных отложений [154].

1.4.1 Сорбция на неорганических веществах

Наиболее изученным остается связывание гуминовых кислот с поверхностью минеральных частиц, схема которого представлена на рис. 8.

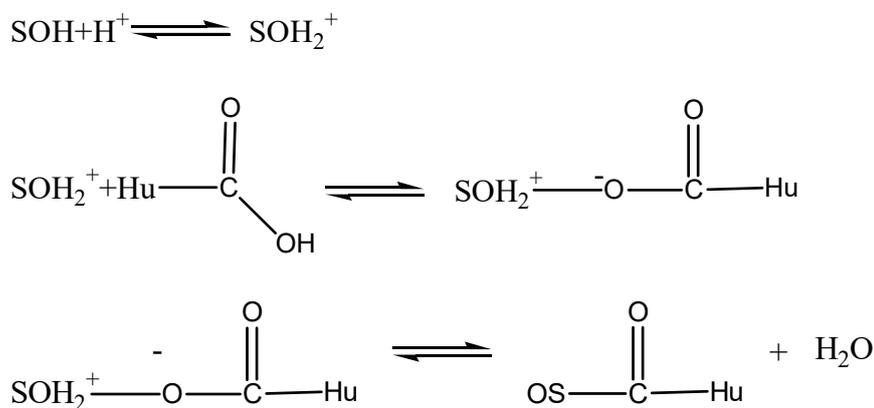


Рисунок 8. Связывание гуминовых кислот поверхностью минералов почвы, S-поверхность, Hu – гуминовые кислоты [155].

В данном случае механизм основан на образовании связи между карбоксильными группами гуминовых кислот и ионами Al(III) и Fe(III) на поверхности гидроксидных минералов. Также в литературе известны работы по образованию химических связей между модифицированными гуминовыми кислотами и поверхностными OH- группами силикагеля [156, 157, 158] и песка, что может быть использовано для решения проблемы опустынивания земель [159].

Среди неорганических материалов также распространены углеродные сорбенты и разновидности силикагеля, характеризующиеся высокой площадью поверхности. При этом

силикагель предварительно обрабатывают, чаще всего, органосиланами. Этот процесс проводится с использованием органических растворителей, в безводной среде и при повышенных температурах [162]. Альтернативой данному способу выдвигают предварительную обработку гуминовых кислот путем введения алкоксильных группировок, которые в дальнейшем могут связываться с кремнийсодержащими поверхностями. Данный подход подразумевает использование труднодоступных реагентов, таких как, например, 3-изоцианатопропилтриметоксилан, и органических растворителей [160].

Были исследованы процессы нанесения гуминового слоя на наноуглеродный модифицированный сорбент (НУМС), результаты которых позволяют добиться высокой сорбционной ёмкости по отношению к ионам Cd (II), равной 32 мг/г [161], что почти в 7 раз выше, чем сорбционная ёмкость для исходного углеродного материала (4,7 мг/г). Данный вид сорбентов обладает высокой площадью удельной поверхности (до 450 м²/г для наноуглеродных модифицированных сорбентов) и высокими заявляемыми сорбционными характеристиками (до 80 г нефти на 1 г сорбента), однако их прямое практическое использование нецелесообразно из-за невозможности регенерации данных сорбентов и высокой цены в случае модифицированных углеродов [162].

1.4.2 Примеры сорбции на органических веществах и растительном сырье

Сведения о сорбции гуминовых молекул на органических веществах или природных материалах весьма скудны ввиду сложности исследуемой системы и методологических трудностей. Однако привлекательность поиска широко распространенного природного материала, способного сорбировать гуминовые кислоты, является общепризнанной, поскольку использование таких материалов влечет снижение нагрузки на окружающую среду. Показано, что высокой эффективностью по связыванию гуминовых кислот обладают триметиламмониевые функциональные целлюлозные нановолокна [163]. Однако этот материал, хоть и имеет в основе целлюлозу, является продуктом сложного многостадийного синтеза. Механизм, при помощи которого гуминовые молекулы закрепляются на поверхности данных частиц – электростатическое взаимодействие положительно заряженной поверхности нановолокон с отрицательно заряженными функциональными группами гуминовых кислот [164]. Ещё одним природным полимером, связывание которого с гуминовыми кислотами было изучено с точки зрения кинетических параметров и механизма, является хитозан [165]. В данном случае были использованы гранулы хитозана, который нанесен на основание из глины.

Представляется целесообразным исследование способности к связыванию гуминовых кислот спектра лигноцеллюлозных материалов с различным химическим составом (от изолированных лигнина и целлюлозы до лигноцеллюлозы с различной степенью химической модификации).

С точки зрения строения растительное сырьё является сложноструктурированным композитным материалом. В составе растительного сырья можно выделить две основные составляющие – целлюлозные фибриллы и лигнин-гемицеллюлозный матрикс. Целлюлозные волокна выполняют функцию каркаса растительного материала, лигнин и гемицеллюлоза являются скрепляющей композицией, все компоненты вместе определяют прочность материала [166].

Целлюлоза представляет из себя линейный гомополимер, состоящий из молекул глюкозы. Остатки глюкозы находятся в пиранозной форме и соединены между собой через С1 одной молекулы глюкозы и С4 другой молекулы.

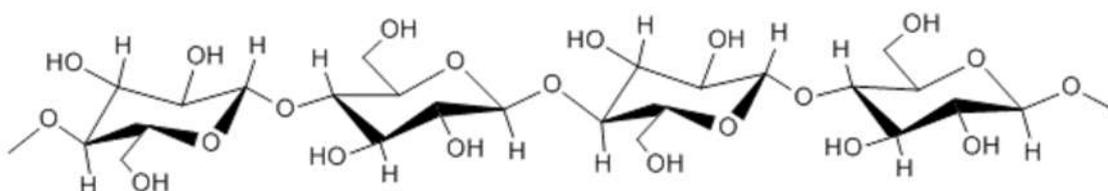


Рисунок 9. Фрагмент целлюлозной цепочки

Лигноцеллюлоза – в простейшем приближении – супрамолекулярный комплекс целлюлозы и лигнин-гемицеллюлозного матрикса. В качестве лигноцеллюлозного сырья может быть подобран ряд материалов растительного происхождения с различным соотношением «лигнин-целлюлоза», таких как биомасса затопленной древесины (топляк), рисовая шелуха, продукты их химической модификации (делигнификации, кислотного гидролиза гемицеллюлоз, паровзрывной обработки).

Лигнин является нерегулярно построенным полимером со сложной структурой, мономерами которого являются фенольные соединения – фенилпропановые единицы (рисунок 10).

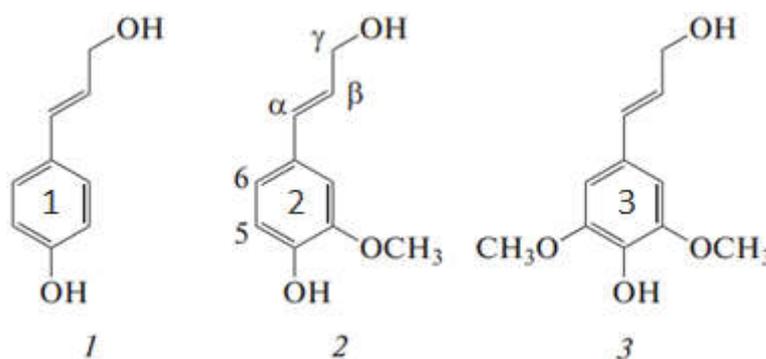


Рисунок 10. Фенилпропановые единицы – главные предшественники структурных звеньев лигнина: паракумарилловый спирт (1), кониферилловый спирт (2), синапилловый спирт (3)

Подобно гуминовым кислотам, предшественником которых является, лигнин не имеет определенного строения молекул, которое меняется от образца к образцу. Однако для лигнина

изучена основная схема собирания отдельных единиц в общую структуру, которая основана на последовательном связывании фенолпропановых единиц через атом кислорода в 4-м положении ароматического кольца одной молекулы с атомом углерода в β -положении другой молекулы, что образует β -O-4 связь. Лигнины разного происхождения различаются по соотношению фенолпропановых единиц, входящих в их состав. Например, лигнин древесины хвойных пород содержит главным образом кониферилловый спирт, в небольшом количестве паракумарилловый и в следовых – синапилловый спирты, а соотношение данных спиртов в лигнине однодольных трав оценивается как 70:25:5 для конифериллового, синапиллового и паракумариллового спиртов, соответственно [167]. На основании исследования молекулярного состава гуминовых веществ методом масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье Жеребкером [168] показано, что лигнин может составлять до 44% состава торфяных и почвенных гуминовых веществ, тогда как угольные гуминовые вещества в наибольшей степени содержат конденсированные танины (до 45%). Высокая степень сродства гуминовых кислот к лигнину заключается также в присутствии в их структурах групп сходной природы, главным образом, ортофенольных фрагментов.

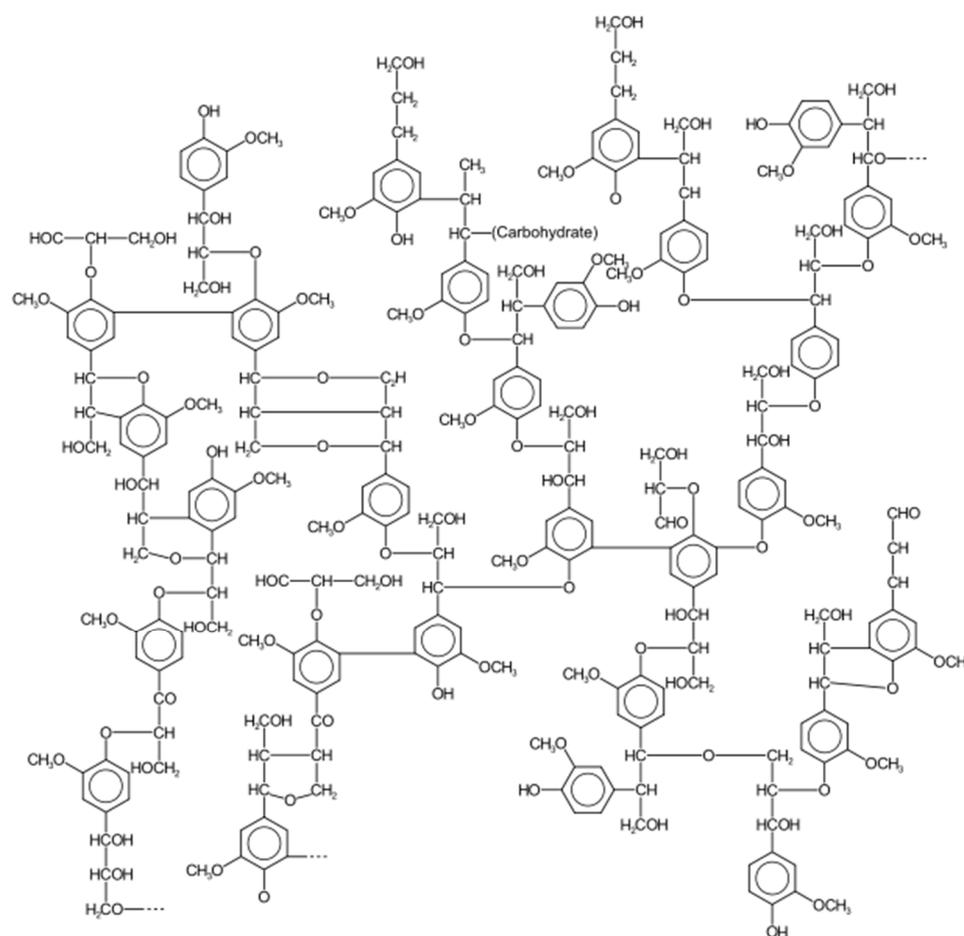


Рисунок 11. Модель строения молекулы лигнина [67]

Помимо растительных материалов с природной структурой, вызывает интерес исследование способности к связыванию гуминовых веществ лигноцеллюлозного сырья, структура которого была модифицирована. В лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН был разработан способ увеличения доли лигнина на поверхности частиц при помощи механохимической обработки материала в лабораторном механохимическом активаторе типа «атритор» при температуре расстекловывания лигнина. При данных условиях обработки лигнин растительного сырья претерпевает фазовый переход в высокоэластичное состояние и покидает структуру клеточной стенки, концентрируясь на поверхности образовавшихся частиц [169]. На электронно-микроскопическом снимке (рисунок 12-а) представлена ультраструктура клеточных стенок исходного растительного сырья. Отчётливо видно, что клеточные стенки состоят из упорядоченных слоёв: электронно-плотные слои обогащены лигнином, электронно-прозрачные – целлюлозой.

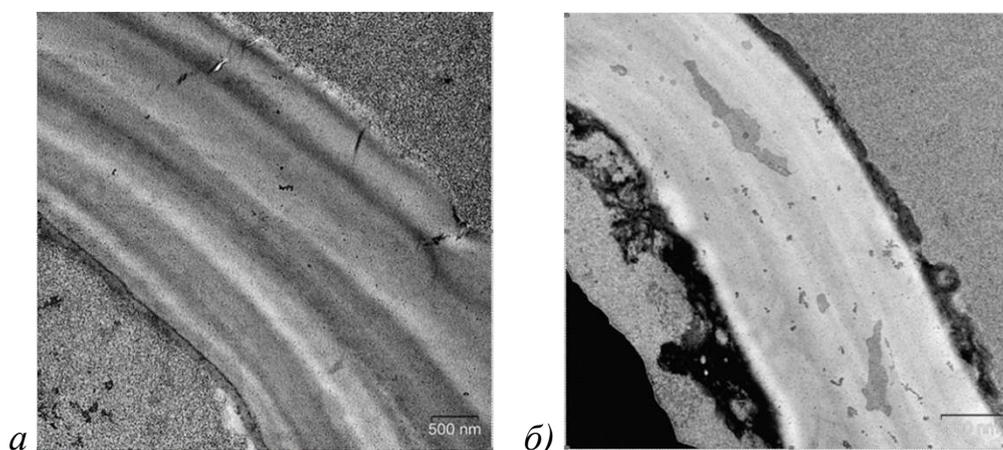


Рисунок 12. Ультраструктура клеточных стенок: а – исходной биомассы тростника; б – после механической обработки при 180°C

Механическая обработка при высокой температуре приводит к значительным изменениям ультраструктуры частиц (рисунок 12-б). Наблюдаются поры, а также электронно-плотное вещество на поверхности структуры, являющееся лигнином и продуктами его разложения. Электронно-плотные слои лигнин-гемицеллюлозного матрикса становятся менее чёткими, чем в структуре исходной биомассы тростника.

Высокое содержания лигнина на поверхности в сочетании с большим количеством пор могут обеспечивать растительному сырью повышенную сорбционную способность по отношению к гуминовым кислотам. Проверка этого предположения внесет существенный вклад в разработку комплексных сорбентов на основе гуминовых кислот.

1.5 Цель и задачи исследования

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, конструирование комплексных сорбентов тяжелых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка».

Задачи:

1. Проведение первичных экспериментов по механохимической модификации гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Изучение физико-химических характеристик и сорбционных свойств модельных фракций гуминовых кислот бурого угля, выявление направления механохимической модификации структуры гуминовых кислот, нацеленное на увеличение сорбционных характеристик.

2. Исследование эффективности механохимической обработки бурого угля с щелочно-окислительным реагентом – перкарбонатом натрия с контролем следующих показателей: содержание экстрагируемых гуминовых кислот, изменение молекулярно-массового распределения, содержание функциональных групп, буферные характеристики.

3. Изучение твердофазной механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия, в том числе определение вклада щелочной и окислительной компоненты и преобладающие механизмы.

4. Исследование природы связывания гуминовых кислот с лигноцеллюлозными материалами различного состава и морфологии, разработка разных способов получения комплексных сорбентов, состоящих из лигноцеллюлозного ядра и оболочки из гуминовых кислот.

5. Исследование эффективности механохимически окисленного бурого угля в качестве сорбента комплексного загрязнения тяжёлыми металлами в условиях лаборатории и натурального эксперимента.

2 Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и материалы

В работе использовались следующие реактивы и материалы: гидроксид натрия (х. ч., ООО "Химмед"), перкарбонат натрия $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (ОАО "Перкарбонат", г. Новочебоксарск), карбонат натрия (х. ч., "Реахим") натрий пиррофосфорнокислый (ч. д. а., "Реахим"), соляная кислота (х. ч., ООО "Химмед"), трис-(гидроксиметил)аминометан (99,9%, "Sigma"), аскорбиновая кислота (ФС 42-2668-95, ООО "Химпром"), гидроксид натрия (ч.д.а., ЗАО «Лаверна»), нитрат калия (ч., «Реахим»), тетраборат натрия 10-водный (стандарт-титр, «Уралхиминвест»). Бурый уголь Итатского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна и гуминовые кислоты («Sigma Aldrich»).

Нанопористый углеродный модифицированный сорбент (НУМС) был предоставлен Смоляковым Б.С. из ИНХ СО РАН. В качестве кремнезёмного сырья использовался силикагель в виде гранул диаметром 0,5 см и в виде порошка, фракция «160-315 нм». В качестве лигноцеллюлозного сырья был подобран ряд материалов растительного происхождения с различной морфологией и соотношением «лигнин-целлюлоза»: целлюлоза (99 %, «Sigma Aldrich»), гидролизный лигнин («Sigma Aldrich»), биомасса затопленной древесины (топляк), делигнифицированная солома пшеницы, рисовая шелуха и биомасса тростника.

2.2 Методы

Определение содержания щелочедоступных и водорастворимых гуминовых кислот проводилось согласно ГОСТ 9517-94 (ISO 5073:2013) [14].

Влажность образцов определялась с помощью анализатора влажности RADWAG WPS 50 SX при температуре 130 °С.

Зольность образцов определялась при помощи нагревания навески вещества в токе кислорода при температуре 950 °С до постоянной массы.

Выделение гуминовых кислот из образцов исходного и механохимически обработанного бурого угля проводилось щелочной экстракцией. Экстракт пропускать через катионообменную смолу КУ-2-8 и сушился при температуре 105°С.

Получение "модельных" фракций гуминовых кислот. Навеска (300 г) исходного угля экстрагировалась 1,0 л раствора пиррофосфата натрия в УЗ-ванне в течение 15 минут. После экстракции суспензия центрифугировалась 5 минут при 6000 об./мин. Надосадочная жидкость декантировалась в отдельный стакан, где гуминовые кислоты осаждались при добавлении 10 % раствора HCl и отделялись центрифугированием в течение 5 минут при 6000 об./мин. Процедура

проводилась повторно для полного извлечения фракции гуминовых кислот, растворимых в пирофосфате натрия (далее - "Фракция 1"). Затем в аналогичных условиях дважды проводилась экстракция раствором 0,1 М гидроксида натрия. Полученные после этого гуминовые кислоты объединялись во «Фракцию 2». Далее в аналогичных условиях 2 раза проводилась экстракция дистиллированной водой, полученные гуминовые кислоты названы «Фракция 3 и 4» соответственно. Полученные продукты сушились при 105°C до постоянной массы.

Регистрация ИК-спектров гуминовых кислот осуществлялась на ИК-Фурье-спектрометре "Vector-22" (Bruker) в таблетках KBr в соотношении 150:1 от 400 см⁻¹ до 4000 см⁻¹.

¹³C ЯМР спектры исследуемых образцов были получены с помощью спектрометра DRX-500 Bruker на частоте 125,76 МГц. Пробоподготовка заключалась в растворении 50 мг образца в 0,5 мл NaOH/D₂O. Ядерный эффект Оверхаузера был исключен путем подавления протонов в режиме INVGATE. В качестве внешнего стандарта был использован тетраметилсилан (ТМС).

Элементный анализ проводился при помощи автоматического элементного анализатора "Euro EA 3000" (Eurovector) по методу [15]. Содержание углерода, водорода, азота и кислорода было пересчитано на беззольную навеску.

Микроэлементный анализ в твердых пробах осуществлялся при помощи атомно-эмиссионного спектрометра PGS-2 (Karl Zeiss, Германия), снабженного специальной приставкой-штативом для дугового спектрального анализа; для проведения анализа использовались графитовые электроды диаметром 4 мм марки о.с.ч. 7-4; весы торсионные до 250 мг с ценой деления 1 мг. Пробоподготовка заключалась в следующем: Проба гомогенизировалась (100 мг пробы+100 мг графитового буфера с 8% NaCl) путем растирания образца в агатовой ступке в течение 20 минут. Таким образом получалось двукратное разбавление. Далее подобным образом с использованием буфера с 4% NaCl были получены образцы с восьми- и двенадцатикратным разбавлениями. Четыре параллельные навески по 20 мг для каждой пробы помещались в кратер графитового электрода, предварительно обожженного в электрической дуге для очистки от поверхностных загрязнений в течение 20 секунд при I=12А, с помощью специальных приспособлений, и утрамбовывались. Для определения содержаний элементов в пробах применяли унифицированную методику атомно-эмиссионного анализа графитового концентрата микроэлементов, разработанную в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН (методика подробно описана в монографии [170]). Концентрации элементов в пробе определяли по градуировочным графикам, построенным по образцам сравнения на основе графитового порошка. Для проб с различными коэффициентами разбавления концентрацию определяемых

элементов оценивали с применением единой серии образцов сравнения. Полученные результаты анализа усредняли по четырем параллельным определениям.

Определение содержания тяжелых металлов в растворах в лабораторных экспериментах осуществлялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) "iCAP 6000" (США). Процедура пробоподготовки заключалась в добавлении к 0,1 мл исследуемого раствора 0,25 мл концентрированной азотной кислоты и раствора Sc(III) в качестве внутреннего стандарта. Объем полученной смеси доводился до 10 мл деионизованной водой. Таким образом, разведение было равно 100, в случае разведений в 40 и 10 раз объемы исследуемого раствора равнялись 0,25 и 1 мл соответственно. Концентрация Sc(III) в пробах равнялась 0,5 мг/л.

Определение ёмкости по кадмию выделенных фракций гуминовых кислот. В круглодонную колбу с 250 мл раствора хлорида кадмия (400 мг/л) при pH равном 8,0 добавлялась навеска гуминовых кислот (250 мг). Полученная смесь термостатировалась при температуре 25 °С, при встряхивании с частотой 130 мин⁻¹. По истечении каждого часа, а также в момент добавления гуминовых кислот, были отобраны пробы для определения содержания в них остаточного количества кадмия методом ИСП АЭС.

Изучение временной динамики сорбции кадмия. В три круглодонные колбы, содержащие по 100 мл раствора хлорида кадмия с различной концентрацией (400 мг/л, 200 мг/л, 100 мг/л) были добавлены навески гуминовых кислот (100 мг), полученная смесь термостатировалась при 25 °С и встряхивании с частотой 130 мин⁻¹, по истечении каждого часа, а также в момент добавление гуминовых кислот, были отобраны пробы для определения содержания в них остаточного количества кадмия методом ИСП АЭС.

Изучение десорбции кадмия с гуминовых кислот. Навеска гуминовых кислот, связанных с кадмием (оставшихся после экспериментов по сорбции кадмия) помещалась в буфер с pH 8, инкубировалась при 25 °С и встряхивании 130 с⁻¹. По истечении каждого часа были отобраны пробы для определения содержания в них остаточного количества кадмия методом ИСП АЭС.

Буферные характеристики бурого угля до и после механохимической обработки определялись путем изучения отклика раствора с предварительно установленным pH (далее «рН_{нач}») на введение навески исследуемого образца. Для этого в 20 химических стаканах с 50 мл раствора электролита (0,01 н KNO₃) были установлены значения рН_{нач} в диапазоне от 2 до 12. В каждый стакан вносилась навеска сорбента (50 мг). Получаемая смесь инкубировалась в

герметичном боксе в атмосфере азота при периодическом помешивании в течение суток, после чего измерялось равновесное значение рН (далее «рН_{кон}»).

Содержание групп кислотного-основного характера

С целью оценки количества кислотных-основных групп на поверхности бурого угля проводилось кондуктометрическое титрование водной суспензии исследуемых образцов азотной кислотой и гидроксидом калия. Навеска исследуемого образца (0,500 г) помещалась в 50,00 мл 0,02 М раствора KNO₃ (фоновый электролит). После установления равновесия (1-2 часа) при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 200-300 об./мин проводилось титрование раствором 1М HNO₃ в одном случае и 1М KOH в другом с шагом титрования 0,025 мл. Измерение удельной электропроводности X (мS/м), выполнялось с использованием кондуктометра ELWFO 5711 с погрешностью 0,001. Для предотвращения влияния CO₂ воздуха осуществлялась продувка суспензий азотом.

Содержание функциональных групп определялось методом обратного потенциометрического титрования. При анализе использовался лабораторный рН-метр "Анион 4100" (Россия) с рН электродом "Mettler Toledo InLab 409/120" (Швейцария). К навеске механохимически обработанного бурого угля (порядка 0,05 г) добавлялось 11,0 мл 0,1 М гидроксида натрия, 20,0 мл 3 М раствора хлорида калия и после установления равновесия проводилось титрование полученной суспензии 0,1 М раствором соляной кислоты и строились графики зависимости рН от объема добавленной кислоты в дифференциальном виде. По обнаруженным трем точкам эквивалентности и соответствующим им объемам V₁, V₂, V₃ рассчитывалось число интересующих групп для каждой фракции по формуле:

$$E_{1,2,3} = \frac{C \cdot (V_0 - V_{1,2,3})}{m}$$

где C – концентрация HCl (0.1 моль/л); m – масса ГК(0.05г); V_i – объемы, соответствующие 1-3 точкам эквивалентности (мл). E_i – содержание групп, ммоль/г (ГК) Значению V₀ соответствует точка эквивалентности титрования 0,1 М раствора гидроксида натрия 0,1 М раствором соляной кислоты. Точке 1 (при рН в интервале 10-11) соответствуют фенольные группы, точке 2 (при рН в интервале 6,9-9,5) – карбоксильные группы при ароматическом кольце, точке 3 (при рН в интервале 2,5-6,0) – карбоксильные группы углеводородных цепей.

Молекулярно-массовое распределение

Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот образцов угля было получено при помощи метода гель-хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1200, оснащенного изократическим насосом и диодно-матричным детектором. Регистрация

проводилась на длинах волн 230, 262, 280, 300 нм, а также параллельно с помощью рефрактометрического детектора. При пробоподготовке навеска образца (из расчета 20 г/л для механохимически активированных образцов угля и 40 г/л для исходного угля) растворялась в боратном буфере с $\text{pH}=9,18$, нерастворённая часть отделялась декантацией, далее работа шла с растворённой фракцией. Введение пробы осуществлялось вручную, объем пробы 20 мкл. Анализ проводился с использованием хроматографических колонок PL-aquagel-ОН 30 8 мкм (размер: 300*7,5 мм, диапазон определяемых молекулярных масс 0.1 от 60 кДа), PL-aquagel-ОН 40 8 мкм (размер: 300*7,5 мм диапазон определяемых молекулярных масс от 10 до 200 кДа). В качестве образцов сравнения использовались полисахариды, в качестве элюента – боратный буфер с $\text{pH}=9.18$.

2.3 Методика механохимической обработки бурого угля и гуминовых кислот

Механохимическая обработка смеси бурого угля с реактивами (массой 10 г) осуществлялась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Масса шаровой загрузки – 200 г, ускорение мелющих тел в момент отрыва от стенок размольной камеры – 200 м/с^2 , время воздействия – 2 мин. Влажность исходного сырья являлась варьируемым параметром и изменялась от 0 до 30%. В случае обработки угля с перкарбонатом натрия доля реагента составляла 5% от массы сухого сырья. В случае обработки угля с карбонатом натрия доля реагента была эквивалентна количеству перкарбоната натрия в соответствующем параллельном эксперименте. В случае экспериментов, проводимых в присутствии ловушки радикалов, к смеси реагентов добавлялась навеска аскорбиновой кислоты, эквимолярная количеству пероксида водорода, содержащегося в смеси.

Масштабирование технологии проводилась на проточном центробежно-эллиптическом активаторе К-7 фирмы «Новиц» (Новосибирск, Россия) производительностью 10 кг/час при варьировании частот вращения двигателя от 420 до 1400 об/мин.

Механическая обработка отдельных проб перкарбоната натрия (5 г) проводилась в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при рассчитанном ускорении мелющих тел в момент отрыва от стенок размольной камеры 20g. Время обработки составляло 5 минут.

Механохимическая обработка гуминовых кислот с перкарбонатом натрия осуществлялась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Масса шаровой загрузки – 200 г, ускорение мелющих тел в момент отрыва от стенок размольной камеры – 200 м/с^2 , время воздействия – 2 мин, влажность смеси – 5 %.

2.4 Дизайн частиц-сорбентов, состоящих из ядра и гуминовой оболочки

Исследуемые лигноцеллюлозные материалы: гидролизный лигнин (CAS № 8072-93-3, «Sigma Aldrich»), рисовая шелуха (Кызылординская обл., Казахстан), затопленная биомасса сосны («сосна – топляк» (Новосибирская ГЭС, май 2013 г.)), солома пшеницы (Искитимский район Новосибирской обл., 2013 г.).

В данном цикле экспериментов использовались гуминовые кислоты фирмы Aldrich. Несмотря на то, что коммерческие гуминовые кислоты плохо воспроизводят гуминовые кислоты почв и вод, зато они весьма похожи на гуминовые кислоты бурого угля [171]. Содержание гуминовых кислот в растворе определяли спектрофотометрически [172, 173, 174], с использованием спектрофотометра «Unico 2800» (США), при излучении с длиной волны 465 нм, в полистирольных кюветах, относительно воды. Перед каждым проведением анализа строили калибровочные графики по точкам, соответствующим концентрациям гуминовых кислот 250, 150, 100, 50 и 10 мг/л. Предварительно образцы центрифугировали и фильтровали на фильтре «красная лента».

Определение удельной площади поверхности ($S_{уд}$) исследуемых образцов проводили методом десорбции азота на приборе «Сорбтометр-М» с обработкой данных по уравнению Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ).

Морфологию материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии, с помощью микроскопа «Hitachi TM-1000», и предварительным нанесением золота на поверхность (время напыления 1 минута, ионный ток 30 мА).

Исследование состава лигноцеллюлозных материалов проводили согласно гравиметрической методике, описанной ранее [175]. После определения влажности, навеску сухого сырья (3-4 г) подвергали последовательной экстракции гексаном, спиртом, водой, кислотному гидролизу и делигнификации.

Сорбция гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах.

К 50 мл раствора гуминовых кислот (концентрация 250 мг/л, рН=7,0) добавляли 1 г лигноцеллюлозных материалов. Полученную суспензию термостатировали при температуре 25 °С и встряхивании с частотой 130 мин⁻¹. В начальный момент времени, а также по истечении 48 часов отбирали пробы для определения количества гуминовых кислот, оставшихся в растворе.

Десорбция гуминовых кислот с лигноцеллюлозных материалов.

В пробирку с 20 мл трис-солянокислого буфера с рН 9,0 помещали лигноцеллюлозные материалы с сорбированными гуминовыми кислотами. Полученную суспензию термостатировали при температуре 25 °С и встряхивании с частотой 120 мин⁻¹. По истечении 5

часов были отобраны пробы раствора для определения содержания десорбировавшихся гуминовых кислот.

2.5 Исследование сорбционной способности механохимически окисленного бурого угля

2.5.1 Исследование сорбционной способности в лабораторных условиях

Были проведены эксперименты по сорбции ионов кадмия (II), хрома (III), кобальта (II) и свинца (II) из растворов на основе трис-солянокислого буфера с $pH=8,0$ при концентрациях каждого металла в растворе 20 мг/кг в первой линейке и 100 мг/кг во второй. Навеска сорбента добавлялась в расчете 1 мг сорбента на 1 мл раствора. Объем исследуемых растворов был равен 250 мл, смесь термостатировалась при $T=25$ °С и встряхивании с частотой 130 мин⁻¹. По истечении каждого часа, а также в момент добавления сорбента, отбирали пробы для определения содержания в них остаточного количества тяжёлых металлов. Остаточное содержание тяжелых металлов в растворе определялось при помощи ИСП АЭС с использованием раствора, содержащего 0,5 мг/л ионов Sc(III) в качестве внутреннего стандарта.

2.5.2 Исследование сорбционной способности в условиях натурального эксперимента.

Натурные эксперименты проводились в акватории Новосибирского водохранилища на химико-экологическом стационаре ИНХ СО РАН (54°26' 34.9''N, 82°18'31.5''E).

Новосибирское водохранилище является самым большим искусственным водоемом бассейна реки Оби, которое несет на себе функции хозяйственно-питьевого водоснабжения и по этой причине к нему предъявляются высокие требования по качеству воды. Новосибирское водохранилище рассматривается как полигон для выполнения комплексных исследований водных экосистем [176]. Гидрохимические и гидробиологические характеристики Новосибирского водохранилища являются хорошо изученными и описанными в литературе [177, 178,]. По многолетним данным, приведённым в литературе, содержания исследуемых тяжёлых металлов в воде Новосибирского водохранилища в среднем находятся в пределах: 2,3–14 мкг/дм³ Zn, 3,5–6,0 мкг/дм³ Cu, 0,02–0,3 мкг/дм³ Cd [179].

Натурные эксперименты по исследованию экологической судьбы неорганических токсикантов, попадающих в экосистему водохранилища проводили при помощи методики мезомоделирования [180, 181]. В эксперименте использовали мезокосмы (H=3,0 м, V= 2000 л), ограничивающие участок водоема от поверхности до дна. В каждом мезокосме задавали одинаковые начальные концентрации ионов тяжелых металлов: 1000 мкг/л для Zn(II), 500 мкг/л для Cu(II) и 100 мкг/л для Cd(II). В опытный мезокосм вводили навеску 100 г сорбента, полученного из бурого угля, модифицированного механохимическим окислением, контрольный мезокосм оставался без сорбента. Также параллельно проводили эксперимент, в котором в качестве сорбента использовали бурый уголь, механохимически обработанный с гидроксидом

натрия (далее – «сорбент на основе гумата натрия»). Данный способ обработки бурого угля активно используется для получения гуминовых веществ [123].

На протяжении 16 суток отбор проб для контроля суточной динамики рН воды производили с трех горизонтов (Н = 0,0; 1,5 и 2,5 м) три раза в сутки. Для определения содержания тяжелых металлов в воде готовили усредненную пробу и пропускали ее через мембранный фильтр (0,5 мкм). В фильтрате методом инверсионной вольтамперометрии определяли остаточную концентрацию тяжелых металлов в растворе $[Me]_w$. Фильтры подвергали разложению и также определяли содержания тяжелых металлов на взвешенном веществе $[Me]_s$. Эти данные использовали для нахождения суммарной концентрации металлов C_{Me} в объеме воды. Таким образом учитывали тяжелые металлы, находящиеся в воде в растворенной и связанной формах.

Первичную продукцию (P) водорослей оценивали по рН воды, поскольку изменение значений рН связано с изменением интенсивности фотосинтеза [182, 183]. Для расчета P по динамике концентрации CO_2 использовано уравнение (1) [180, 184],

$$P = \Delta[CO_2]_{4-3} \cdot \frac{n_1}{n_3} - \Delta[CO_2]_{2-1} + \frac{1}{2} \cdot (\Delta[CO_2]_{4-3} \cdot \frac{n_2}{n_3} - \Delta[CO_2]_{2-1} \cdot \frac{n_2}{n_1}) \quad (1)$$

где $[CO_2]_{i-j}$ – вклад фотосинтеза, дыхания и распада в изменение концентрации CO_2 в слое воды за период от i -й до j -й временной точки. n – протяженность соответствующего временного интервала: n_1 – между первой точкой (рассвет) и второй (пик фотосинтеза), n_2 – между второй точкой и третьей (после заката), n_3 – между третьей и четвертой точкой (рассвет следующего дня). Найденные значения P усредняли для всего объема воды в мезокосме. В качестве контроля для расчета относительной продукции использовали фоновую воду.

На дне мезокосма устанавливали седиментационные ловушки, которые поднимали на 6 сутки и по завершении эксперимента (16 сут). Определение температуры и рН водных проб проводили на приборе “Мультитест ИПЛ-113”. В период проведения работы диапазон температуры воды составлял от 19 до 28°C.

Изучение влияния механохимически окисленного и исходного бурого угля на продукционную активность планктона.

Влияние сорбента на продукционную способность фитопланктона в отсутствии загрязнения оценивалось при помощи экспериментов, проведенных на базе Новосибирского водохранилища с использованием трех одинаковых миникосмов (Н = 0.5 м, V = 200 л). Один из них служил контролем, в другие были введены навески (10 г) исходного и окисленного бурого угля. Эксперимент длился 9 суток. Отбор проб для контроля суточной динамики рН проводился трижды в день: на рассвете, в середине дня и на закате. Для расчета относительной продукции использовалась фоновая вода, отбираемая в непосредственной близости к миникосмам.

2.5.3 Исследование эффективности применения механохимически окисленного бурого угля в качестве продукта для восстановления плодородия почвы вдоль крупной магистрали г. Новосибирска.

Оценка влияния регуляторов роста на растения в полевых опытах включает 3 этапа: 1) закладка опыта; 2) полевые наблюдения и учёты; 3) лабораторные анализы почвенных и растительных проб. В качестве тест-объекта использовали участок разделительной полосы Каменской магистрали, между ул. Военной и Октябрьской магистралью, который был выделен департаментом транспорта и дорожно-благоустроительного комплекса мэрии г. Новосибирска (приложения 1 и 2). Газон шириной 3 м расположен между встречными полосами автомагистрали на склоне с градиентом около 15°. Подготовка делянок к эксперименту была начата 1 мая 2015 года. Опыт заложен 7 мая. Полив отсутствовал.

Опыт заложен вручную в четырёх повторностях, длина делянки 4 м, площадь опытного участка 204 м², контролем служил вариант 1 в пяти повторностях (таблица 4).

Таблица 4. Схема опыта по рекультивации газона путём поверхностного внесения механохимически окисленного бурого угля

Повторность	№	Вариант обработки	Навеска, г
I	1	Контроль	-
	2	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ²	120
	3	Добавка окисленного бурого угля, 30 г/м ²	360
	4	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злаковая смесь	120
II	1	Контроль	-
	2	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ²	120
	3	Добавка окисленного бурого угля, 30 г/м ²	360
	4	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злаковая смесь	120
III	1	Контроль	-
	2	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ²	120
	3	Добавка окисленного бурого угля, 30 г/м ²	360
	4	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злаковая смесь	120
IV	1	Контроль	-
	2	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ²	120
	3	Добавка окисленного бурого угля, 30 г/м ²	360
	4	Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злаковая смесь	120
V	1	Контроль	-

Территория опыта была очищена от мусора, в вариантах 2 и 3 внесён механохимически окисленный бурый уголь в дозах 10 и 30 г/м² соответственно, в варианте 4 – механохимически

окисленный бурый уголь в дозе 10 г/м², семена газонных злаков и минеральное удобрение. Злаковая травосмесь включала овсяницу красную (*Festuca rubra* L.) – 11 г/м², райграс пастбищный (*Lolium perenne* L.) – 10 г/м², мятлик луговой (*Poa pratensis* L.) – 1 г/м². Минеральное удобрение N₁₂₀P₆₀K₆₀ соответствует дозе 12 г/м² действующего вещества азота и по 6 г/м² фосфора и калия. Навески тщательно смешивали с 2 л почвы, взятой с поверхности газона, и равномерно разбрасывали по площади делянки, после чего проводили лёгкое рыхление поверхности почвы граблями. В течение вегетационного сезона осуществляли наблюдения состояния травяного покрова и учёты проективного покрытия. Продуктивность травостоя определяли 20 августа путём срезания травы на 8 площадках размером 50х50 см с каждого варианта опыта, взвешивания сырых образцов, высушивания и определения абсолютно сухой массы.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Определение направления механохимической модификации структуры гуминовых кислот бурого угля

В данной главе представлены результаты поисковых экспериментов, на основании которых была выработана стратегия работ по механохимической модификации гуминовых кислот бурого угля. Целью данных экспериментов являлось исследование используемого сырья – бурого угля и определение физико-химических свойств гуминовых кислот в его составе. Поскольку способ экстракции гуминовых кислот может влиять на их структуру, важной задачей являлась наработка модельных фракций гуминовых кислот, выделенных из исследуемого угля растворителями различной основности, исследование особенностей структуры гуминовых кислот разных фракций и влияния этих особенностей на сорбционные свойства.

3.1.1 Используемое сырьё

В работе исследован бурый уголь месторождения Итатское Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна. Данный уголь содержит $10,7 \pm 0,3$ % золы и $23,6 \pm 0,4$ % гуминовых кислот, извлекаемых методом полной щелочной экстракции согласно ГОСТ [185]. По сравнению с содержанием гуминовых кислот в других источниках [11], выбранный вид сырья можно признать перспективным для дальнейших исследований. В связи с тем, что продукты обработки предполагается использовать в природных системах, при помощи атомно-эмиссионного спектрометрического анализа с дуговым возбуждением спектров были исследованы содержания микроэлементов, в том числе тяжелых металлов, в исходном буром угле (таблица 5).

Таблица 5. Результаты микроэлементного анализа исходного угля

Элемент	Концентрация, мг/кг (10^{-4} %)	Кларк литосферы, мг/кг	Кларк для угля, мг/кг
B	12 ± 1	12	56
Ba	260 ± 80	650	500
Be	$0,20 \pm 0,01$	3,8	2,0
Cd	$0,18 \pm 0,03$	0,11	4,7
Co	$1,7 \pm 0,3$	18	19
Cr	$4,9 \pm 0,6$	83	96
Cu	$3,3 \pm 0,4$	47	70
Mn	44 ± 6	1000	400
Ni	$0,1 \pm 0,1$	58	70
Pb	$1,6 \pm 0,2$	14	21
Sn	$4,2 \pm 0,3$	2,2	3,9
Zn	$4,4 \pm 0,5$	83	130

Более высокие содержания Ba и Mn объясняются большей распространенностью данных элементов в литосфере [186] и высоким значением кларковых чисел данных элементов в углях

Таблица 7. Характерные соотношения элементов из состава гуминовых кислот

Фракция гуминовых кислот	Н/С	О/С	Н/О
№1	0,79	0,45	1,8
№2	0,90	0,46	1,9
№3	0,86	0,27	3,2
№4	0,88	0,39	2,2
№5	0,92	0,42	2,2

Отдельного внимания заслуживают соотношения Н/С и Н/О для фракции 1. То, что индекс Н/С ниже, чем у других фракций, может говорить о большем содержании во внутреннем ядре гуминовых молекул ароматических фрагментов, а пониженный индекс Н/О может свидетельствовать о более высокой (по сравнению с остальными фракциями) концентрации –СООН групп. Так как именно эти группы в большей мере отвечают за связывание ионов металлов, для гуминовых кислот фракции № 1 можно прогнозировать повышенную сорбционную способность по отношению к тяжёлым металлам.

3.1.3 Молекулярно-массовое распределение модельных фракций гуминовых кислот бурого угля

Как было упомянуто в обзоре литературы, для определения молекулярно-массового распределения гуминовых кислот лучше всего подходит метод эксклюзионной хроматографии. Поскольку гуминовые кислоты не являются распространённым объектом рутинного анализа, требуется предварительная адаптация методики определения молекулярно-массового распределения, включающая подбор способа детектирования, оценку области значений молекулярно-массового распределения для исследуемых образцов, за которым следует подбор хроматографической колонки с оптимальным размером пор неподвижной фазы. Для данных целей были проведены эксперименты с использованием модельных фракций гуминовых кислот, выделенные из бурого угля экстракцией растворителями различной основности.

Гуминовые кислоты поглощают в широком диапазоне УФ-видимого излучения [11], в том числе при длине волны 230 нм. В качестве стандартных веществ были использованы полисахариды, признанные подходящими веществами сравнения при анализе гуминовых веществ [13], но не поглощающие УФ-излучение и детектируемые при помощи рефрактометра. В связи с этим, одной из задач являлось сопоставление данных калибровочной прямой, полученной на рефрактометрическом детекторе, с показаниями УФ-детектора, соответствующими гуминовым кислотам.

На рисунке 13 приведены кривые молекулярно-массового распределения для гуминовых кислот фракции 1, полученные при помощи УФ-детектора и рефрактометра.

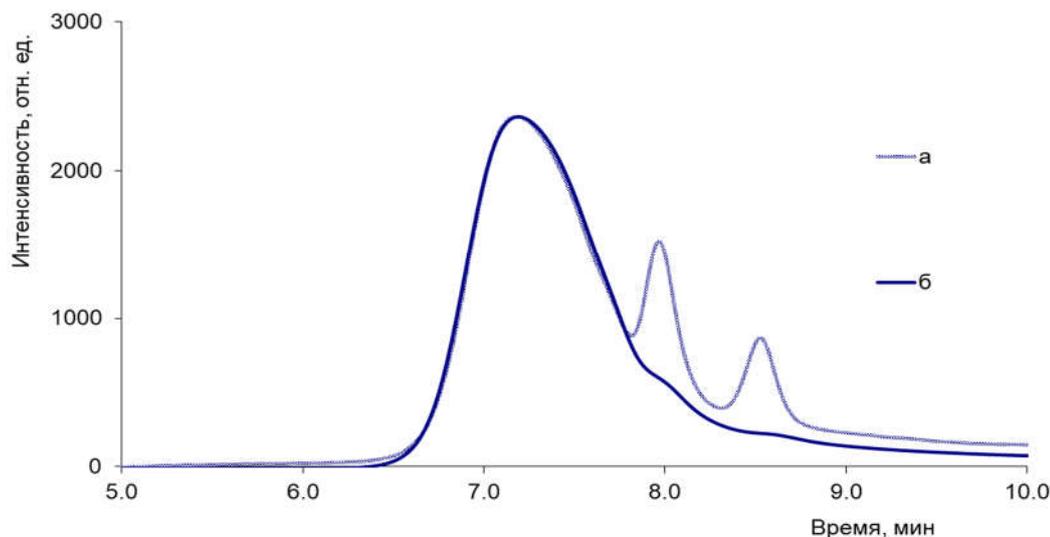


Рисунок 13. Кривые молекулярно-массового распределения для гуминовых кислот фракции 1 (а – рефрактометр, б - УФ-детектор)

Из сопоставления данных, изображенных на рисунке 13, можно сделать вывод, что используемая конфигурация гель-хроматографа позволяет проводить оценку диапазона молекулярно-массового распределения гуминовых кислот. На кривых элюирования растворов гуминовых кислот, детектируемых рефрактометром, более ярко выражены пики в районе 8 и 8,5 минут. Так могут проявлять себя, например, полисахаридные составляющие гуминовых кислот, которые плохо детектируются в УФ-диапазоне.

На рисунках 14 и 15 представлены кривые молекулярно-массового распределения модельных фракций гуминовых кислот и образцов сравнения, полученные при помощи колонки, позволяющей определять полимеры с молекулярными массами от 10 до 200 кДа.

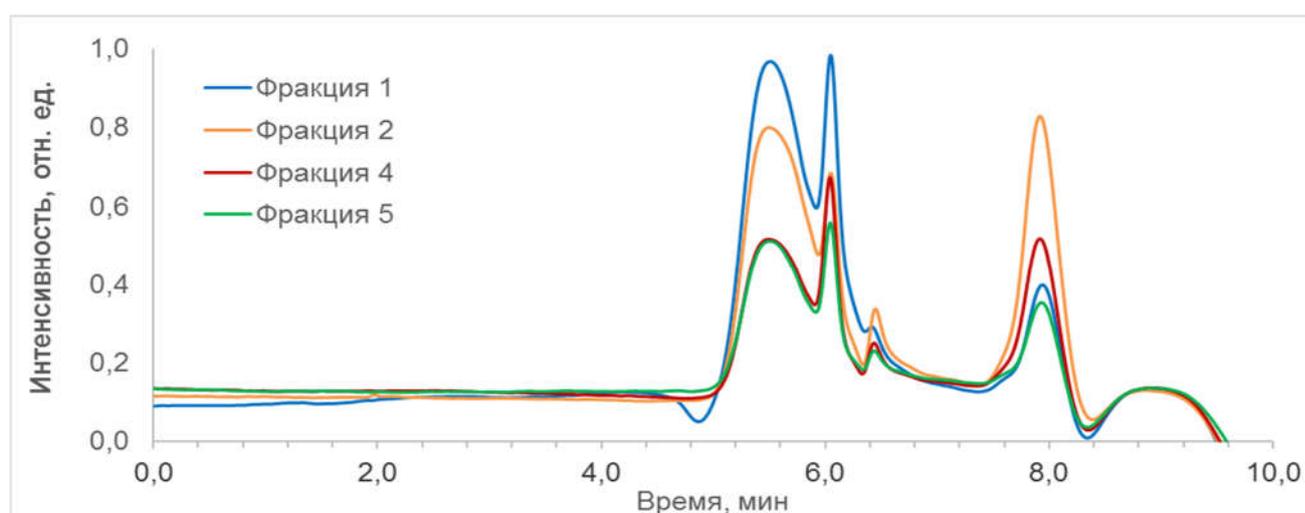


Рисунок 14. Кривые элюирования модельных фракций гуминовых кислот, полученные при помощи колонки с разрешающей способностью от 10 до 200 кДа

Согласно принципу устройства эксклюзионной гель-хроматографии, более крупные молекулы не задерживаются в порах геля, проходят по колонке и детектируются раньше молекул

с меньшими размерами. В районе 4,9 минут детектируется образец сравнения с массой 107 кДа, в районе 6,8 минут детектируется образец сравнения с массой 0,7 кДа, основная масса гуминовых кислот детектировалась в диапазоне от 5 до 7 минут. В районе 8 минут на всех кривых элюирования наблюдается пик, который не имеет отношения к анализируемым пробам и является артефактом, который может быть связан с какими-то веществами, присутствующими в исследуемом буферном растворе, либо с остаточными веществами в используемой колонке. По виду кривых элюирования, представленных на рисунках 14 и 15, можно сделать вывод о том, что молекулярно-массовое распределение исследуемых образцов приблизительно одинаково и лежит в диапазоне, много меньшем разрешающей способности используемой колонки.

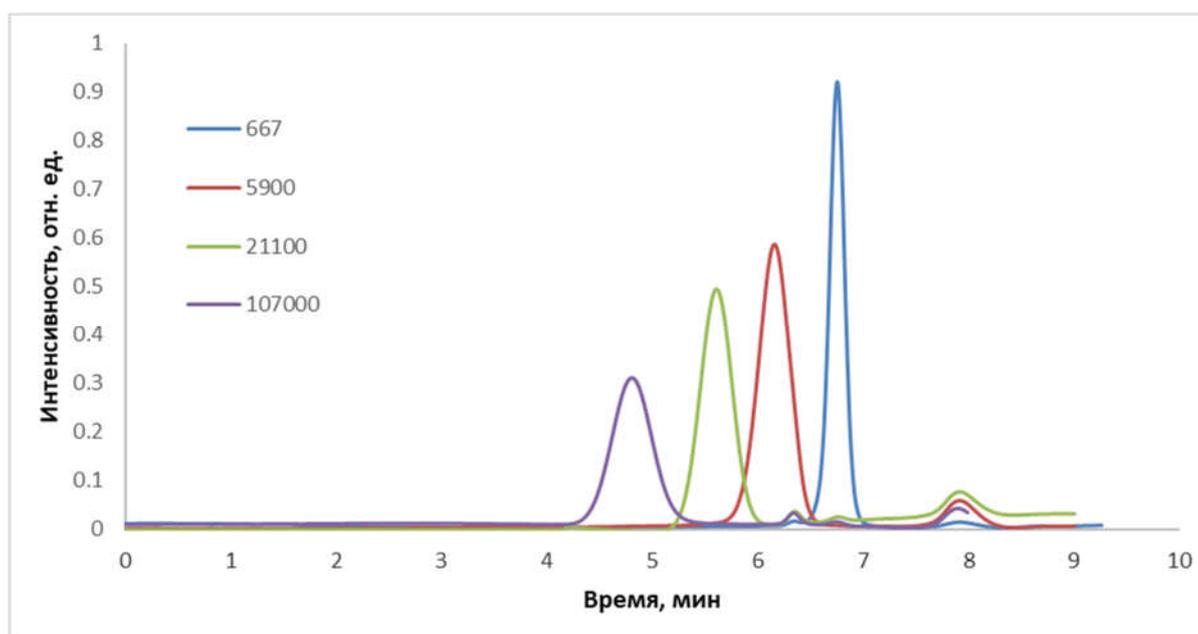


Рисунок 15. Кривые элюирования образцов сравнения – полисахаридов с молекулярными массами 107 кДа, 21,1 кДа, 5,9 кДа и 0,7 кДа

Использование колонок с большим диаметром пор также необходимо для анализа ранее неизученных образцов гуминовых веществ и контроля их молекулярной массы в области высоких молекулярных масс. Отсутствие пиков, детектируемых ранее пика полисахарида с массой 107 кДа говорит о том, что образцы гуминовых кислот бурого угля характеризуются меньшими молекулярными массами. В нашем случае, при анализе гуминовых кислот из используемого нами источника, для получения количественных данных необходимо проводить определение на колонке с меньшим диаметром пор.

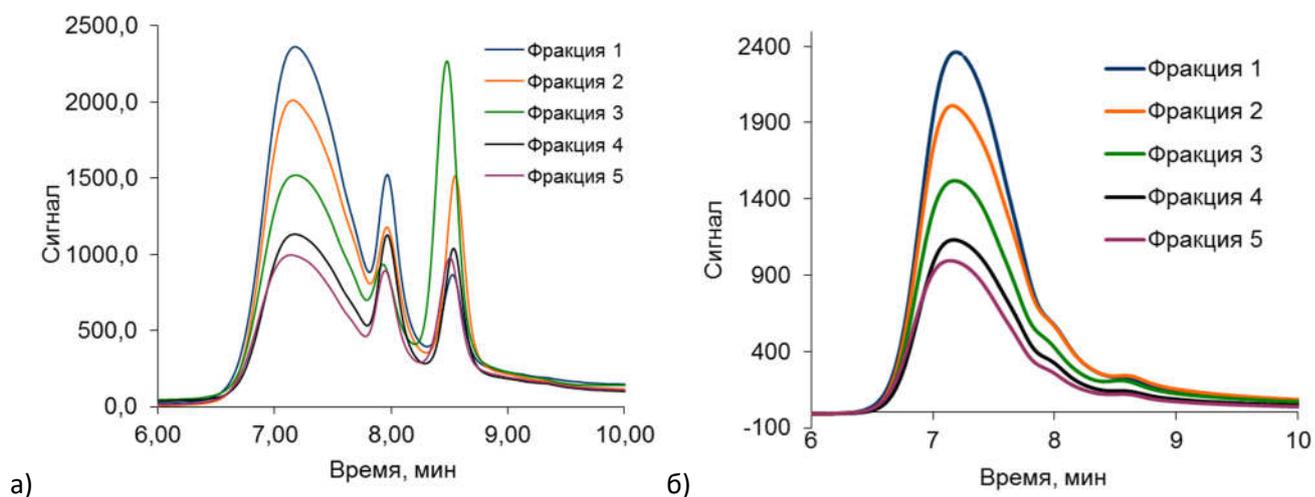


Рисунок 16. Кривые элюирования гуминовых кислот «модельных» фракций, полученные на колонке с разрешающей способностью от 0.1 до 60 кДа: а) рефрактометр, б) УФ-детектор

Для осуществления количественного анализа молекулярно-массового распределения гуминовых кислот были проведены эксперименты с использованием колонки с малым диаметром пор, подобранной по результатам ранее описанного исследования. Диапазон определяемых молекулярных масс в этом случае равен 0,1-60 кДа. Полученные кривые молекулярно-массового распределения изображены на рисунке 16.

Рассчитанные средние молекулярные массы и значения полидисперсности для модельных фракций гуминовых кислот приведены в таблице 8.

Таблица 8. Значения средних масс и полидисперсности для «модельных» фракций гуминовых кислот

Фракция 1	Время, мин.	7,15	8,00	8,52
	Мр, кДа :	41,1	9,6	3,2
	Полидисперсность	1,15	1,02	1,02
Фракция 2	Время	7,12	7,97	8,52
	Мр :	42,5	9,6	3,0
	Полидисперсность	1,15	1,02	1,02
Фракция 3	Время	7,13	7,94	8,48
	Мр :	42,5	10,1	3,6
	Полидисперсность	1,14	1,01	1,03
Фракция 4	Время	7,14	7,97	8,52
	Мр :	42,0	9,6	3,2
	Полидисперсность	1,14	1,02	1,02
Фракция 5	Время	7,11	7,95	8,5
	Мр :	43,5	10,0	3,4
	Полидисперсность	1,15	1,02	1,02

Из данных, приведенных в таблице, видно, что каждая из модельных фракций гуминовых кислот имеет по три пика на кривой молекулярно-массового распределения, со временем выхода в районе 7,2; 8,0 и 8,5 минут и средними значениями на уровне 42, 10 и 3 кДа, соответственно.

Таким образом, была проведена предварительная адаптация методики определения молекулярно-массового распределения гуминовых кислот исследуемого бурого угля с помощью эксклюзионной хроматографии. Подходящим режимом детектирования являются параллельное применение рефрактометра и УФ-детектора. Проведено качественное определение молекулярно-массового распределения в диапазоне от 10 до 200 кДа, показано, что молекулярно-массовое распределение исследуемых гуминовых кислот не выходит за пределы диапазона от 3 до 50 кДа. Проведен подбор колонки с оптимальным размером пор (PL-aquagel-ОН 30), которая позволяет определять полимеры с молекулярными массами от 0,1 до 60 кДа. Определены средние молекулярные массы, характеризующие выделенные модельные фракции гуминовых кислот.

3.1.4 Содержание функциональных групп в модельных фракциях гуминовых кислот

Для объяснения и прогнозирования химического поведения гуминовых кислот и их реакционной способности по отношению к тяжелым металлам необходима информация о количественном содержании основных функциональных групп. С целью установления этого содержания было проведено обратное потенциометрическое титрование модельных гуминовых кислот, основанное на измерении изменяющегося в результате химической реакции потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор.

Вид кривых титрования на примере фракции 1 представлен на рисунке 17.

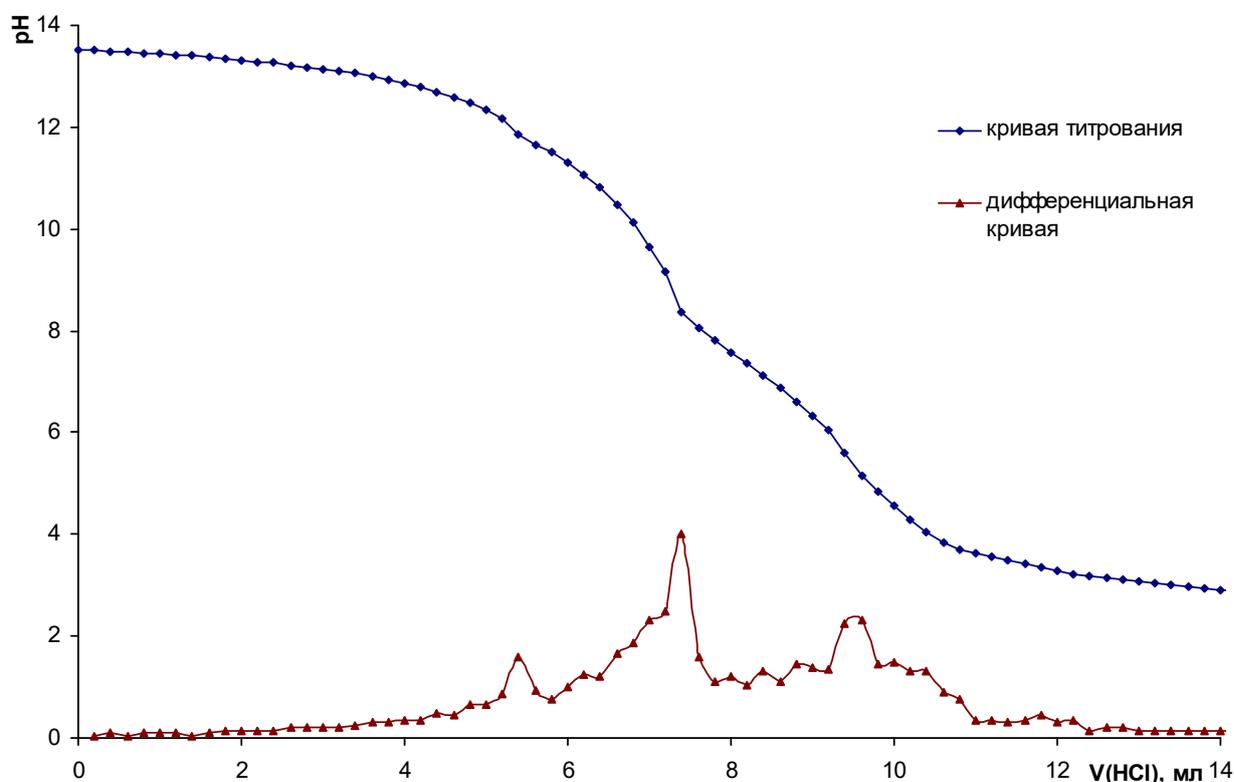


Рисунок 17. Потенциометрическое титрование раствора гуминовых кислот 0,1 М раствором HCl на примере модельной фракции гуминовых кислот №1

Точки эквивалентности определяли по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор. Для их выявления строили дифференциальные кривые. По обнаруженным трем точкам эквивалентности и соответствующим им объемам V_1 , V_2 , V_3 рассчитали число интересующих групп для каждой фракции согласно методике, описанной в экспериментальной части. Точке 1 (при рН в интервале 10-11) соответствуют фенольные группы, точке 2 (при рН в интервале 6,9 – 9,5) – карбоксильные группы при ароматическом кольце, точке 3 (при рН в интервале 2,5 – 6,0) – карбоксильные группы углеводородных цепей. Полученные данные по содержанию групп представлены в таблице 9.

Таблица 9. Содержание функциональных групп в гуминовых кислотах исследуемых фракций

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г		
	Фенольные	Ar-COOH	R-Cn-COOH
Фракция 1	10,0 ± 0,9	6,0 ± 0,7	1,3 ± 0,1
Фракция 2	8,0 ± 0,9	4,2 ± 0,5	1,04 ± 0,2
Фракция 3	7,7 ± 0,8	4,5 ± 0,5	1,4 ± 0,2
Фракция 4	8,3 ± 0,9	5,7 ± 0,6	1,3 ± 0,1
Фракция 5	7,7 ± 0,8	5,1 ± 0,6	1,7 ± 0,2

Как видно из приведенных данных, при экстракции гуминовых кислот из бурого угля большую роль играют кислотно-основные свойства экстрагента. Так, при увеличении щелочности экстрагента в раствор переходят более окисленные гуминовые кислоты, потенциально способные сорбировать тяжёлые металлы с большей эффективностью. Повышенное содержание фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах фракции 1, полученной экстракцией раствором смеси пиродифосфата натрия с гидроксидом натрия, также может объясняться лучшим отделением гуминовых кислот от минеральной матрицы бурого угля, которое, согласно литературным данным, характерно для данного способа экстракции. Это также согласуется с пониженной зольностью гуминовых кислот данной фракции.

Таким образом, для фракции 1, выделенной щелочным раствором пиродифосфата натрия и обладающей большим содержанием фенольных и феноксильных групп, можно прогнозировать максимальные сорбционные свойства.

3.1.5 Сорбционные свойства модельных фракций гуминовых кислот

Для определения ёмкости модельных фракций гуминовых кислот по кадмию был проведён следующий эксперимент. К раствору хлорида кадмия (концентрация ионов Cd^{2+} 310-350 мг/л), добавляли навеску гуминовых кислот и инкубировали при постоянной температуре и

перемешивании. Результаты эксперимента представлены на рисунке 18 (по оси ординат – отношение текущей концентрации кадмия в растворе к начальной концентрации).

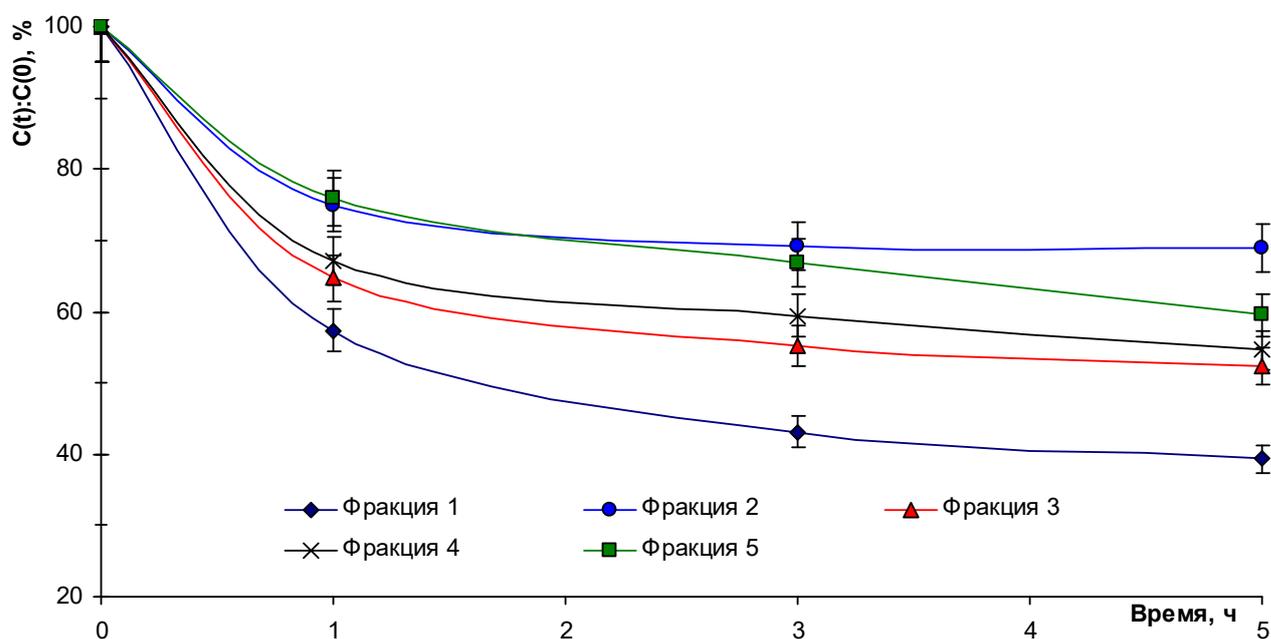


Рисунок 18. Определение ёмкости гуминовых кислот по отношению к кадмию: $C(t)$ – текущая концентрация кадмия, $C(0)$ – исходная концентрация кадмия

Видно, что процесс сорбции протекает интенсивно на протяжении первых трёх часов, затем скорость сорбции падает и «выходит на плато». Значения концентраций кадмия в растворе отражено в таблице 10.

Таблица 10. Зависимость концентрации кадмия от времени в экспериментах по сорбции гуминовых кислот

Время, ч	Конц. Cd^{2+} в пробе, мг/л				
	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 5
0	350 ± 50	310 ± 40	350 ± 50	350 ± 50	310 ± 40
1	200 ± 30	230 ± 30	230 ± 30	234 ± 30	230 ± 30
3	150 ± 20	220 ± 30	190 ± 30	207 ± 30	210 ± 30
5	140 ± 20	210 ± 30	180 ± 30	190 ± 30	180 ± 30

Концентрация гуминовых кислот в растворе была равна 1 г/л. Вычитая значение концентрации кадмия спустя 5 часов из начальной концентрации, получаем количество связанного кадмия, в мг/л, а отсюда значение ёмкости гуминовых кислот в $mg(Cd^{2+})$ на г гуминовых кислот (таблица 11).

Таблица 11. Ёмкость фракций гуминовых кислот по кадмию

Фракция ГК	Ёмкость, мг(Cd ²⁺)/ г(ГК)
№1	210 ± 20
№2	100 ± 10
№3	170 ± 20
№4	160 ± 20
№5	120 ± 10

Наибольшую ёмкость после достижения равновесия имеют гуминовые кислоты фракции 1 (210±20 мг Cd²⁺ на 1 г гуминовых кислот). Обнаруженное различие согласуется с приведёнными ранее данными СН-анализа и содержанием во фракциях функциональных групп. В связи с этим, дальнейшие эксперименты проводились только с гуминовыми кислотами данной фракции.

Изучение кинетики сорбции в зависимости от содержания ионов кадмия. В первом случае концентрация кадмия (400 мг/л или 3,6 мМ) была заведомо выше, чем определенная максимальная ёмкость, во втором случае (200 мг/л или 1,8 мМ) – приблизительно равна ёмкости, в третьем (100 мг/л или 0,9 мМ) – гуминовые кислоты были взяты в избытке. Результаты представлены на рисунке 19.

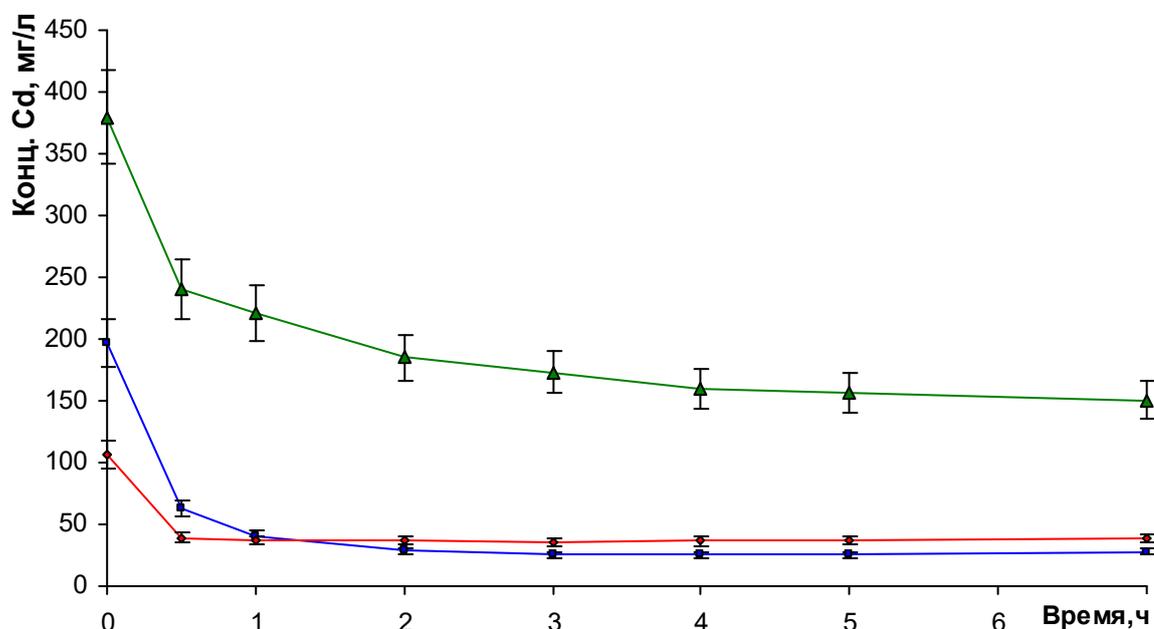


Рисунок 19. Временная динамика сорбции кадмия гуминовыми кислотами фракции 1 при различных начальных концентрациях Cd²⁺

Данные, представленные на рисунке 19 демонстрируют, что при избытке кадмия гуминовые кислоты сорбируют его до достижения максимальной ёмкости. В остальных случаях

(когда концентрация кадмия равнялась и была менее ёмкости соответственно) наблюдается существенное выведение ионов кадмия из раствора.

Однако во втором и третьем случаях незначительная часть кадмия остаётся в растворе. Этот факт можно объяснить установлением равновесия между сорбированной на гуминовых кислотах и свободной формой ионов кадмия в растворе. Согласно этому предположению, некоторый вклад в конечное содержание кадмия должна вносить часть ионов, перешедших в раствор в результате процесса десорбции.

Для оценки вклада этого явления был проведен соответствующий эксперимент. Навеску гуминовых кислот, связанных с кадмием (полученных в результате экспериментов по сорбции кадмия) поместили в буфер с pH 8, инкубировали при 25 °С, при встряхивании с частотой 130 с⁻¹. Содержание ионов Cd²⁺, перешедших в раствор, представлено в таблице 12 и на рисунке 20.

Таблица 12. Концентрация ионов Cd²⁺ в процессе десорбции

Время, ч	Концентрация Cd ²⁺ , мг/л
0,05	3,1 ± 0,4
0,5	9 ± 1
1	12 ± 1
2	13 ± 1
3	14 ± 1
4	14 ± 1
5	14 ± 1

Видно, что небольшая часть кадмия, связанного с сорбентом, переходит обратно в раствор до наступления равновесия. Это частично объясняет наличие кадмия в растворе после сорбции.

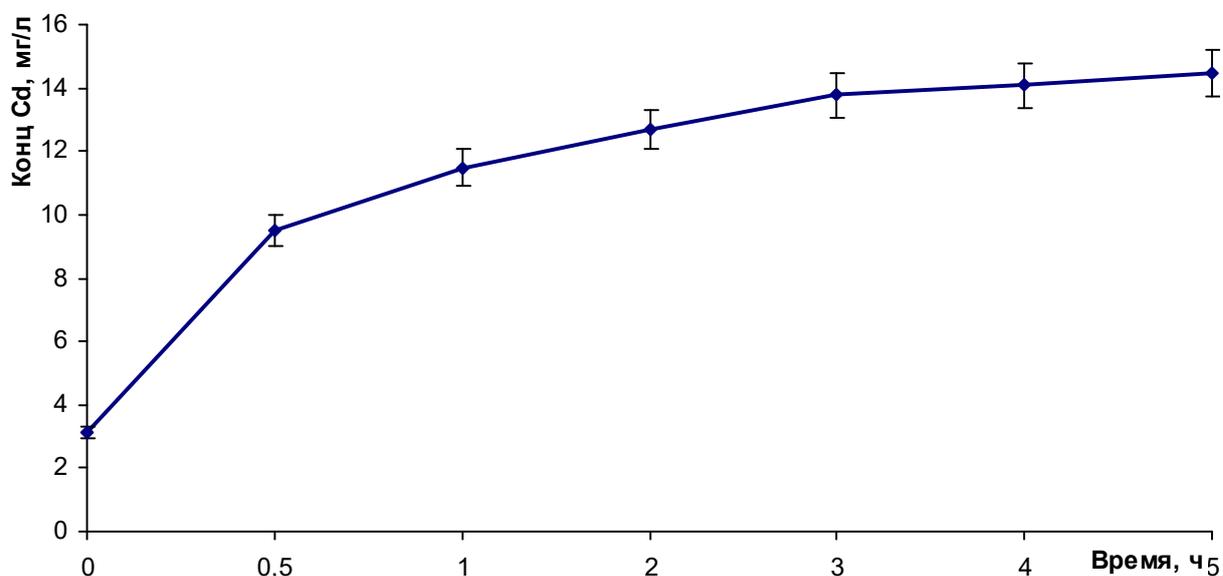


Рисунок 20. Концентрация ионов Cd²⁺, перешедших в раствор

Существование подобного равновесия приводит к тому, что при практическом применении гуминовых кислот для сорбции тяжёлых металлов необходимо проводить извлечение несколько раз с постепенным снижением равновесной концентрации токсиканта.

3.1.6 Описание процесса сорбции изотермами Фрейндлиха и Ленгмюра

Выделить преобладающий механизм сорбции на гуминовых кислотах очень сложно ввиду их физической и химической неоднородности. Вероятно протекание нескольких процессов одновременно [188]. Для описания адсорбционных процессов могут быть использованы различные модели, самые простые из которых не учитывают различия в механизмах, вносящих вклад в полную сорбцию. Являясь эмпирическими и феноменологическими, эти модели дают описание сорбционных процессов без теоретического обоснования [189]. К ним можно отнести изотерму Фрейндлиха [190], которая является одной из общепринятых форм представления результатов экспериментов по гетерогенной сорбции. Уравнение Фрейндлиха не имеет теоретической термодинамической основы, но оно в какой-то мере отражает представления об энергетической неоднородности сорбционных центров. Уравнение Фрейндлиха является степенным и выглядит следующим образом:

$$A = a \cdot C^{1/n}$$

где A - величина адсорбции (ммоль адсорбата на 1 г адсорбента); C – равновесная концентрация адсорбата; a , n – эмпирические константы, определяемые из коэффициентов прямой, проведённой через точки изотермы, на которой в логарифмических координатах отображена зависимость величины адсорбции A от текущей концентрации адсорбата.

Данное уравнение можно представить в логарифмическом виде:

$$\lg A = \lg a + (1/n) \cdot \lg C$$

При построении графика в координатах $\lg A - \lg C$ можно получить прямую и вычислить значения a и n по угловому коэффициенту и свободному члену уравнения.

Также принято проверять возможность описания процессов сорбции гуминовыми кислотами в рамках теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, которая применима для описания процессов электростатической и хемосорбции [191]. Уравнение Ленгмюра первоначально было выведено для описания адсорбции газов на твердой поверхности и термодинамически обоснованно описывает процесс адсорбции только в условии энергетической однородности сорбционных центров, которое в отношении реальных систем не всегда соблюдаются.

Впоследствии уравнение Ленгмюра стали использовать в том числе и для описания адсорбции вещества из раствора на твердой поверхности почв, так как несмотря на поликомпонентность и полифункциональность твердой фазы почв, оно в ряде случаев хорошо описывает полученные экспериментально зависимости с высокими значениями коэффициента детерминации. Можно ожидать возможность описания временной динамики сорбции на гуминовых кислотах с помощью данной модели. Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty} k} + \frac{c}{A_{\infty}}$$

где A – величина адсорбции (ммоль Cd^{2+} /г ГК); A_{∞} - предельно возможное значение удельной адсорбции при полном заполнении активных центров поверхности; k - константа, пропорциональная энергии взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом; C - текущая концентрация адсорбата.

Таким образом, построив изотермы в координатах C/A от C , можно получить зависимости $y=ax+b$, где $a=1/A_{\infty}$, $b=1/(A_{\infty} \cdot k)$, отсюда вычислить A_{∞} и k .

Кривые сорбции кадмия гуминовыми кислотами модельной фракции 1 представлены в соответствующих координатах в рамках теорий Фрейндлиха и Ленгмюра. на рисунках 21-22.

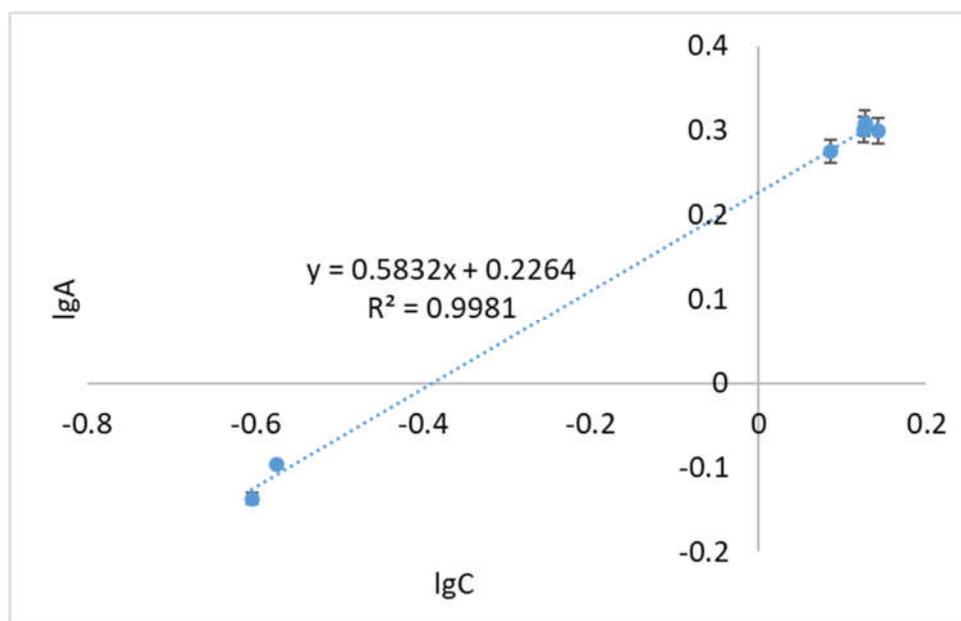


Рисунок 21. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Зависимость $\lg(A)$ от $\lg(Ct)$.

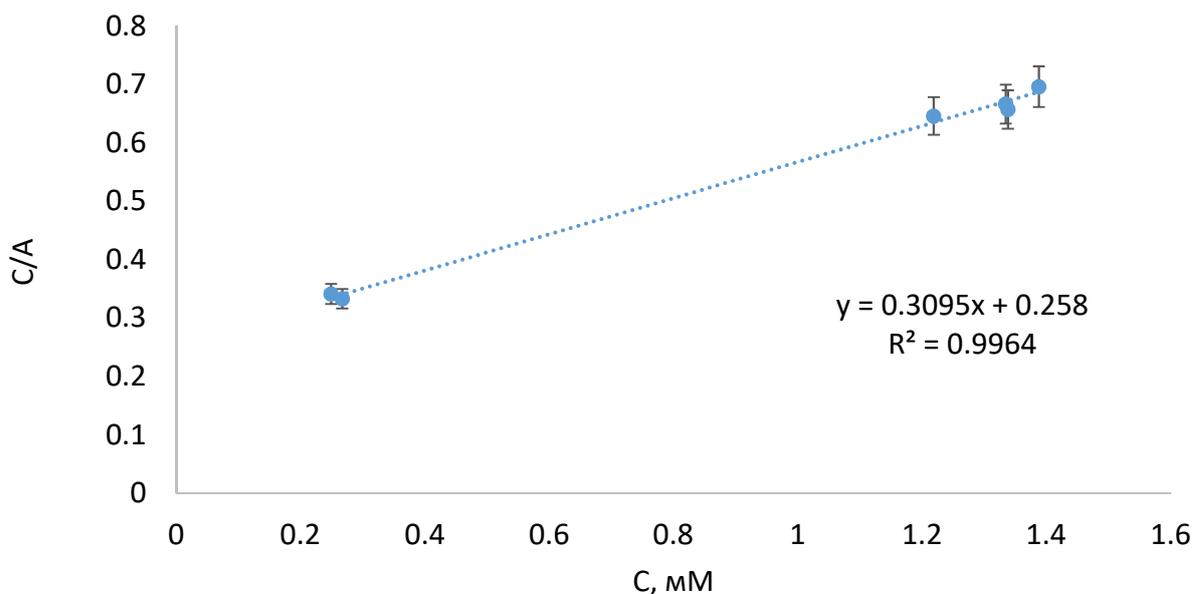


Рисунок 22. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Зависимость C/A от C

Эмпирические коэффициенты для уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра вычислены и приведены в таблице 13.

Таблица 13. Коэффициенты уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для изотермы адсорбции кадмия гуминовыми кислотами

	Вид уравнения	Корреляция	Параметры сорбции
Уравнение Фрейндлиха	$A = a \cdot C^n$	$R^2 = 0,99$	$a = 1,69, 1/n = 0,58$
Уравнение Лэнгмюра	$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_\infty k} + \frac{c}{A_\infty}$	$R^2 = 0,99$	$A_\infty = 3,231, k = 1,20$

Из вида кривых и значения среднеквадратичных отклонений можно заключить, что наблюдаемые процессы сорбции кадмия на гуминовых кислотах корректно описываются в рамках обеих теорий. Значение $A_\infty = 3,231$, рассчитываемое по модели Лэнгмюра, интерпретируется как то, что сорбционный максимум составляет 3,231 ммоль Cd^{2+} (363 мг) на 1 г гуминовых кислот. То, что изучаемый процесс сорбции попадает под описание моделью Ленгмюра можно объяснить по-разному. Данное совпадение может быть связано с резким доминированием сорбционных центров одного определенного типа или с наличием сорбционных центров с близкими величинами сродства с твердой поверхностью, но может объясняться и совокупным влиянием ряда случайных факторов. Очевидно, что в последнем случае константам не следует придавать физического смысла, скорее их можно рассматривать как эмпирические величины, а само уравнение – как уравнение, аппроксимирующее экспериментально полученную изотерму.

Уравнение Фрейндлиха не имеет такой теоретической термодинамической основы, как уравнение Ленгмюра, хотя в какой-то мере оно отражает представления об энергетической неоднородности сорбционных центров. Константы Фрейндлиха a и $1/n$ – эмпирические, но существует мнение [192], что величина $1/n$ коррелирует со средней энергией процесса адсорбции, при этом величина $1/n$ уменьшается с увеличением сродства адсорбента и адсорбата. Значение $1/n < 1$ свидетельствует об эффективном процессе сорбции. Также величину $1/n$ можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров – она приближается к 0 по мере возрастания неоднородности и стремится к 1 при увеличении их однородности.

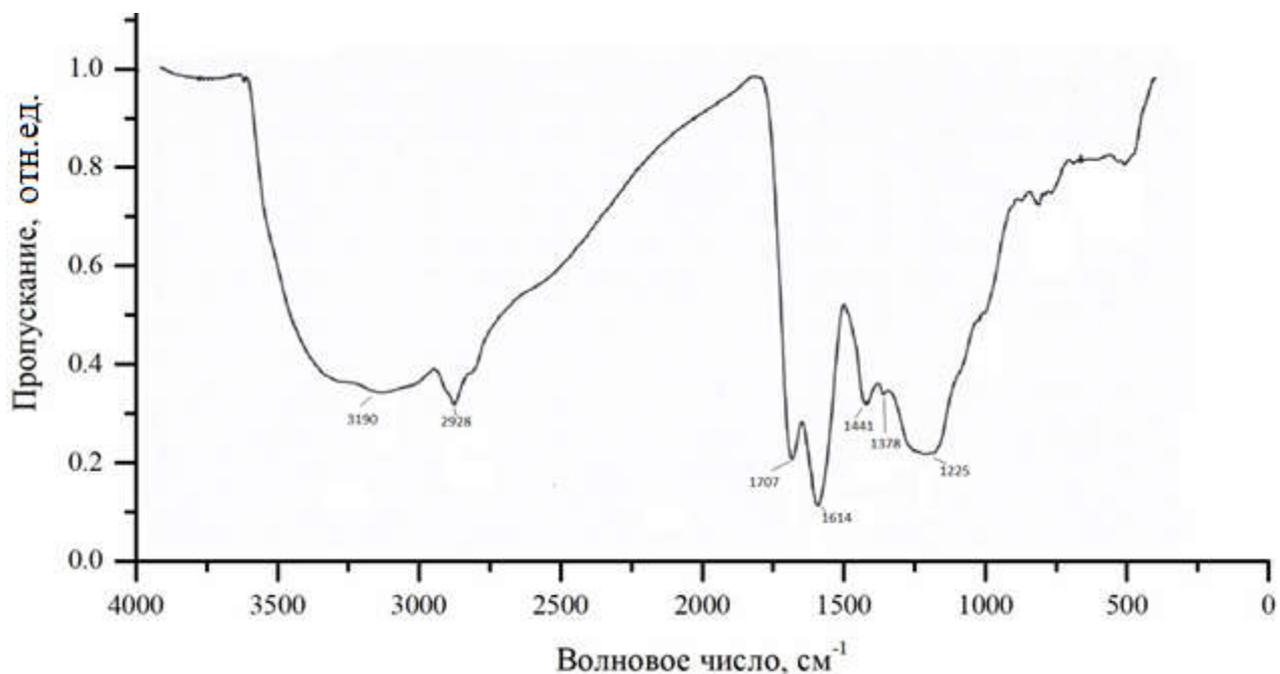
Из соответствия динамики сорбции уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха следует, что сорбция Cd^{2+} протекает с образованием химических связей на энергетически неэквивалентных центрах.

Таким образом, в результате проведённых экспериментов при помощи современных физико-химических методов получены результаты, позволяющие более детально представлять методы получения целевых сорбентов-частиц. Охарактеризованное исходное гуминсодержащее сырьё – бурый уголь представляется перспективным для проведения механохимической обработки с целью модификации гуминовых кислот. Выделенные из угля «модельные» фракции гуминовых кислот проявляют хорошую сорбционную способность по отношению к тяжёлому металлу – кадмию. Показана корреляция между химическим строением гуминовых молекул и равновесной ёмкостью по кадмию. Наиболее активные гуминовые кислоты обогащены ароматическими гидроксильными и карбоксильными группами, являющимися центрами сорбции. Представляется перспективной разработка способа механохимической модификации гуминовых кислот, направленной на их окисление.

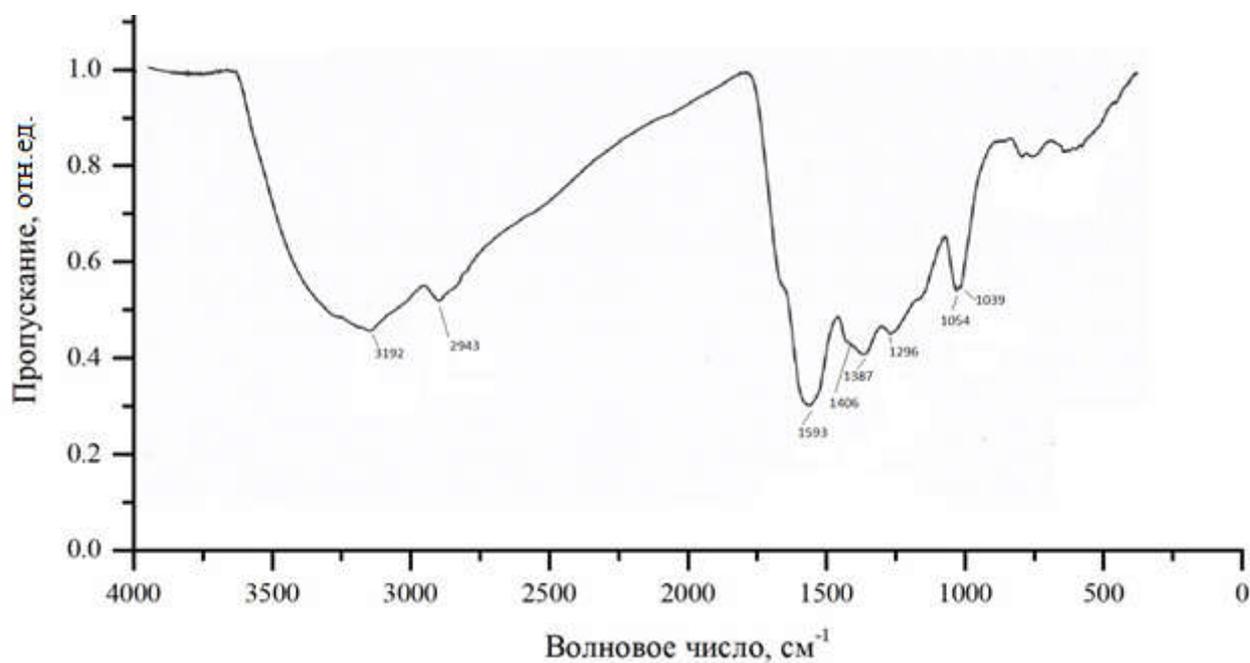
3.1.7 ИК-спектры гуминовых кислот до и после сорбции ионов Cd^{2+}

ИК-спектроскопия является одним из основных инструментов анализа твердофазных материалов, которыми являются гуминовые кислоты. Были сняты ИК-спектры модельных фракций гуминовых кислот исследуемого бурого угля. Как было упомянуто в литературном обзоре, ИК-спектры гуминовых кислот не имеют четко разделенных полос и выглядят весьма размыто, однако наличие или отсутствие максимумов в районе определенных полос позволяет делать некоторые выводы об особенностях структуры анализируемого образца. ИК-спектры всех пяти модельных фракций весьма схожи, на рисунке 23 приведен спектр модельной фракции №1 до и после эксперимента по сорбции ионов Cd^{2+} . На представленных спектрах в полной мере присутствуют основные характерные полосы гуминовых кислот. Наличие полос валентных колебаний CH_2 -групп ($2850 - 2950 \text{ см}^{-1}$) с одновременным отсутствием поглощения в районе 720 см^{-1} свидетельствует о наличии в структуре коротких ($n < 4$) метиленовых цепочек. Для

гуминовых кислот модельных фракций наблюдается ярко выраженное поглощение вблизи полосы 1250 см^{-1} , которая, в сочетании с полосой в районе 1400 см^{-1} , относится к деформационным колебаниям ОН и валентным колебаниям С-О в фенольных группах и ароматических эфирах, соответственно.



а)



б)

Рисунок 23. ИК-спектры гуминовых кислот. а) свободных б) связанных с Cd^{2+}

Исчезновение полос в районе 1730 см^{-1} и 1200 см^{-1} на спектре образца гуминовых кислот, снятого после эксперимента по сорбции кадмия, является подтверждением перевода гуминовых

кислот в форму солей. Сопутствующее уменьшение полосы в районе 2680-2580 см^{-1} свидетельствует о том, что адсорбция происходит за счет ОН связей карбоксильных групп.

3.1.8 Структурные аналоги гуминовых кислот, подобранные при помощи программы ИК-эксперт

На рисунке 24 представлены структурные формулы веществ, ИК-спектры которых наиболее похожи на ИК-спектры модельных фракций гуминовых кислот.

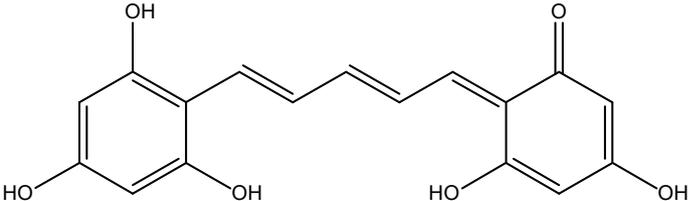
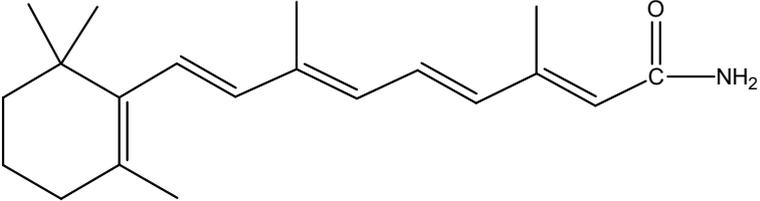
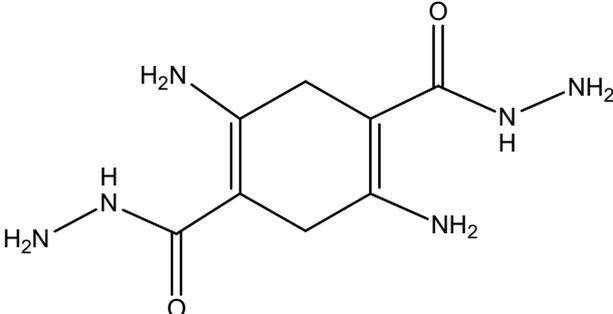
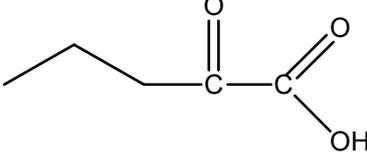
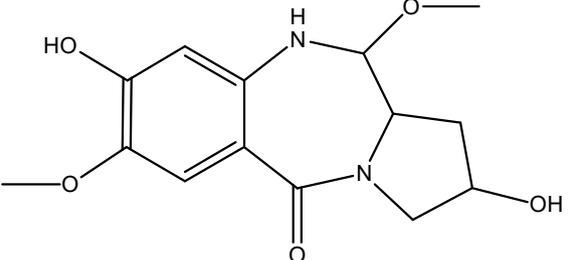
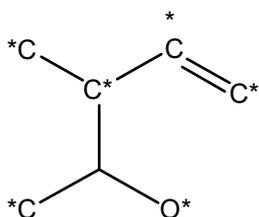
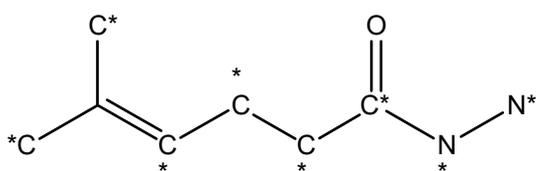
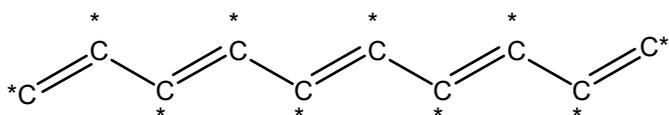
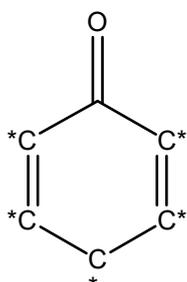
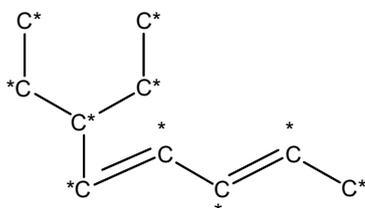
Структура спектрального аналога	$N_{\text{пер}}$	$K_{\text{сп}}$
	57822	0,2314
	71713	0,2730
	74443	0,2929
	74443	0,3256
	71901	0,2203

Рисунок 24. Структурные формулы, номера ($N_{\text{пер}}$) и коэффициенты спектрального подоби́я ($K_{\text{сп}}$) спектральных аналогов модельных фракций гуминовых кислот

Справа отмечен регистрационный номер соединения в базе данных программы «ИК-эксперт» и коэффициент спектрального подобия, отражающий степень совпадения спектров по шкале от 0 до 1, где 0 – это полное совпадение, а 1 – полное несовпадение. Формулы представленных веществ, конечно же, далеки от молекул гуминовых кислот. Нужно понимать, что это именно спектральные аналоги, и наибольший интерес представляют отдельные фрагменты этих веществ, поскольку они отражают наиболее часто встречающиеся фрагменты гуминовых кислот. Программа позволяет провести анализ фрагментных составов ближайших спектральных аналогов и оценить значение неслучайности их появления в структурах исследуемых веществ [193], которое учитывает отношение частоты встречаемости вещества в структурах поискового ответа к частоте встречаемости во всей базе данных. Ниже приведены примеры фрагментов, значения неслучайности появления которых в структурах поискового ответа выше 0,95.



Найденные структурные фрагменты вполне соответствуют современным представлениям о строении гуминовых кислот, изложенным в литературном обзоре. Каждый из них содержит множество участков, которые могут быть потенциально окислены перкарбонатом натрия в условиях механической активации с образованием спиртовых и карбоксильных групп в положениях, благоприятных для связывания тяжёлых металлов в хелатные комплексы. Представляется перспективным исследование возможности протекания реакций окисления гуминовых кислот бурого угля перкарбонатом натрия при механообработке.

3.1.9 Механохимическая обработка гуминовых кислот, выделенных из бурого угля

Одним из подготовительных этапов перед механохимической активацией бурого угля являлось проведение экспериментов по аналогичной обработке гуминовых кислот, выделенных из бурого угля. Механохимическую обработку гуминовых кислот осуществляли в двух вариантах: с щелочным реагентом – гидроксидом натрия, и щелочно-окислительным реагентом – перкарбонатом натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Был изучен фрагментный состав гуминовых кислот до и после механохимической обработки при помощи спектроскопии ЯМР ^{13}C . Полученные спектры представлены на рисунке 25.

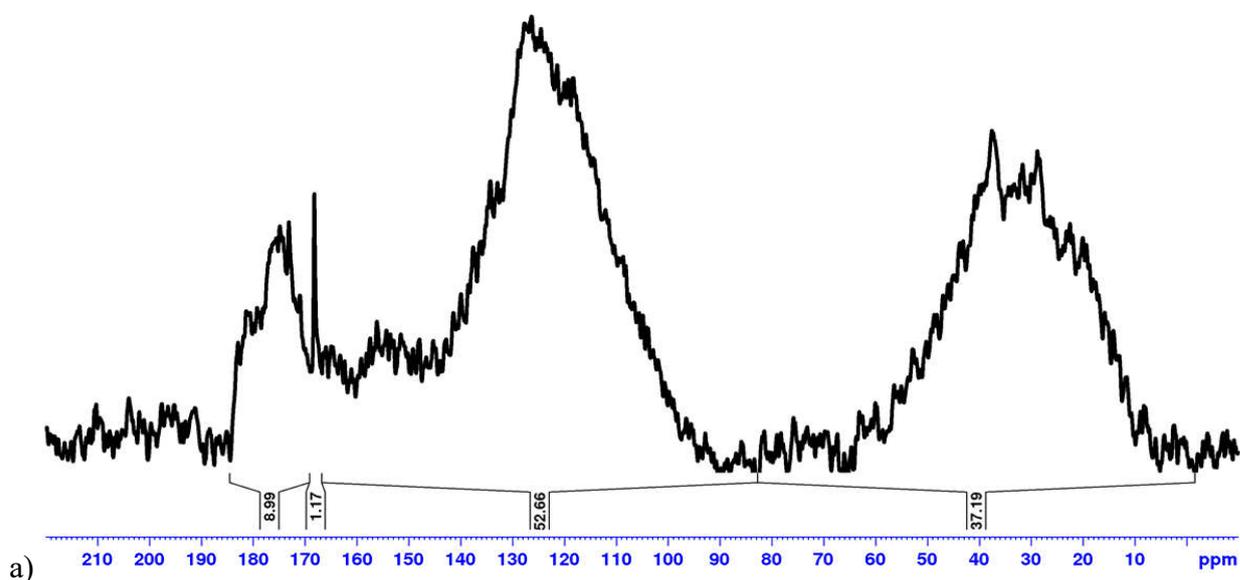


Рисунок 25. ЯМР ^{13}C спектры гуминовых кислот: а) до обработки

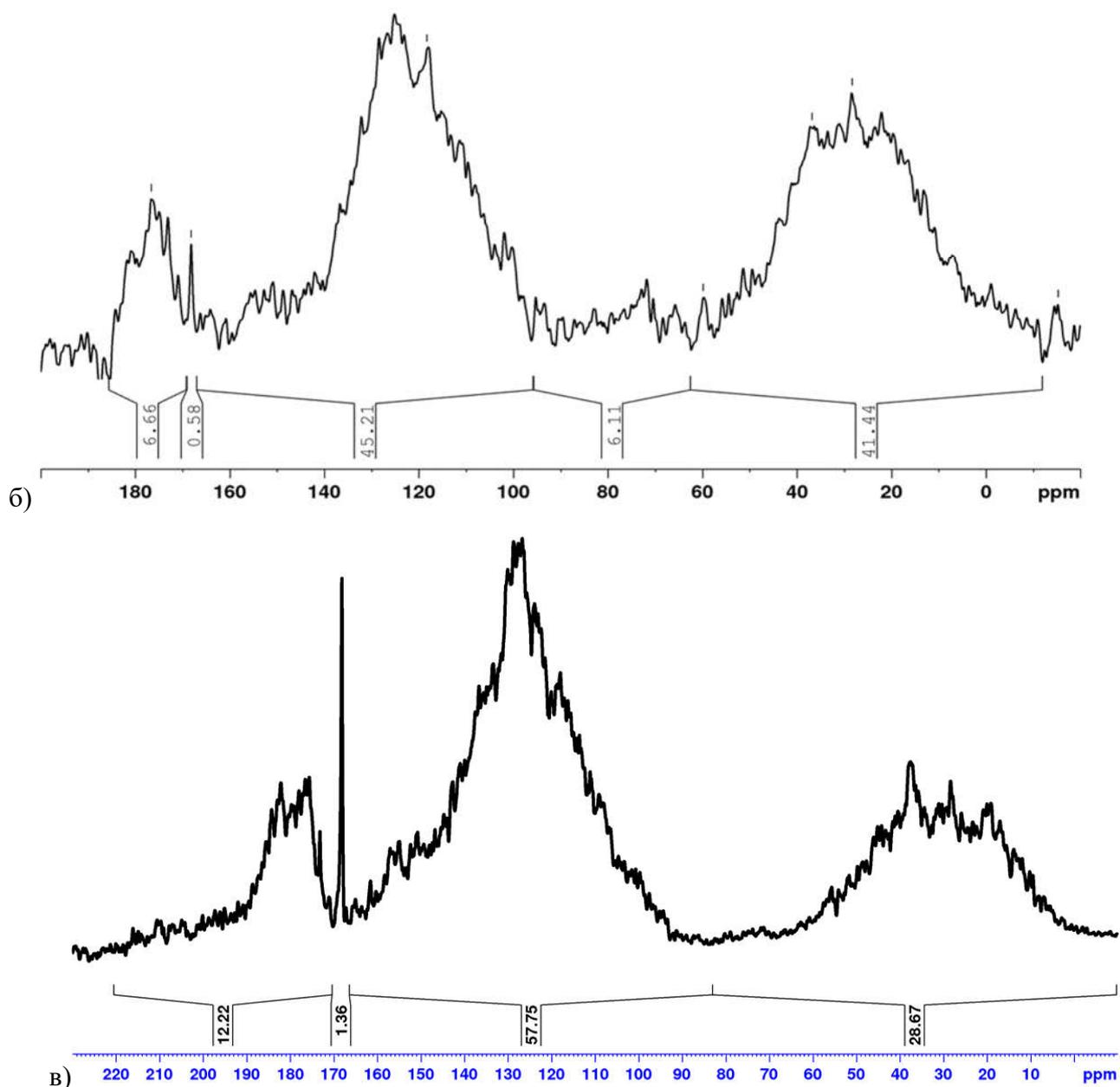


Рисунок 25 (продолжение). ЯМР ^{13}C спектры гуминовых кислот: б) после механохимической обработки с NaOH , в) после механохимической обработки с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Количественный анализ ЯМР ^{13}C спектров весьма затруднен: из-за особенностей строения, высокой полидисперсности гуминовых кислот и длительному накоплению сигнала, связанному также с низкой растворимостью (до 50 г/л в растворах щелочей) гуминовых кислот. В итоге спектры гуминовых кислот повсеместно характеризуются низким отношением сигнал/шум, что сопровождается размытием базовой линии и сложностью интегрирования площадей пиков [13]. В связи с этим, рассчитанные по ЯМР-спектрам относительные содержания фрагментов гуминовых кислот, представленные в таблице 14, носят оценочный характер.

Таблица 14. Фрагментный состав гуминовых кислот бурого угля до и после механохимической обработки по данным ЯМР ^{13}C (отн.%)

Гуминовые кислоты	Карбоксильный, 160-200 м.д.	Ароматический, 110-160 м.д.	Алифатический, 0-65 м.д.
До обработки	9	53	37
Обработка с NaOH	7	45	41
Обработка с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	12	58	29

Полученные результаты показывают, что обработка с перкарбонатом натрия вызывает **большие** изменения по сравнению с обработкой с гидроксидом натрия. В случае использования перкарбоната натрия в качестве реагента, механохимическая обработка гуминовых кислот, предварительно выделенных из бурого угля, приводит к уменьшению алифатических фрагментов гуминовых молекул и некоторому увеличению содержания карбоксильных групп.

Таким образом, были исследованы модельные фракции гуминовых кислот, выделенные из бурого угля ступенчатой экстракцией с применением растворителей с различной основностью и комплексообразующими способностями. Установлено, что молекулярные массы гуминовых кислот исследуемого бурого угля лежат в диапазоне от 0,1-60 кДа, а подобранные условия проведения хроматографического исследования позволяют получать кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот из исследуемого бурого угля для их дальнейшего сопоставления. Установлено, что фракция гуминовых кислот бурого угля, выделенная с использованием пирофосфата натрия, характеризуется пониженной зольностью, повышенным содержанием фенольных и карбоксильных групп и проявляет лучшие сорбционные свойства по отношению к ионам Cd^{2+} . Для придания гуминовым кислотам лучших сорбционных характеристик представляется целесообразным увеличение фенольных и карбоксильных групп, чего можно достичь при помощи окисления бурого угля. Приведены результаты экспериментов по проведению механохимической реакции гуминовых кислот, выделенных из бурого угля, с гидроксидом и перкарбонатом натрия. При помощи ЯМР ^{13}C спектроскопии проведена оценка изменений группового состава гуминовых кислот в результате проведенных реакций. Показано, что обработка с перкарбонатом натрия вызывает **большие** изменения по сравнению с обработкой с гидроксидом натрия. Представляется перспективной механохимическая модификация гуминовых кислот в составе бурого угля в присутствии щелочно-окислительного реагента – перкарбоната натрия.

3.2 Механохимическая модификация бурого угля

В данной главе представлены результаты исследования механизма реакций, протекающих при механохимической модификации бурого угля в присутствии перкарбоната натрия, а также изменений состава и свойств гуминовых кислот, происходящих в результате реакций. В первую очередь было исследовано воздействие механической обработки на перкарбонат натрия и бурый уголь по отдельности.

3.2.1 Исследование воздействия механической обработки на перкарбонат натрия и бурый уголь

Изменения структуры перкарбоната натрия, происходящие в результате механического воздействия в мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2 были исследованы при помощи рентгенофазового анализа и термогравиметрии.

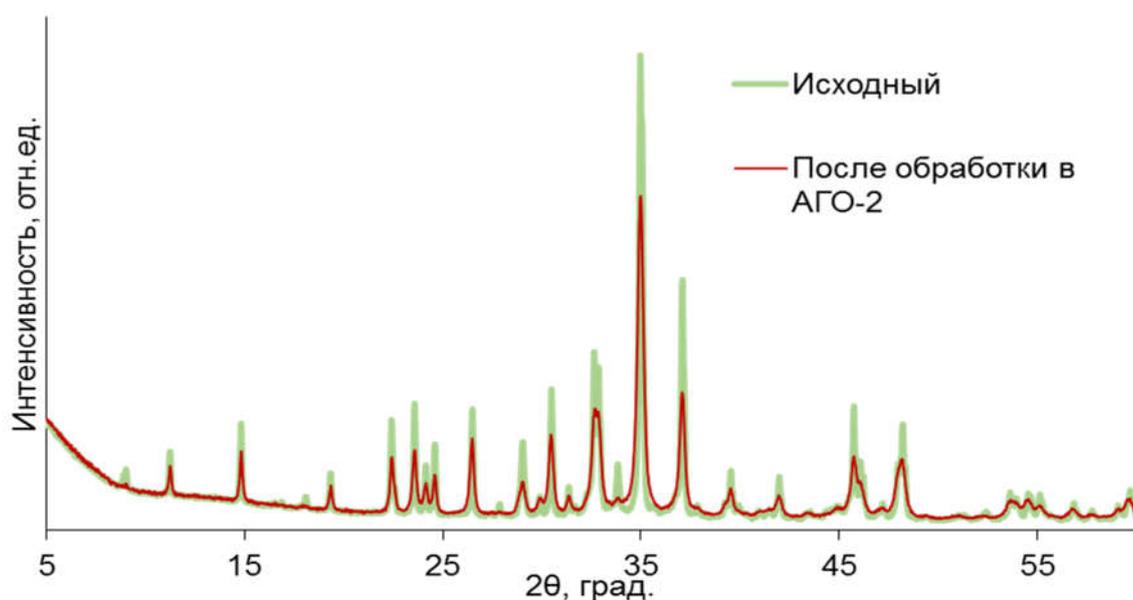


Рисунок 26. Рентгенограммы исходного и механически активированного перкарбоната натрия

По виду рентгенограмм перкарбоната натрия, представленных на рисунке 26, можно сделать вывод, что в результате механической обработки перкарбоната натрия в данных условиях не происходит образования новых кристаллических фаз. Уменьшение всех пиков, присутствующих в рентгенограмме вещества до обработки, может свидетельствовать о частичном разрушении и аморфизации вещества. Эти выводы подтверждаются результатами термогравиметрического исследования исходного и прошедшего механическую обработку твердофазных образцов перкарбоната натрия, представленного на рисунке 27.

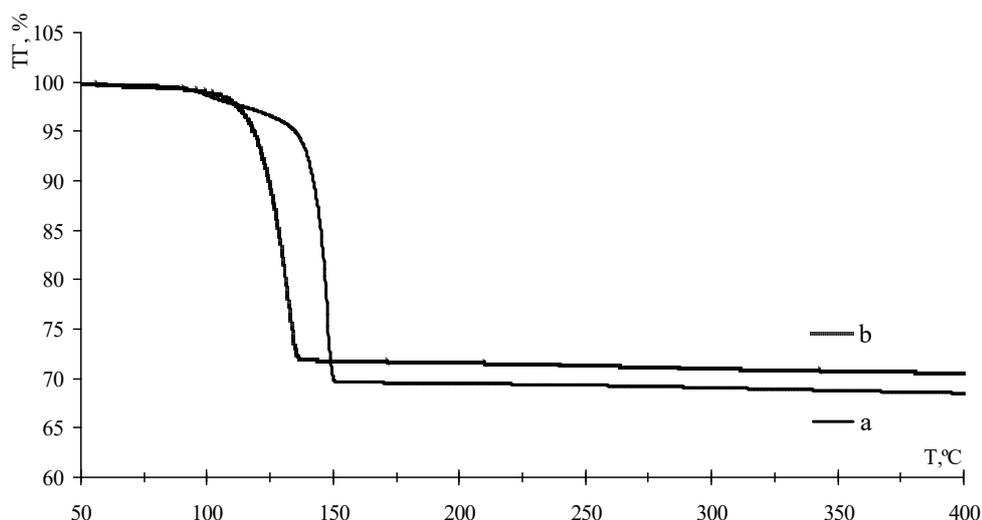
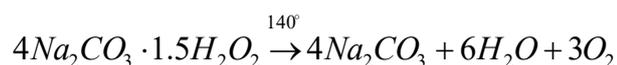


Рисунок 27. Результаты термогравиметрического анализа перкарбоната натрия до (a) и после твердофазной механической обработки (b)

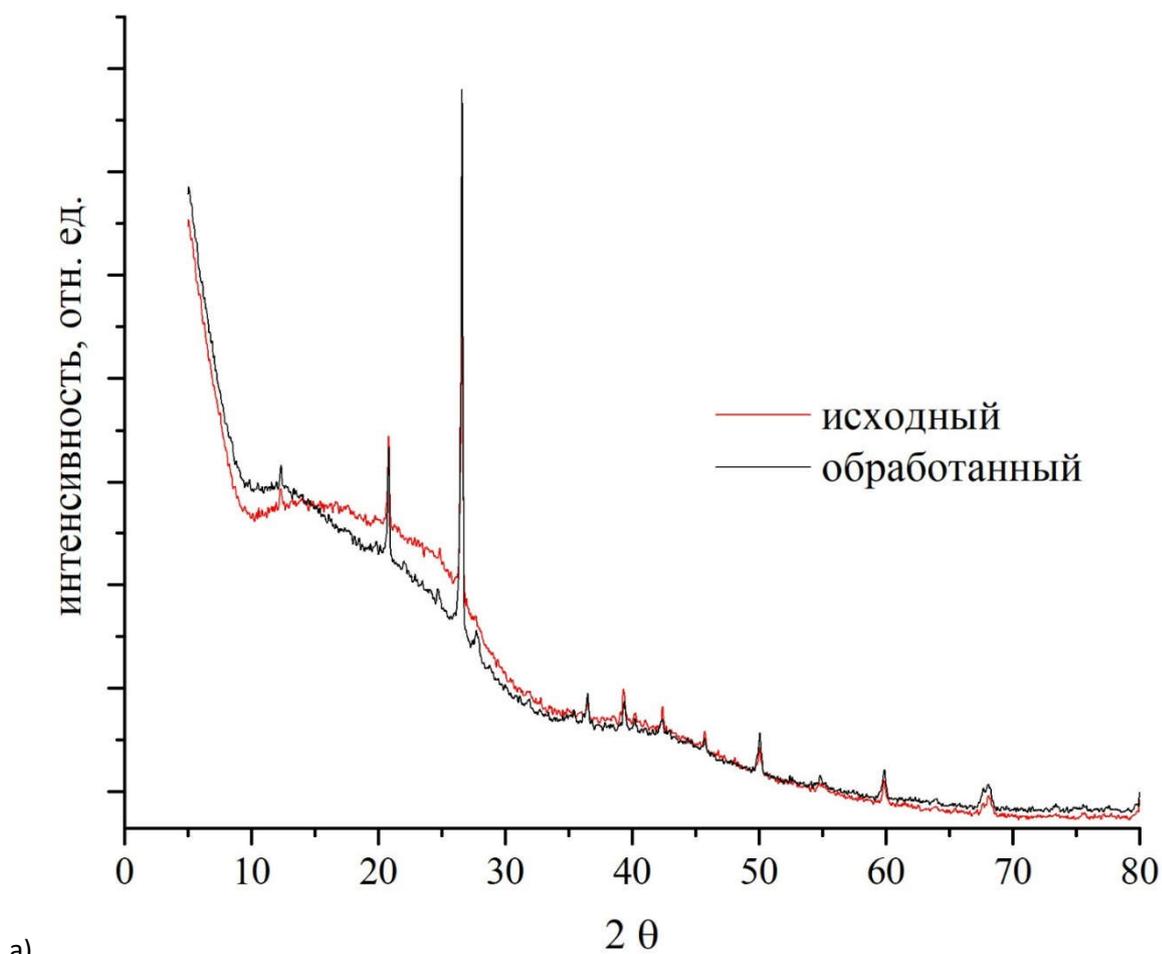
Термическое разложение перкарбоната натрия проходит согласно уравнению:



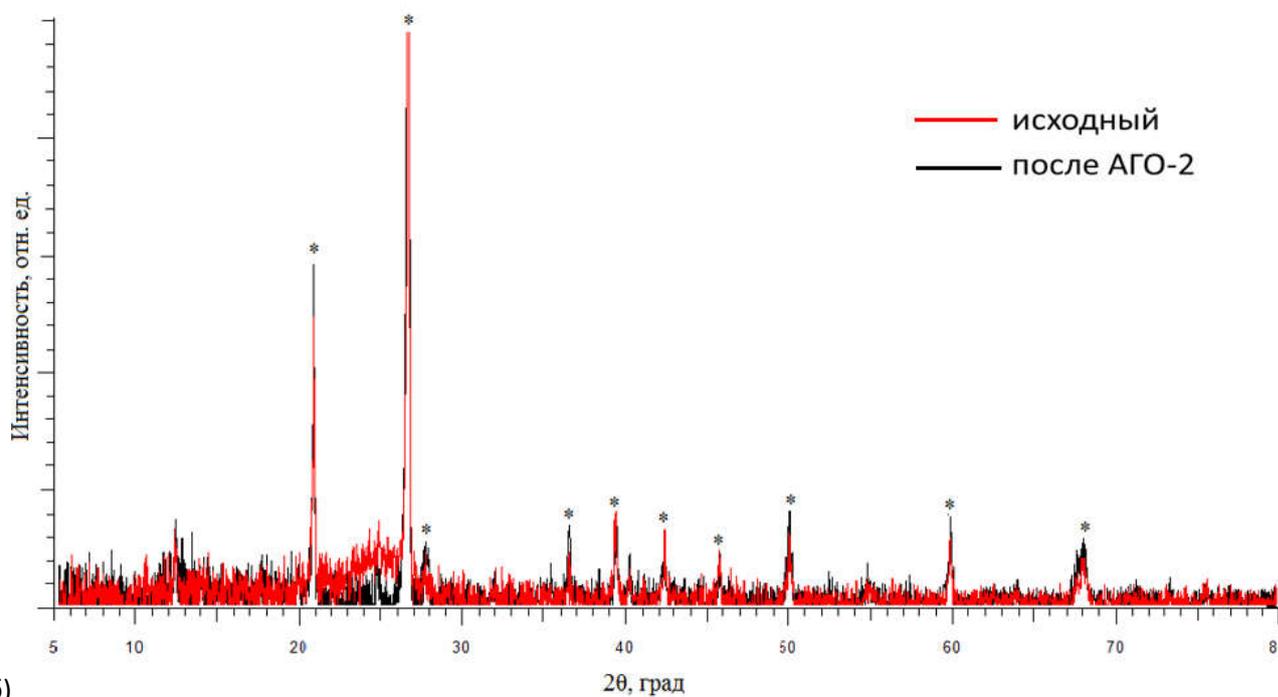
Из рисунка 27 видно, что для механически обработанного образца температура начала разложения и потеря массы ниже, чем в случае исходного соединения, что может говорить о том, что во время механической обработки происходит увеличение реакционной способности и частичное механохимическое разложение перкарбоната натрия.

На рентгенограммах углей выделяют линии графита (002), (100) и (110), проявляемые при значениях $2\theta = 24-25^\circ, 40-43^\circ, 80^\circ$. При этом первый максимум соответствует расстоянию между графитовыми плоскостями [194]. Рефлекс (002) связан с дифракцией на равноудаленных графитовых слоях. В случае высокоуглеродистых улей типа антрацита (96 %мас. углерода) дифрактограммы наиболее приближены к дифрактограммам графита и характеризуются хорошо различимыми отдельными рефлексами графита. С понижением степени углефикации, например, от антрацита к лигниту (65%мас. углерода), дифракционные картины становятся все более размытыми и рефлекс (002) сдвигается в сторону уменьшения дифракционных углов [195].

На рисунке 28 представлены рентгенограммы исходного и механохимически активированного образцов бурого угля. Хорошо разрешенные рефлексы соответствуют фазе кварца.



а)



б)

Рисунок 28. Рентгенограммы исходного и механически активированного образцов бурого угля: (а) до удаления фона, (б) – после удаления фона, знаком «*» отмечены рефлексы кварца SiO₂ (PDF № 01-070-7344)

После удаления фона при сопоставлении рентгенограмм хорошо видно, что в результате механоактивации бурого угля на рентгенограмме обработанного образца уменьшается пик 002 (в районе $2\theta = 24-25^\circ$), соответствующий графитовым слоям, происходит аморфизация бурого угля.

3.2.2 Исследование твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия

Ниже представлены результаты механохимической обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в лабораторной мельнице-активаторе планетарного типа АГО-2 в сравнении с другими реагентами.

Одним из самых просто определяемых, но эффективных и достоверных свидетельств прохождения твердофазной реакции в результате механической активации являются изменения кислотно-щелочных свойств (водородного показателя) смесей до и после обработки. В таблице 15 представлены такие изменения для реакций угля с различными реагентами.

Таблица 15. Изменение рН смеси реагентов в результате механической активации (МА)

	рН суспензии (1:10 в воде)	
	до МА	после МА
Бурый уголь без добавок	5,4	5,4
Бурый уголь + Na_2CO_3	10,5	7,0
Бурый уголь + NaOH	11,7	8,7
Бурый уголь + $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10,4	7,3

Присутствующие в исходных смесях щелочные реагенты повышают водородный показатель изготавливаемых из них водных суспензий. В результате обработки щелочные реагенты расходуются, что отражается в более низком показателе кислотности для мехактивированной смеси.

Проведение дополнительных экспериментов позволяет определить роль механической активации в прохождении реакции, вклад щелочной и окислительной компонент перкарбоната натрия в увеличение выхода гуминовых кислот, формулировать основы процесса, приводящего к увеличению содержания функциональных групп.

Механохимическая обработка бурого угля и торфа с целью увеличения экстрагируемости гуминовых кислот чаще всего заключается в проведении твердофазной реакции с щелочами, главным образом, с гидроксидом натрия. Эффект такой обработки основан на переводе протонированной формы гуминовых кислот в форму гумата натрия, обладающей более высокой растворимостью. В реакции органического вещества угля с перкарбонатом натрия, содержащим как щелочную составляющую, так и окислитель,хождение данного процесса также должно иметь место. Для проверки вклада щелочно-основного механизма были проведены параллельные эксперименты, в которых бурый уголь механохимически обрабатывался в присутствии эквивалентного количества перкарбоната и карбоната натрия. Зависимость выхода водорастворимых гуминовых кислот от влажности бурого угля в данных экспериментах,

построенная на рисунке 29, позволяет сделать некоторые выводы о различиях в механизме протекающих процессов.

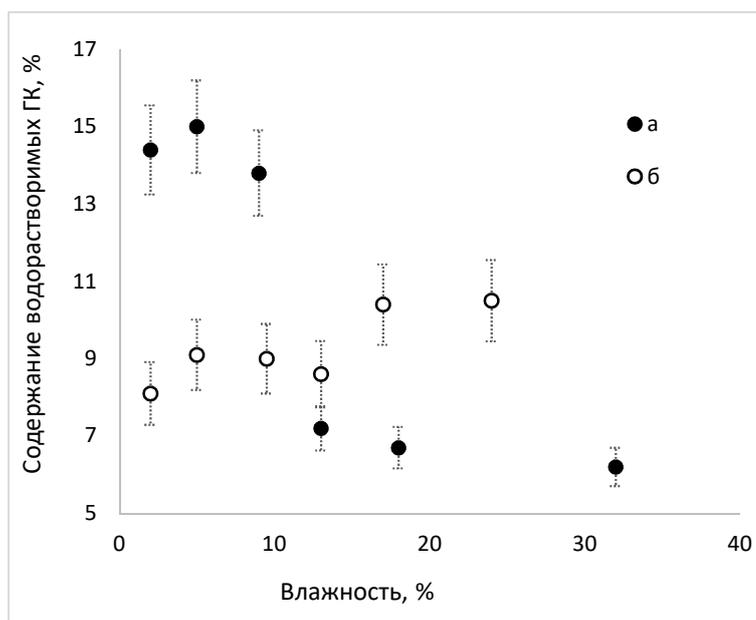


Рисунок 29. Увеличение выхода водорастворимых гуминовых кислот в результате реакции бурого угля с а) перкарбонатом натрия, б) карбонатом натрия, в зависимости от содержания воды в смеси перед механообработкой

При влажности угля в районе 13% выход водорастворимых гуминовых кислот в реакциях с перкарбонатом и карбонатом натрия приблизительно одинаков. При обработке угля с карбонатом натрия увеличение влажности приводит к увеличению выхода. При обработке с перкарбонатом натрия наблюдается противоположный эффект: увеличение влажности приводит к более низкому выходу, а при влажности ниже 13% реакция протекает наиболее эффективно и приводит к значительно более высокому выходу гуминовых кислот.

Как показано в ряде исследований, фаза воды играет важную роль в протекании твердофазных механохимических реакций [196, 197]. С увеличением влажности вещества вода меняет форму со связанной на свободную, обладающую физико-химическими свойствами воды, одним из которых является высокая диэлектрическая проницаемость. Для определения влажности угля, при которой вода меняет форму со связанной на свободную, были проведены эксперименты, в которых бурый уголь разной влажности был спрессован в таблетки, которые можно представить в виде конденсатора и измерить его ёмкость, которая пересчитывается в единицы диэлектрической проницаемости. Экспериментально исследована ёмкость конденсатора, заполненного исследуемым веществом, в зависимости от влажности образца в различных диапазонах частот. На рисунке 30 представлена зависимость относительной диэлектрической проницаемости бурого угля от влажности.

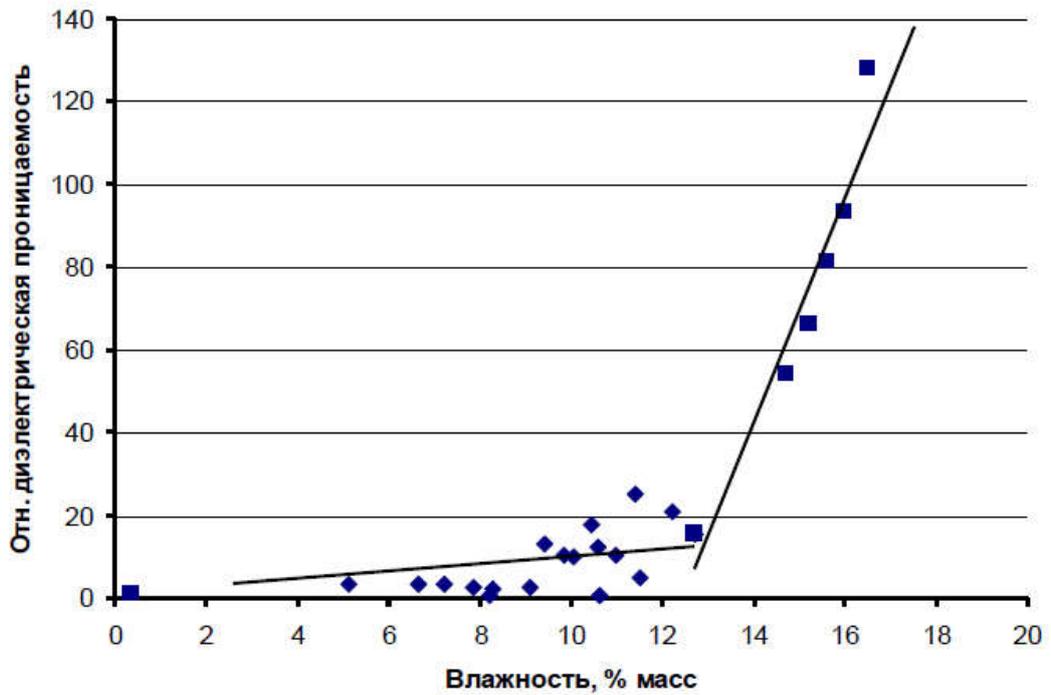


Рисунок 30. Относительная диэлектрическая проницаемость образцов бурого угля в зависимости от содержания воды. Частота электромагнитного поля 100 Гц

Диэлектрическая проницаемость образцов, вычисленная при режиме частоты электромагнитного поля 100 Гц, растет при росте влагосодержания от 0 до 13 % от 1 до 15. В районе 13 % происходит ускорение роста диэлектрической проницаемости, отражающее как изменение подвижности диполей воды в образце, так и образование агломератов молекул воды. Для исключения влияния поляризационных эффектов и геометрического строения образца проведены контрольные измерения при частоте 1 МГц. Полученная зависимость рассчитанной диэлектрической проницаемости от содержания воды представлена на рисунке 31.

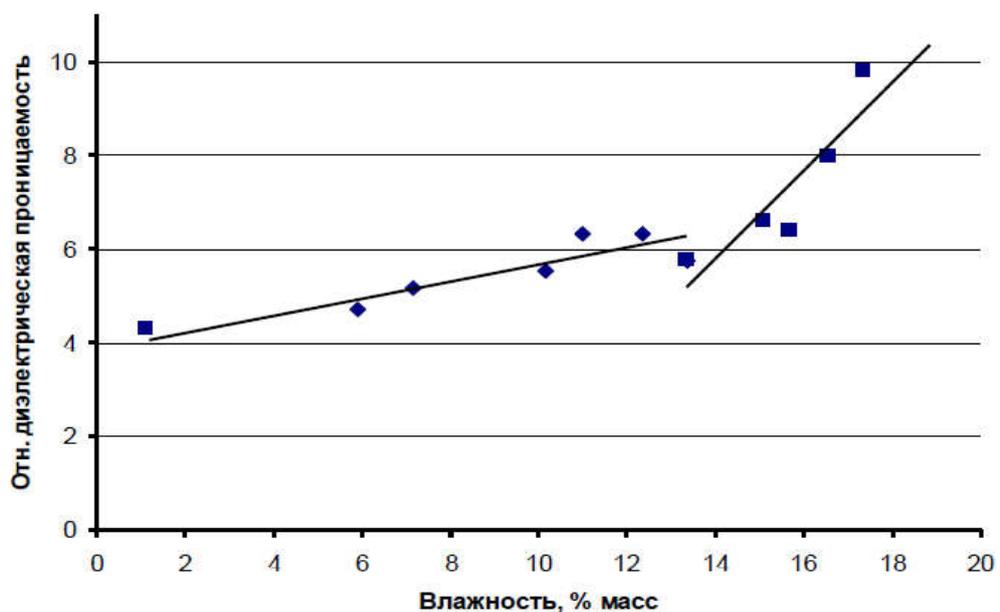


Рисунок 31. Относительная диэлектрическая проницаемость образцов бурого угля в зависимости от содержания воды. Частота электромагнитного поля 1 МГц

Значения диэлектрической проницаемости системы лежат в интервале 4-10. Полученная зависимость так же имеет точку перегиба в районе значения влажности 13%.

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что при влажности от 13% и выше в реагирующей смеси появляется фаза воды, которая способствует прохождению реакции при обработке с карбонатом натрия и, напротив, препятствует прохождению реакции с перкарбонатом натрия. Данное различие показывает, что присутствие в смеси окислителя – пероксида водорода в составе перкарбоната натрия изменяет механизм прохождения реакции и приводит к увеличению выхода водорастворимых гуминовых кислот.

Окисление органических соединений пероксидом водорода наиболее часто проходит по радикальному механизму с участием радикалов $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, активно взаимодействующих с органическими соединениями [198]. Вклад механизма радикального окисления в прохождение реакции был оценен путем экспериментов с добавлением аскорбиновой кислоты, которая является широко используемой ловушкой радикалов [199, 200]. Влияние добавки ловушки радикалов на прохождение механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия отражено в таблице 16.

Таблица 16. Результаты обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в присутствии аскорбиновой кислоты

Условия обработки	Выход водорастворимых гуминовых кислот, %
МА без добавки аскорбиновой кислоты	16 ± 1
МА с аскорбиновой кислотой	$6,3 \pm 0,5$

Видно, что в случае присутствия в реагирующей смеси ловушки радикалов в виде аскорбиновой кислоты выход гуминовых кислот уменьшается. Это свидетельствует о существенном вкладе механизма радикального окисления в прохождение реакции органического вещества угля с перкарбонатом натрия.

Таким образом, показан преимущественный вклад радикальных окислительно-восстановительных процессов в прохождение твердофазной механохимической реакции перкарбоната натрия с органическим веществом бурого угля при влажности реагирующей смеси менее 13%. В условиях большей влажности основной вклад в увеличение растворимости вносят реакции обмена, сопровождающиеся образованием солей гуминовых кислот.

Изменение структуры гуминовых кислот в результате щелочного и окислительного воздействия

В таблице 17 приведены результаты элементного анализа гуминовых кислот, выделенных из бурого угля до и после механохимической обработки с перкарбонатом натрия.

Таблица 17. Результаты элементного анализа бурого угля и гуминовых кислот бурого угля

Показатель	Образцы бурого угля		Гуминовые кислоты, выделенные из бурого угля	
	Исходного	МА с перкарбонатом	Исходного	МА с перкарбонатом
С	65,0 ± 0,1	64,3 ± 0,3	59,2 ± 0,6	60,4 ± 0,7
Н	4,4 ± 0,3	4,5 ± 0,2	4,26 ± 0,09	4,1 ± 0,1
N	0,76 ± 0,08	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,4	0,7 ± 0,4
О	25,5 ± 0,1	27,2 ± 0,4	32,0 ± 0,1	29,6 ± 0,1
Зола	11,3 ± 0,6	12,5 ± 0,5	7 ± 1	1,8 ± 0,2
Н/С	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,86 ± 0,08	0,81 ± 0,08
О/С	0,29 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,37 ± 0,02
Н/О	2,8 ± 0,4	2,6 ± 0,6	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1

Наблюдаются повышенные содержания кислорода в образцах выделенных гуминовых кислот по отношению к исходному бурому углю. Для оценки степени окисленности гуминовых кислот обычно используют значения соотношений Н/С, О/С и Н/О, которые, к сожалению, перекрываются в области доверительных интервалов. В связи с этим метод элементного анализа оказался малоинформативным для исследуемых образцов. Повышенная зольность гуминовых кислот исходного угля может свидетельствовать о том, что в они находятся в форме комплексов металлов, которые не полностью разрушаются при процедуре выделения гуминовых кислот и их очистке катионитом.

На рисунке 32 представлены ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из бурого угля до и после механохимической обработки.

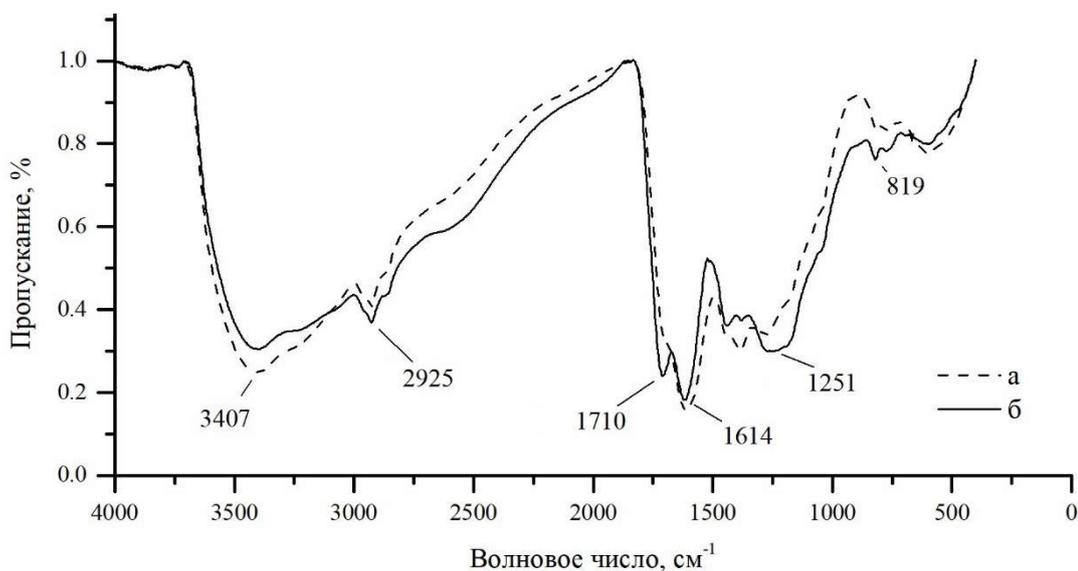


Рисунок 32. ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из бурого угля: а – исходного, б – МА с перкарбонатом натрия

Основные три характерные полосы ИК-спектров гуминовых кислот в полной мере присутствуют в исследованных образцах: 3400 см^{-1} (валентные колебания ОН, связанных водородной связью), $1710\text{-}1725\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С=О карбоксильных групп) и $1610\text{-}1615\text{ см}^{-1}$ (плоскостные колебания С=С сопряженных групп в ароматических структурах).

Для всех гуминовых кислот характерны полосы валентных колебаний алифатических CH_2 -групп - 2926 и 2853 см^{-1} , причем метиленовые цепочки ($-\text{CH}_2-$) недлинные, т.к. при n больше 4 должно быть сильное поглощение при 720 см^{-1} , но он не был обнаружен ни в одном образце гуминовых кислот. Во всех исследованных образцах обнаруживаются и концевые CH_3 группы, их полосы 2962 и 2872 см^{-1} меньшей интенсивности частично перекрываются полосами метиленовых групп.

Полоса $1610\text{-}1625\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С=С сопряженных групп в ароматических структурах, включающих кислородсодержащие группы типа хинонов, гидроксилхинонов и др., а также азотсодержащие гетероциклы, практически не зависит от происхождения, обработки, зольности ГК, она не исчезает при гидролизе. Возможно предположить, что эта полоса относится к «ядру» ГК, устойчивому к различного рода воздействиям. Поэтому данную полосу иногда используют для нормирования ИК-спектра, и установления соотношений между отдельными группировками атомов. Применение данного приема является весьма спорным, поскольку для ИК спектров (в отличие от ЯМР) высота (площадь) полосы и количество групп атомов соотносятся с разными коэффициентами. Исследованные образцы гуминовых кислот имеют слабо развитую часть спектра в области 1000-

1150 cm^{-1} , колебания в этой области обычно относят к С-О связям различного происхождения (спирты, полисахариды, простые и циклические эфиры и т.п.).

Для гуминовых кислот, выделенных из механохимически обработанного бурого угля, наблюдается увеличенная полоса в районе 1250 cm^{-1} , которая, в сочетании с полосой около 1400 cm^{-1} , относится к деформационным колебаниям ОН и валентным колебаниям С-О в фенольных группах и ароматических эфирах, соответственно [201, 202].

Образец гуминовых кислот, выделенных из обработанного угля, характеризуется выраженной полосой 1710-1725 cm^{-1} , соответствующей связи С=О преимущественно в карбоксильных группах. Данная полоса у образца, выделенного из исходного бурого угля, отдельно не обнаруживается, сливается с полосой 1610-1612 cm^{-1} и присутствует на ней в виде плеча. Это свидетельствует о том, что образцы, выделенные из исходного бурого угля, ближе к гуматам металлов, чем к гуминовым кислотам. Карбоксильные группы гуминовых кислот исходного угля частично находятся в форме устойчивых комплексов, которые не диссоциируют в водном растворе, не реагируют с гидроксидом натрия и не обмениваются на ионы H^+ на катионите. Механохимическая обработка угля с перкарбонатом натрия приводит к разрушению этих комплексов, очистке карбоксильных групп гуминовых кислот бурого угля и появлению новых групп.

Таким образом, показано, что увеличение экстрагируемости гуминовых кислот в результате твердофазной механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия достигается при участии механизма радикального окисления, в результате которого также происходит образование новых фенольных и карбоксильных групп и разрушение устойчивых комплексов с металлами [203].

3.2.2 Механохимическая обработка угля с щелочным и щелочно-окислительным реагентами в различных условиях

Для установления оптимальной добавки окисляющего реагента проводили механохимические эксперименты при фиксированной влажности бурого угля (13%) и времени обработки (2 минуты). Выходы экстрагируемых раствором гидроксида натрия и водой гуминовых кислот, по которым оценивалась эффективность обработки, представлены в таблице 18.

Таблица 18. Результаты механохимической обработки бурого угля с варьируемым количеством добавки перкарбоната натрия, время воздействия 2 минуты

Бурый уголь + добавка $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, %	Щелочерастворимые ГК, (%)	Водорастворимые ГК, (%)
0	35 ± 1	$2,8 \pm 0,1$
2	56 ± 2	$3,0 \pm 0,1$
3,5	55 ± 2	$6,3 \pm 0,2$
5	59 ± 2	$9,8 \pm 0,5$
7	59 ± 2	$8,4 \pm 0,4$
10	60 ± 2	$8,9 \pm 0,4$

Максимальная эффективность обработки в этих условиях достигается при добавке перкарбоната, равной 5%. Дальнейшее увеличение добавки перкарбоната является излишним. После этого аналогично определяли оптимальное время обработки реагирующей смеси в активаторе.

Таблица 19. Результаты механохимической обработки бурого угля с варьируемым временем воздействия

Бурый уголь + 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$, Время обработки	Выход водорастворимых гуминовых кислот, %
1 минута	$6,8 \pm 0,2$
2 минуты	$9,9 \pm 0,4$
3 минуты	$4,2 \pm 0,2$
5 минут	$2,8 \pm 0,1$

Данные, представленные в таблице 19, показывают, что максимальная эффективность при добавке перкарбоната натрия, равной 5% и исходной влажности угля, равной 13 % достигается при времени воздействия около 2 минут, Дальнейшее увеличение времени обработки снижает выход гуминовых кислот в конечном продукте и приводит к излишним потерям энергии на обработку.

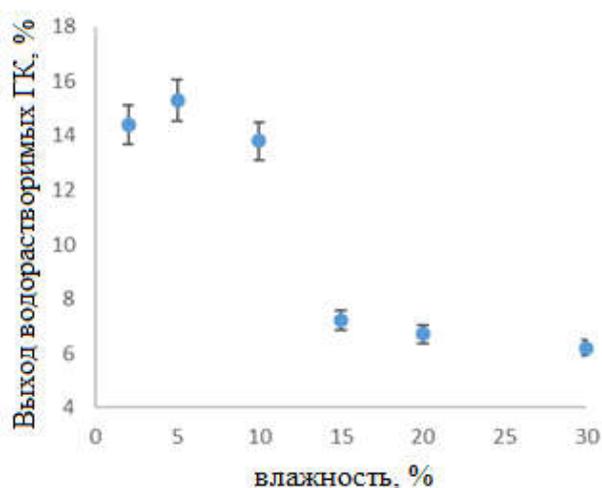


Рисунок 33. Зависимость эффективности прохождения механохимической реакции от влажности исходного угля

В эксперименте по определению оптимальной влажности обрабатываемого бурого угля было установлено, что в диапазоне от 10 до 15 % влажности находится значение, при котором происходит резкое снижение эффективности обработки бурого угля при исследуемых условиях (рисунок 33). Исходный уголь имеет влажность 13 %. Наилучшим результатом экспериментов при фиксированной влажности, полученным в первых двух пунктах (зависимость от добавки реагента и зависимость от времени) является 10% выход водорастворимых гуминовых кислот. Предварительная сушка используемого бурого угля позволяет увеличить этот показатель до 15%.

Таким образом, оптимальными условиями обработки бурого угля с перкарбонатом натрия являются: влажность исходного угля, лежащая в диапазоне от 2 до 10 %, добавка щелочно-окислительного реагента, равная 5%, время обработки, равное 2 минутам. При обработке в данных условиях удаётся достичь максимальной эффективности прохождения реакции при минимальных затратах реагентов и подведенной механической энергии.

3.2.3 Результаты механохимической модификации структуры гуминовых кислот в буром угле в оптимальных условиях

Были проведены эксперименты по проведению механохимической реакции бурого угля с перкарбонатом натрия в выявленных в предыдущей главе оптимальных условиях обработки.

Для проверки отсутствия разрушений гуминовых кислот в результате обработки были получены кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот в исходном и обработанном буром угле, представленные на рисунке 34.

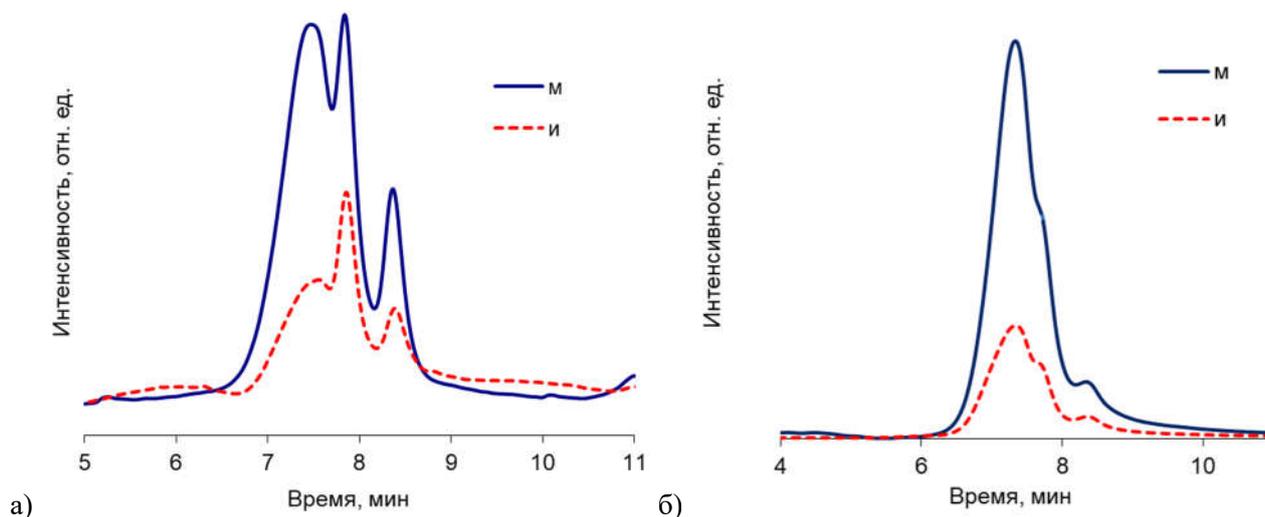


Рисунок 34. Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот образцов бурого угля: *м* – после механохимической обработки с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, *и* - исходного угля. а) рефрактометр, б) УФ-детектор

Кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот образцов схожи и отличаются интенсивностями трёх максимумов, соответствующих молекулярным массам в 22,6; 9,7 и 3,6 кДа. Это даёт подтверждение того, что механохимическая обработка в выбранных

условиях не приводит к разрушению макромолекул гуминовых кислот, увеличивая растворимость более крупных молекул.

Увеличение степени извлечения подтверждено химическим анализом. В результате механохимической обработки бурого угля повышается выход как экстрагируемых щелочными растворами, так и водорастворимых гуминовых веществ (таблица 20).

Таблица 20. Содержание гуминовых кислот в буром угле до и после механохимической обработки с различными реагентами

Образец	Содержание растворимых в щелочи гуминовых веществ, % от массы угля	Содержание водорастворимых гуминовых веществ, % от массы угля
Исходный уголь	23,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2
Обработка с NaOH	55 ± 4	13 ± 1
Обработка Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	70 ± 3	15 ± 0,5

Использование в качестве реагента гидроксида натрия увеличивает выход гуминовых веществ за счёт превращения гуминовых кислот в более растворимую форму – гумат натрия [11, 12]. В случае использования перкарбоната натрия Na₂CO₃·1,5H₂O₂ наблюдается повышенное увеличение растворимости гуминовых кислот бурого угля. Вероятно, оно достигается за счет дополнительного окисления полифенольных фрагментов органического вещества угля пероксидом водорода из состава перкарбоната натрия.

Оценка содержания групп кислотного и щелочного характера

Для определения способных к ионному обмену функциональных групп проводили кондуктометрическое титрование сорбентов с использованием иономера «АНИОН 410». Полученные результаты представлены на рисунках 35-36.

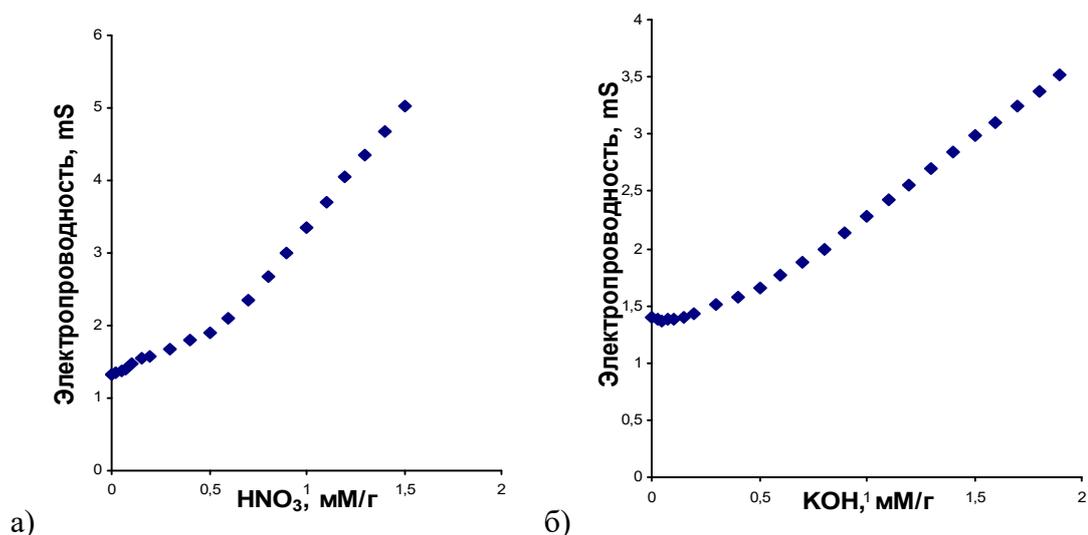


Рисунок 35. Кондуктометрическое титрование бурого угля, обработанного с гидроксидом натрия

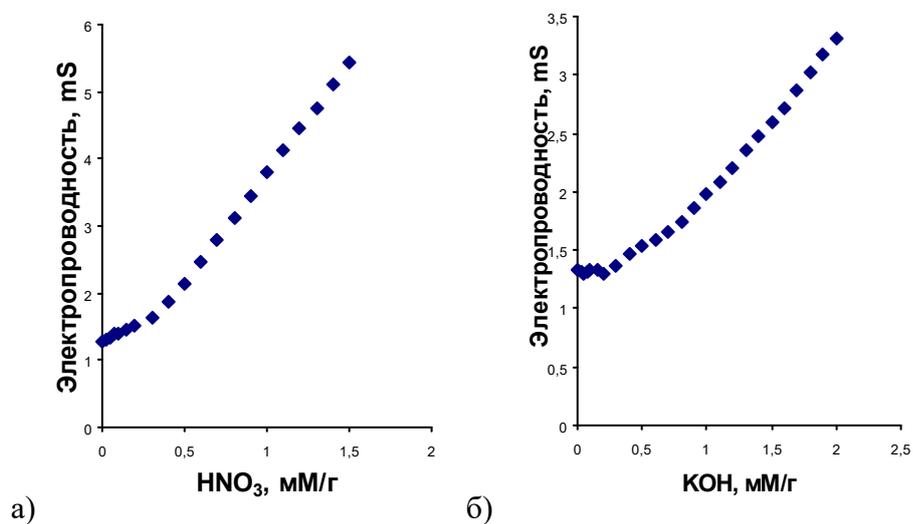


Рисунок 36. Кондуктометрическое титрование бурого угля, обработанного с перкарбонатом натрия.

Результаты кондуктометрического титрования функциональных групп представлены в таблице 21.

Таблица 21. Обще содержание групп кислотного и щелочного характера согласно результатам кондуктометрического титрования

Образец	Количество групп, титруемых HNO ₃ , ммоль/г	Количество групп, титруемых KOH, ммоль/г
Уголь, обработанный с NaOH	11,6 ± 0,6	12,5 ± 0,6
Уголь, обработанный с Na ₂ CO ₃ ·1,5H ₂ O ₂	7,5 ± 0,4	16,5 ± 0,8

Приведенные данные отражают высокое содержание функциональных групп в исследуемых образцах бурого угля. Видно, что в составе бурого угля, механохимически обработанного с перкарбонатом натрия, преобладают группы, титруемые щелочью, т.е. кислые группы. У бурого угля, механохимически активированного в присутствии гидроксида натрия группы сбалансированы. Разное отношение кислых и щелочных групп также отражено на кривых буферности исследуемых образцов бурого угля, представленных ниже, и согласуется с ними.

Определение содержания функциональных групп в образцах бурого угля до и после окислительной механохимической обработки было проведено при помощи обратного потенциометрического титрования. На рисунке 37 представлены кривые титрования, по которым были рассчитаны содержания функциональных групп кислотного характера, представленные в таблице 22

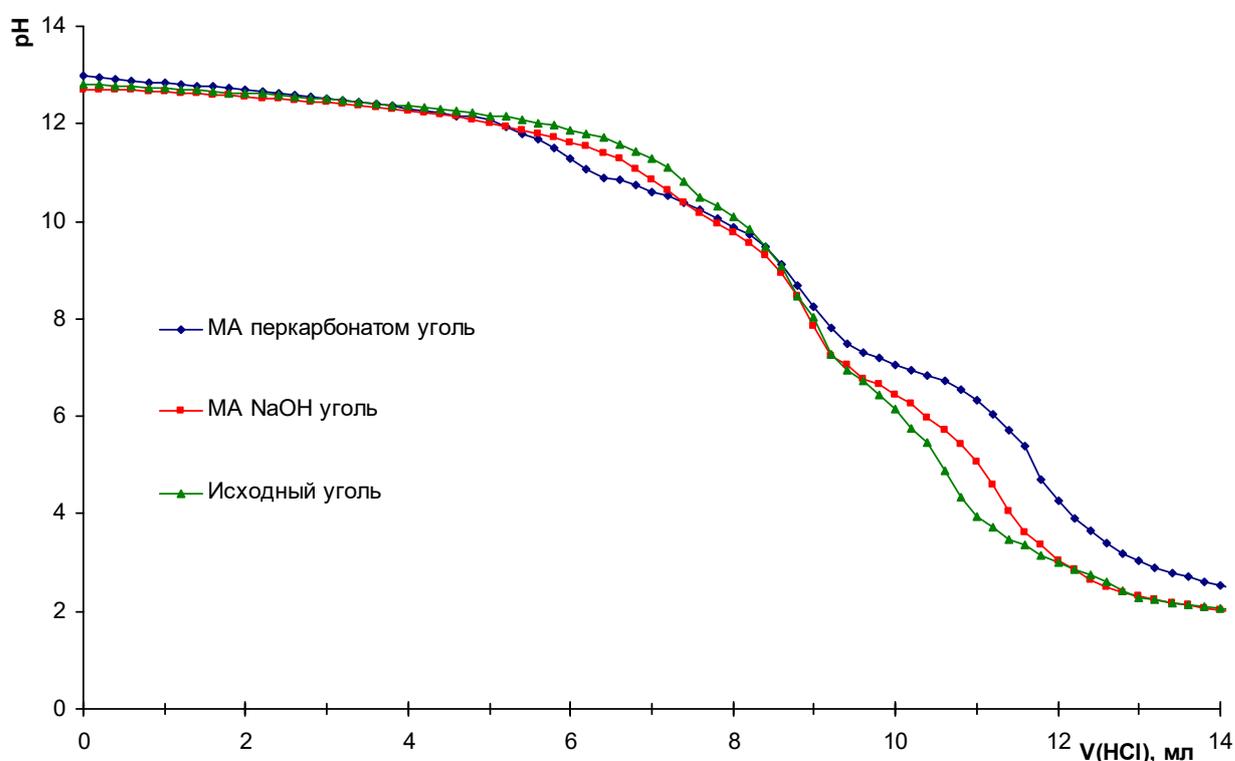


Рисунок 37. Кривые потенциометрического титрования препаратов углей

По точкам эквивалентности рассчитали содержание функциональных групп, представленное в таблице 22.

Таблица 22. Содержание функциональных групп в буром угле до и после механохимической обработки с различными реагентами

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г		
	Ar-OH	Ar-COOH	Alk-COOH
Исходный уголь	$5,8 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$
Уголь, обработанный с NaOH	$6,6 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$
Уголь, обработанный с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	$9,0 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,4$

Так, процесс механохимического перевода гуминовых кислот бурого угля в форму гумата натрия, который происходит при обработке гуминсодержащего сырья с гидроксидом натрия, не сопровождается образованием новых функциональных групп [204]. В то же время обработка угля с перкарбонатом натрия увеличивает содержание фенольных и карбоксильных функциональных групп. Бурый уголь, прошедший механохимическую обработку с перкарбонатом натрия, содержит на 55% больше фенольных (Ar-OH) и на 103% больше карбоксильных (сумма Ar-COOH и Alk-COOH) групп по сравнению с исходным углем. Повышенное содержание функциональных групп обеспечивает бурому углю хорошую сорбционную ёмкость по отношению к ионам тяжёлых металлов.

Буферные характеристики сорбента не только отражают, каким образом введение сорбента изменяет pH среды, а также могут характеризовать общую картину соотношения кислотно-основных групп в составе исследуемых гуминовых кислот. Для определения буферных характеристик был изучен отклик раствора с предварительно установленным pH (далее «pH_{нач}») на введение навески сорбента в количестве 1г/л. Полученная зависимость pH_{нач}-pH_{кон} приведена на рисунке 38.

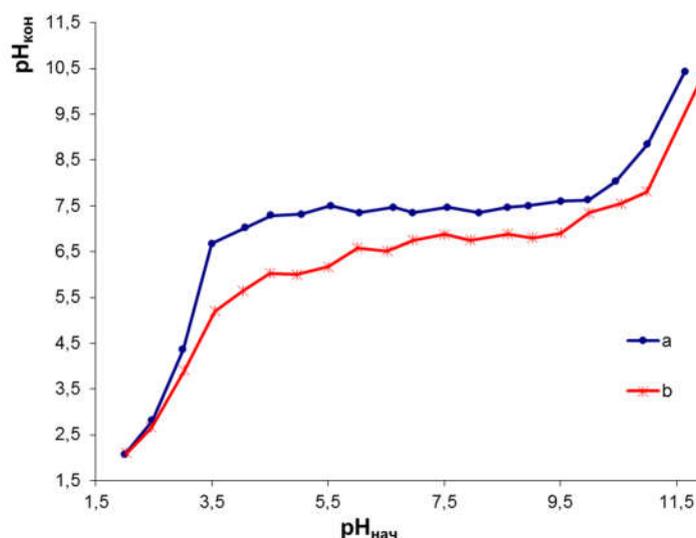


Рисунок 38. Буферные характеристики бурого угля: *a* - после механохимической обработки с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, *b* – исходного

На кривых зависимости равновесных значений $\text{pH}_{\text{кон}}$ от $\text{pH}_{\text{нач}}$ присутствует плато, отражающее буферную ёмкость образца (на это указывает ширина плато) и кислотно-щелочную природу доминирующих групп. Широкое плато при $\text{pH}_{\text{нач}}$ от 3,5 до 9,5 для обоих образцов свидетельствует о наличии набора кислотно-основных групп с различными pK_a в их составе, что согласуется с данными потенциометрического титрования. Более высокое содержание карбоксильных групп в сорбенте, полученном механохимическим окислением бурого угля, проявляется в достижении плато при меньших значениях $\text{pH}_{\text{нач}}$ по сравнению с исходным бурым углем. Повышенное содержание фенольных групп с более высокими значениями pK_a в окисленном сорбенте приводит к тому, что равновесные значения $\text{pH}_{\text{кон}}$ для плато оказываются выше, чем для исходного угля.

Таким образом, механохимическая обработка бурого угля с щелочным реагентом приводит к увеличению выхода гуминовых кислот за счет перевода в форму гумата натрия, при этом не происходит увеличения содержания функциональных групп. Механохимическая обработка в присутствии перкарбоната натрия приводит к увеличению содержания гуминовых кислот, в том числе за счет окисления бурого угля и сопровождается увеличением содержания фенольных и карбоксильных групп гуминовых кислот.

3.2.4 Масштабирование

Во всех вышеописанных экспериментах в качестве механохимического реактора выступала лабораторная мельница-активатор планетарного типа АГО-2. Данный вид оборудования является идеальным для проведения лабораторных экспериментов, происходящие внутри барабанов процессы и тип воздействия подвергались тщательному изучению и не раз моделировались. Результаты активации в данной мельнице хорошо воспроизводятся. Однако

активация в АГО-2 ограничивается десятками грамм образца за одну загрузку. Для постановки технологии механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле с целью получения сорбентов тяжелых металлов в реализуемых объемах, необходимо проведение масштабирования исследуемых процессов с использованием проточного механохимического оборудования со схожим типом механического воздействия.

Был проведен обзор текущего рынка полупромышленных механических активаторов. В сегменте полупромышленного механохимического оборудования (производительность около 50 кг/час) присутствуют центробежно-эллиптические мельницы (ЗАО «Новиц», Новосибирск), струйные мельницы (ООО «Новые технологии», Санкт-Петербург), пальцевые мельницы – дезинтеграторы (ООО «Продсельмаш», Новосибирск; «Desintegrator Tootmise», Эстония). Следует отметить, что для осуществления механохимической реакции подходят только центробежно-эллиптические мельницы (необходимым условием является одновременное механическое воздействие мелющего тела на смесь реагентов, а не на частицы реагентов в отдельности).

Масштабирование технологии проводили на проточном центробежно-эллиптическом активаторе К-7 (ООО «Новиц», Новосибирск, Россия) производительностью 10 кг/час при варьировании частот вращения двигателя от 420 до 1400 об/мин. Испытания проводили с использованием бурого угля Итатского месторождения и перкарбоната натрия. Результаты приведены в таблице 23. В качестве показателя эффективности обработки исследовался выход водорастворимых гуминовых кислот. Расход реагента – перкарбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ оценивался по рН суспензии продукта в дистиллированной воде.

Таблица 23. Результаты обработки бурого угля с перкарбонатом натрия в проточном центробежно-эллиптическом активаторе К-7

Частота вращения двигателя, об/мин	Выход водорастворимых гуминовых кислот, %	рН
Бурый уголь исходный	< 1%	10
420	< 1%	9,5
560	$3,2 \pm 0,1$	8,5
840	$3,6 \pm 0,1$	6,6
1120	$5,8 \pm 0,2$	6,3
1400	$6,8 \pm 0,2$	6,5

По значениям рН, представленным в таблице 23, можно сделать вывод, что при частоте до 560 об/мин не происходит механохимической реакции между бурым углем и перкарбонатом, поскольку он не расходуется, остается в конечной смеси и повышает значение водородного показателя. Поскольку водородные показатели суспензии продукта обработки для образцов, полученных в интервале от 840 до 1400 об/мин, не являются завышенными, можно сказать, что перкарбонат расходовался и образцы, полученные при данных частотах, являются продуктами механохимической реакции между органическим веществом угля и перкарбонатом натрия. При масштабировании поставленной на лабораторном оборудовании технологии окислительной обработки бурого угля удалось достичь увеличения экстрагируемости водорастворимых гуминовых кислот с 1 до 7 %. Технология, поставленная на лабораторном оборудовании, позволяла достичь повышения данного показателя до 14 %. Такое соотношение эффективности обработки бурого угля на лабораторном и полупромышленном оборудовании свидетельствует о положительном результате масштабирования.

Проведена наработка опытной партии (100 кг) с использованием на стадии механической активации промышленной мельницы-активатора с производительностью 50 кг/час. Бурый уголь из наработанной партии прошел испытания по применению для восстановления почв и регуляторов роста растений [205]. Ведутся эксперименты по оценке эффективности продукта для очистки пластовых вод метанугольных скважин ООО «Газпром добыча Кузнецк» (приложение 3).

3.3 Получение сорбентов-частиц. Нанесение гуминовых кислот на различные материалы

После постановки методики механохимической модификации гуминовых кислот бурого угля, мы перешли ко второму этапу – созданию эффективных сорбентов-частиц, содержащих гуминовую оболочку и ядро, предназначенное задавать частице необходимые эксплуатационные характеристики, будь то дополнительная гидрофобность, упрощение утилизации отработанного сорбента или флотационные способности. В следующей главе представлены результаты изучения свойств материалов, подобранных для данной цели, а также экспериментов по нанесению на них гуминовых кислот.

3.3.1 Химический состав материалов «ядра»

Для экспериментов по нанесению гуминовых кислот был подобран ряд материалов неорганической и органической природы. К неорганическим относятся активированный уголь, наноуглеродный модифицированный сорбент, гранулы и порошок силикагеля. Органические носители были представлены спектром лигноцеллюлозных материалов различного химического состава и морфологии, включая изолированные лигнин и целлюлозу, частично делигнифицированную солому пшеницы, биомассу затопленной древесины (топляк) и рисовую шелуху.

Материалы, используемые в работе в качестве «ядра» для нанесения гуминовых кислот, предварительно исследовали с точки зрения химического состава.

Влажность неорганических материалов представлена в таблице 24. Значения влажности учитывали для пересчета значений сорбции относительно сухой массы сорбента.

Таблица 24. Влажность неорганических материалов для ядра сорбентов-частиц

	Влажность
Активированный уголь	$3,5 \pm 0,2$
Наноуглеродный модифицированный сорбент	$2,3 \pm 0,1$
Силикагель гранулы	$5,0 \pm 0,2$
Силикагель порошок	$4,4 \pm 0,2$

Для материалов растительного происхождения определили химический состав, представленный в таблице 25. Определение химического состава проводили последовательной экстракцией, выходы экстрактов определяли по потере массы. Изначально линейку растительных материалов для нанесения гуминовых кислот подбирали таким образом, чтобы охватить большое разнообразие содержания основных составляющих: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз.

Таблица 25. Состав исследуемых лигноцеллюлозных материалов

	зольность, %	экстракт-е вещества, %	целлюлоза, %	гемицеллюлозы, %	лигнин, %
микrokристаллическая целлюлоза	< 0,05	0,10 ± 0,01	92,0 ± 0,9	2,1 ± 0,1	< 0,05
частично делигнифицированная солома пшеницы	2,1 ± 0,1	0,20 ± 0,01	89,0 ± 0,9	1,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1
сосна - топляк	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	74,0 ± 1,0	18,4 ± 0,5	11,9 ± 0,7
рисовая шелуха	17,1 ± 0,3	8,6 ± 0,2	44,0 ± 2,0	23,2 ± 0,7	21,0 ± 2,0
гидролизный лигнин	6,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	0,20 ± 0,01	3,0 ± 0,1	80,0 ± 0,9

Содержание лигнина максимально для гидролизного лигнина, минимально для α -целлюлозы и делигнифицированной соломы пшеницы (что является её основным отличием от топляка, по остальным компонентам имеющим с ней схожий состав). Содержание целлюлозы минимально для гидролизного лигнина и максимально для микrokристаллической целлюлозы, делигнифицированной соломы пшеницы и чуть меньше для биомассы топляка. Поскольку целлюлоза служит «строительным каркасом» растительного сырья, для материалов, в которых изначальная структура не разрушена, можно прогнозировать сетчатую структуру и большое количество пор. Для подтверждения этого предположения проводилось изучение морфологии исследуемых материалов.

3.3.2 Изучение морфологии материалов «ядра»

Текстурные характеристики материалов, используемых в работе в качестве «ядра» для нанесения гуминовых кислот, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии представлены на рисунках 39-41.

Неорганические материалы схожи по морфологии и отличаются только размером частиц и их способностью образовывать агломераты. К ним относятся силикагели, нанокремниевый модифицированный сорбент и активированный уголь. Наименьшим размером частиц характеризуется нанокремниевый модифицированный сорбент (рисунок 39, (a)), наибольшим – порошок силикагеля. Развитая поверхность, присущая мелкодисперсным порошкам, даёт право предположить высокие сорбционные характеристики по отношению к гуминовым кислотам.

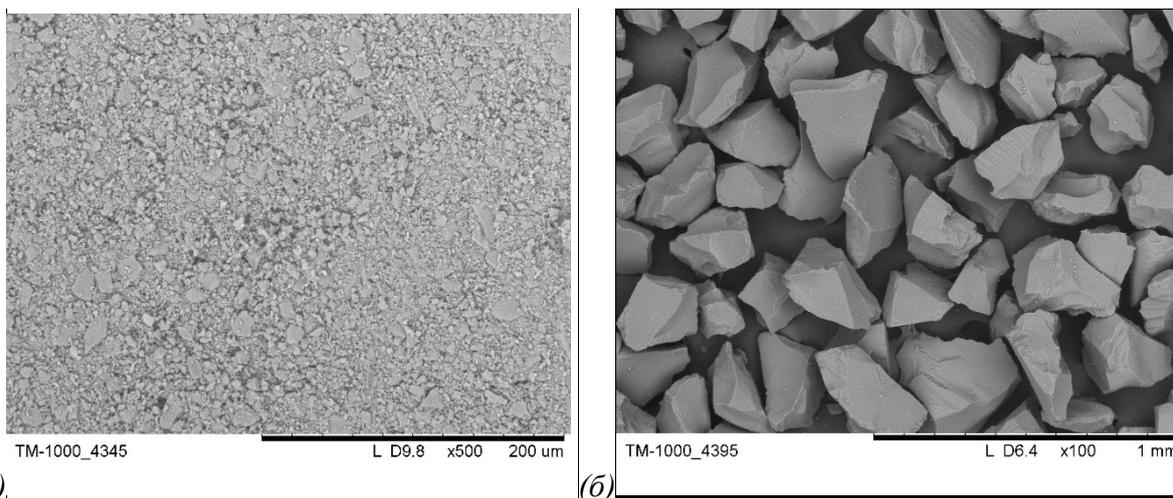


Рисунок 39. Микрофотографии (а) – наномодифицированный сорбент, увеличение 500х, (б) – порошок силикагеля, увеличение 100х

На микрофотографиях порошка силикагеля (рисунок 39, (б)) отчётливо видно, что материал представлен частицами с узким распределением по размеру, что особенно важно при планировании технологических аспектов работы. При большом увеличении видны сколы на поверхности, образованные при измельчении крупных частиц до заданного размера. По чёткости и рельефности срезов можно предположить, что материал является достаточно прочным. Поры не видны, что не даёт заранее прогнозировать высокие сорбционные свойства материала.

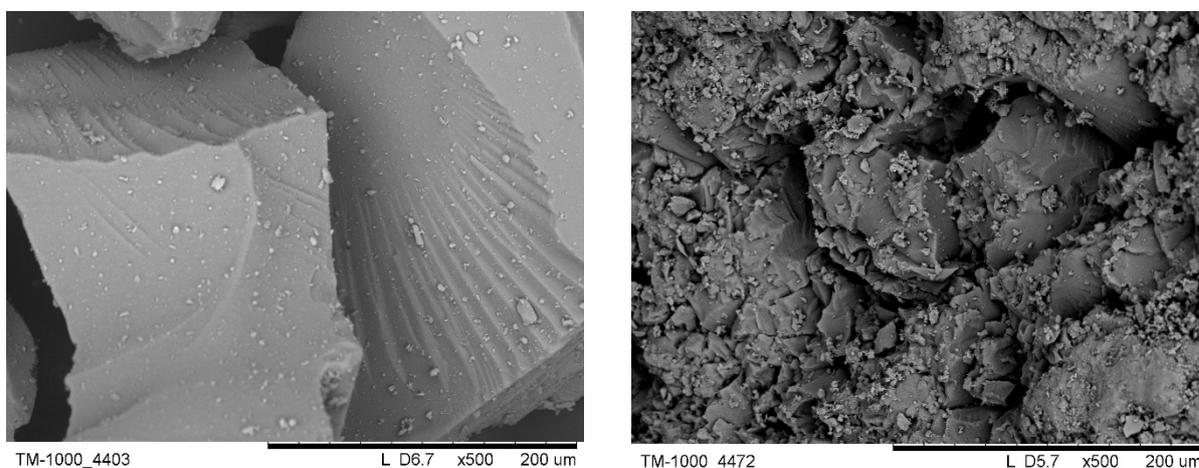


Рисунок 40. Микрофотография силикагеля, 500 кратное увеличение: (а) - порошок, (б) - поверхность гранулы

Гранулы силикагеля имеют большое количество различных неоднородностей и дефектов на поверхности: На рисунке 40, (б) приведено детальное изображение неоднородности на поверхности гранулы, в которой находится множество более мелких частиц, острые сколы и выколотые углубления.

Морфологический анализ материалов растительного происхождения показал их сложную многоуровневую организацию, исключение составили изолированные лигнин и микрокристаллическая целлюлоза (рисунок 41).

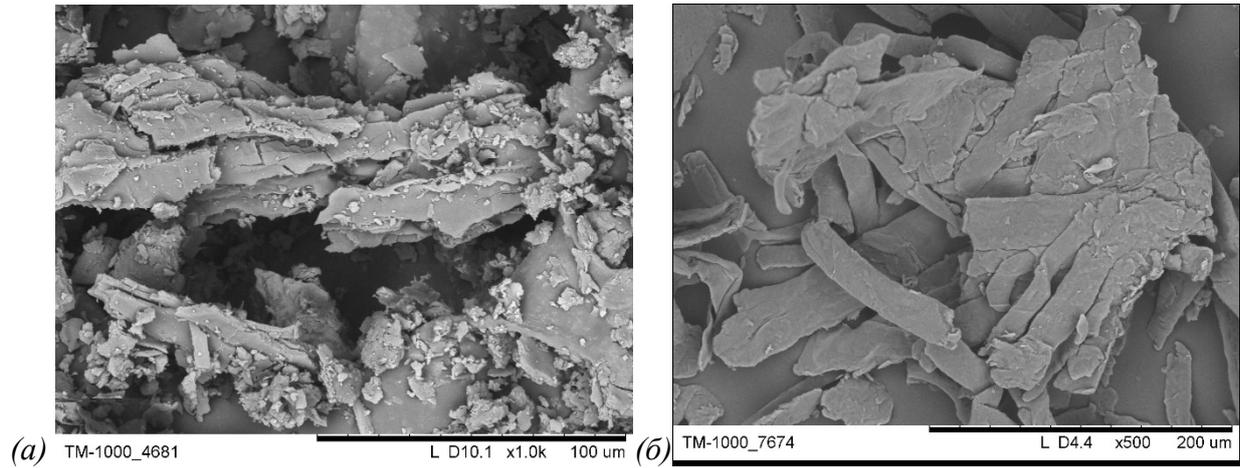


Рисунок 41. Микрофотографии (а) – лигнин, (б) – целлюлоза

Из микрофотографий порошкообразного лигнина (рисунок 41 (а)) видно, что материал представляет собой агрегаты, образованные из более мелких частиц. В целом лигнин представляет собой мелкодисперсный порошок и его микрофотографии схожи с опубликованными ранее [206]. Морфология целлюлозы (рисунок 41 (б)) представляет собой волокнистые фрагменты, сложенные из фибрилл с длиной до 500 мкм и шириной 10-20 мкм.

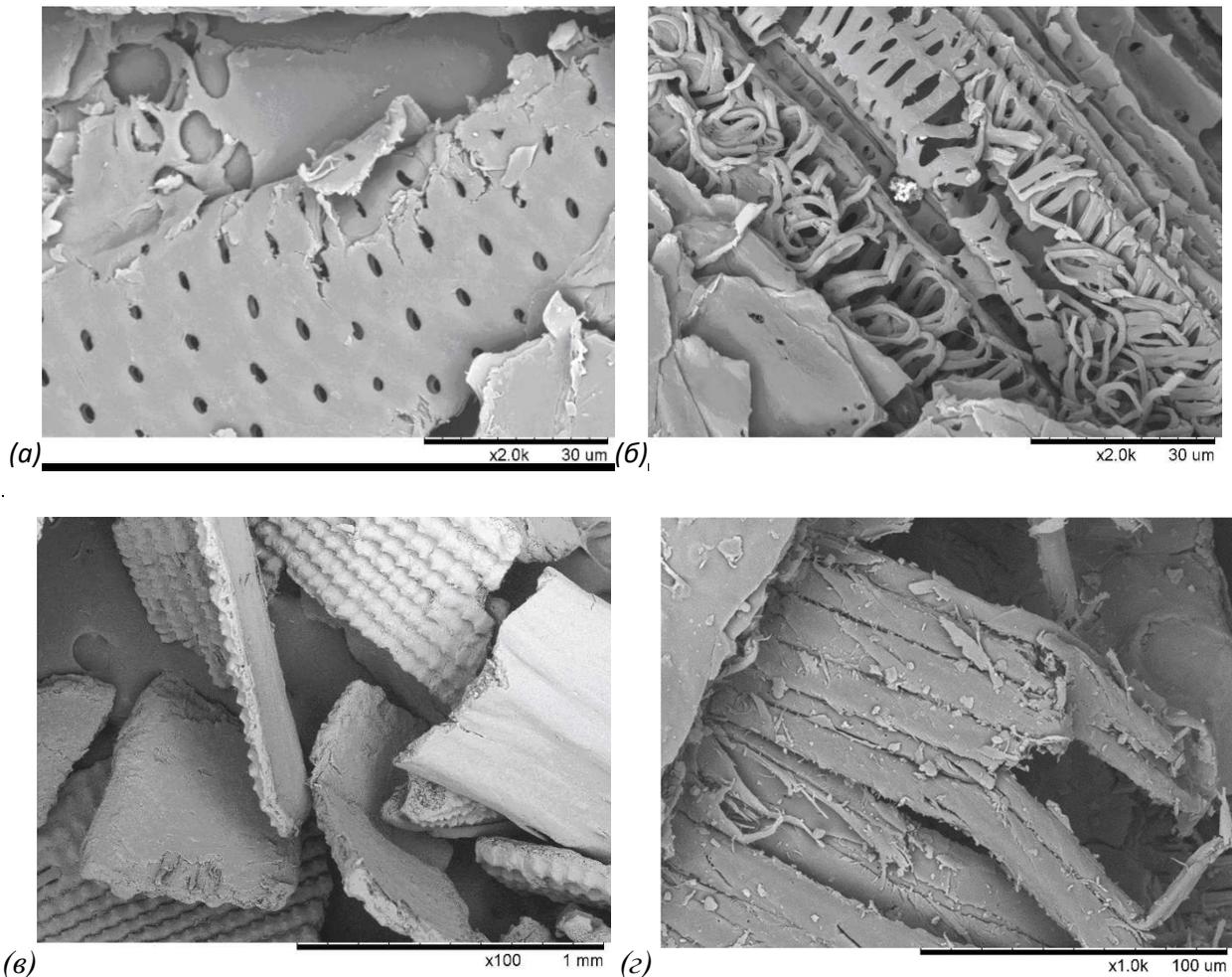


Рисунок 42. Микрофотографии а – лигноцеллюлоза после водной экстракции (топлек), б – делигнифицированная солома пшеницы, в, г – рисовая шелуха

Морфология делигнифицированной соломы пшеницы (рисунок 42, (б)) включает волокна, схожие по виду с волокнами исходной соломы пшеницы, участки сетчатой структуры с большим количеством пор, волокна неплотно уложены параллельно друг другу таким образом, что частицы имеют большое количество крупных пустот. Морфология лигноцеллюлозы после водной экстракции (рисунок 42, (а)) сходна с морфологией делигнифицированной соломы пшеницы, но обладает большей пористостью. Оба образца характеризуются наличием ярко выраженных пор (3-6 мкм). Это объясняется экстракцией части растворимых веществ и освобождением жесткого сетчатого каркаса, потенциально перспективного для связывания гуминовых веществ за счет физической сорбции.

Морфология рисовой шелухи является интересной с точки зрения комплексности строения. Внешняя сторона частиц покрыта целлюлозно-кремнезёмной мембраной, внутренняя сторона – лигноцеллюлозная, с гладкой поверхностью (рисунок 42 (в)). На сломе частицы видны волокна (рисунок 42, (г)), подобные волокнам рассмотренной ранее целлюлозы.

Рисовая шелуха является уникальным материалом благодаря крайне высокому для растительного сырья содержанию диоксида кремния, который находится на поверхности материала в аморфной форме. Он образует целлюлозно-кремнезёмную мембрану, концентрируясь у внешних поверхностей растительной ткани [207]. Немаловажен тот факт, что на сегодняшний день около 70% рисовой шелухи не находит коммерческого применения.

Из морфологического анализа всех образцов видно, что морфология неорганических материалов схожа и отличается только размером частиц, а растительные материалы имеют сложную многоуровневую организацию, с большим разнообразием пустот. Исключение представляют гидролизный лигнин и целлюлоза, которые являются изолированными составляющими растительного сырья. На особое место можно отнести рисовую шелуху, которая содержит до 20% неорганических веществ, что выделяет её среди материалов органической природы.

Таким образом, выбранные растительные материалы имеют сложную пространственную организацию, с большим разнообразием пустот по размеру и форме. Особое место занимает рисовая шелуха, которая содержит до 20% неорганических компонентов и может относиться к промежуточному (между органическим и неорганическим) классу материалов.

3.3.3 Площади поверхности материалов «ядра»

Для материалов, подобранных для изучения в качестве «ядра» методом тепловой десорбции азота (расчёт по уравнению Брунауэра-Эммета-Тейлора) были определены величины удельной поверхности ($S_{уд}$), представленные в таблице 26.

Таблица 26. Значения удельной площади поверхности для материалов «ядра»

Образец	$S_{уд}, м^2/г$
Наноуглеродный модифицированный сорбент	350 ± 10
Силикагель порошок	309 ± 9
Силикагель гранулы	207 ± 7
Лигнин	$9,9 \pm 0,5$
Биомасса затопленной древесины	$8,6 \pm 0,5$
Делигниф. солома пшеницы	$16,0 \pm 0,9$
Рисовая шелуха	$13,1 \pm 0,7$
Целлюлоза	$6,5 \pm 0,3$

Высокие значения площадей удельной поверхности для материалов неорганической природы вполне ожидаемы и объясняются тем, что данные материалы создавали для их эксплуатации в качестве сорбентов, целенаправленно увеличивая поверхность. Следует учитывать, что данные значения соответствуют сорбции небольших молекул газа и не несут информации о том, что будет происходить с макромолекулами гуминовых кислот. Представляет интерес сравнение влияния удельной площади поверхности, которая отвечает за физическую сорбцию, с влиянием на величину сорбции химического состава материалов.

Оценка мономолекулярного слоя гуминовых кислот

Молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот фирмы Aldrich, использованных в этой серии экспериментов, представлено на рисунке 43.

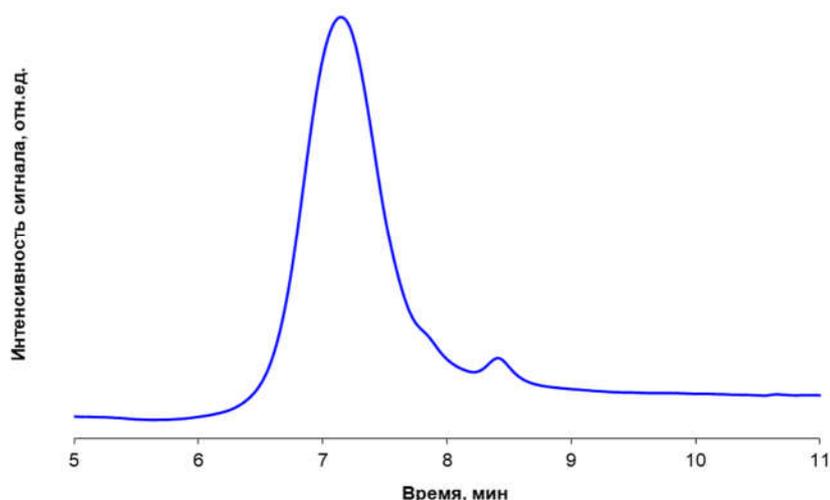


Рисунок 43. Кривая элюирования гуминовых кислот Aldrich, используемых в данной серии экспериментов, полученные на колонке с разрешающей способностью от 0.1 от 60 кДа, рефрактометр

Основной пик гуминовых кислот, детектируемых на времени 7,14 минуты, соответствует 34,4 кДа.

Определение размеров молекул гуминовых кислот является трудновыполнимой задачей, и значения, приводимые в литературе, лежат в широком диапазоне. Наиболее часто встречаются значения в районе 5-20 нм [208].

Если принять линейный размер молекулы гуминовых кислот за 5 нм, то оценочное значение количества молекул гуминовых кислот на 1 м² при плотной упаковке в монослое составляет 4·10¹⁶. При молекулярной массе гуминовых кислот, равной 35 кДа, то плотность монослоя оценивается в районе 2 мг (гуминовых кислот) на 1 м² поверхности сорбента.

Если принять линейный размер молекулы гуминовых кислот за 20 нм, то оценочное значение количества молекул гуминовых кислот на 1 м² при плотной упаковке в монослое составляет 2,4·10¹⁵. При молекулярной массе гуминовых кислот, равной 35 кДа плотность монослоя оценивается в районе 0,14 мг (гуминовых кислот) на 1 м² поверхности сорбента.

3.3.4 Сорбция гуминовых кислот на неорганических материалах

Результаты экспериментов по сорбции и десорбции гуминовых кислот на неорганических материалах приведены в таблице 27.

Таблица 27. Показатели сорбции гуминовых кислот на неорганических материалах

	Сорбция, мг (ГК)/г(сухого сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г(сухого сорбента)	Ёмкость, мг (ГК)/г(сухого сорбента)	Относительная ёмкость, мг(ГК)/м ² поверхности
Силикагель порошок	6,3	1,7	4,6	0,014
Силикагель гранулы	5,7	0,83	4,9	0,02
Активирован ный уголь	6,9	0,00	6,9	0,02
НУМС	13	0,25	13	0,04

Из приведённых данных видно, что углеродные материалы проявили лучшую сорбционную способность по отношению к гуминовым кислотам, чем силикагели. Наибольшее количество гуминовых кислот способен вывести из раствора наноуглеродный модифицированный сорбент, что объясняется меньшим размером его частиц и более высокой площадью поверхности по отношению к обычному активированному углю. Гранулы силикагеля показали меньшую ёмкость, чем порошок, что может объясняться большей удельной поверхностью частиц порошка силикагеля.

Одновременно с лучшей способностью к выведению гуминовых кислот из раствора, углеродные материалы показали лучшую способность к их удерживанию. Стоит заметить, что с поверхности порошка силикагеля величина десорбции оказалась наиболее высокой, что может быть объяснено низкой пористостью. Величина десорбции существенного вклада в выбор

материала для «ядра» не вносит. Гранулы и порошок силикагеля, с учетом погрешности, имеют равную ёмкость, максимальную ёмкость проявляет наноуглеродный модифицированный сорбент.

Таким образом, среди неорганических материалов углеродные сорбенты показали лучшие результаты, чем силикагель. Стоит учитывать, что активированный уголь является гораздо более доступным сырьем, чем наноуглеродный модифицированный сорбент, при этом разница по ёмкости не является существенной. Всё это, в совокупности с удобством работы с активированным углем, ставит его на первое место среди неорганических материалов.

3.3.5 Сорбция гуминовых кислот на органических материалах

Результаты экспериментов по сорбции и десорбции гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах приведены в таблице 28 и на рисунке 44.

Таблица 28. Показатели сорбции гуминовых кислот на органических материалах

	Сорбция, мг (ГК)/г(сухо го сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г(сухо го сорбента)	Ёмкость, мг (ГК)/г(сухого сорбента)	$S_{уд}$ м ² /г	Относительная ёмкость, мг(ГК)/м ² поверхности
Целлюлоза	1,4	1,2	0,2	6,5	0,03
Делигниф. солома пшеницы	2,4	1,5	0,9	16	0,06
Лигноцеллюлоза после водной экстракции	2,4	0,98	1,4	8,6	0,16
Рисовая шелуха	2,0	0,66	1,3	13	0,10
Лигнин	4,6	1,3	3,3	9,9	0,33

В ряду целлюлоза-лигнин сорбционная способность лигноцеллюлозных материалов увеличивается. Для лигноцеллюлозы после водной экстракции, обладающей вдвое меньшей удельной площадью поверхности, чем делигнифицированное сырьё, значение сорбции достигает такого же значения за счёт большего содержания в нём лигнина, что говорит о химической природе сорбции. Одновременно с этим, делигнифицированное сырьё характеризуется максимальной величиной десорбции.

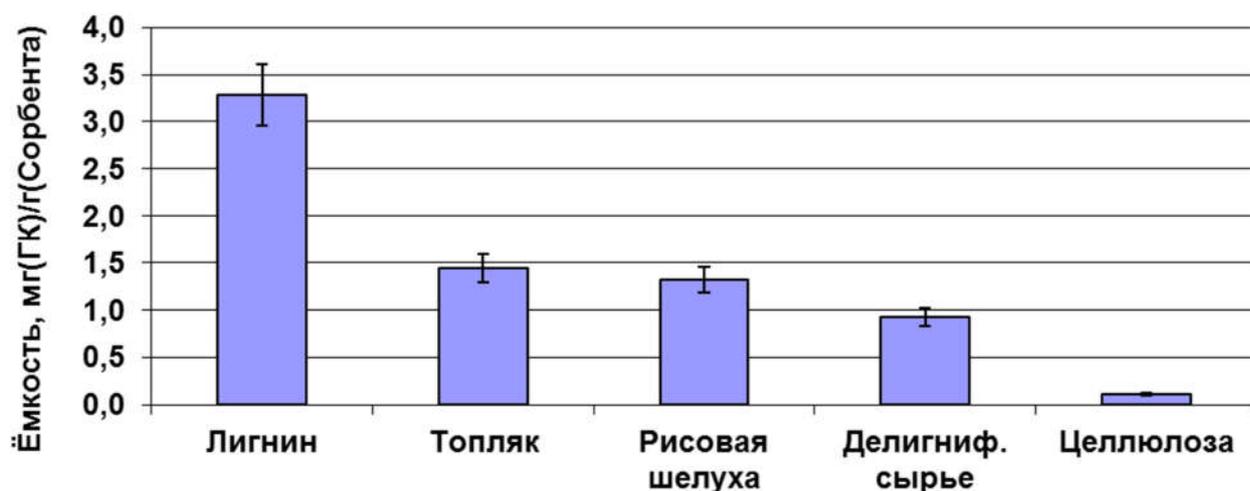


Рисунок 44 Ёмкость органических материалов по отношению к гуминовым кислотам, с учётом десорбции

Материалы, содержащие лигнин, обладают повышенной по сравнению с целлюлозой адсорбционной способностью. Сорбционная ёмкость по отношению к гуминовым кислотам линейно (рисунок 45) повышается при увеличении в сырье доли лигнина, что говорит о химической природе сорбции, заключающейся в образовании водородных связей функциональных групп лигнина с соответствующими функциональными группами гуминовых кислот.

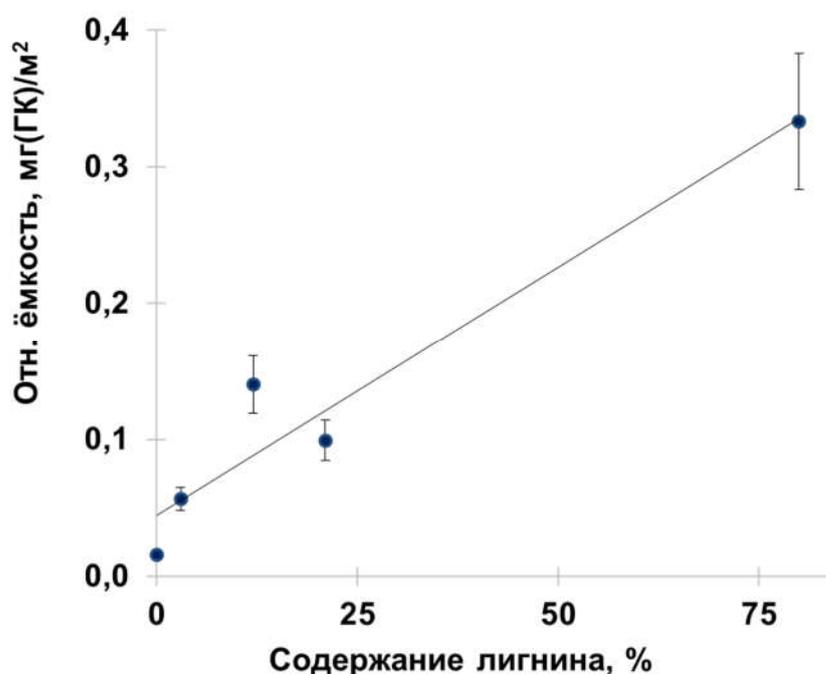


Рисунок 45. Зависимость ёмкости лигноцеллюлозных материалов от содержания в них лигнина

Таким образом, способность природного растительного сырья к связыванию гуминовых кислот обусловлена наличием лигниновой составляющей. При этом для изученного растительного сырья максимальное значение ёмкости достигает 3,3 мг гуминовых кислот на 1 грамм сухого сорбента [209].

Высокая степень сродства гуминовых кислот к лигнину объясняется присутствием в гуминовых кислотах и лигнинах групп сходной природы, например ортофенольных фрагментов. Подобное сходство эволюционно обосновано, поскольку гуминовые кислоты являются продуктами глубоких превращений лигнинов и флавоноидов. Известно, что связывание гуминовых кислот с фрагментами лигнина осуществляется за счёт полярных взаимодействий, катионных мостиков, ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей [12]. Спиртовые гидроксильные группы гуминовых кислот могут взаимодействовать с лигнином за счёт образования р-гидроксibenзил-эфирных химических связей [12, 210].

3.3.6 Сорбция гуминовых кислот на механохимически модифицированных лигноцеллюлозных материалах

Одним из этапов создания частиц состава лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка являлся поиск способа увеличения ёмкости лигноцеллюлозного сырья по отношению к гуминовым кислотам при помощи механохимической обработки. Наиболее перспективными представлялись материалы, доля лигнина на поверхности которых была увеличена при помощи механохимической обработки в лабораторном механохимическом активаторе типа «аттритор» при температуре расстекловывания лигнина (180 °C). Данные условия обеспечивают фазовый переход лигнина в высокоэластичное состояние и его перемещение из глубоких слоев клеточной стенки на поверхность с концентрацией на ней. [169].

Высокое содержания лигнина на поверхности в сочетании с большим количеством пор должны обеспечивать растительному сырию повышенную сорбционную способность по отношению к гуминовым кислотам. В качестве объектов были выбраны солома пшеницы, и биомасса тростника, содержащие $21,7 \pm 0,1$ и $38,5 \pm 0,3$ % лигнина, соответственно. Ёмкость исходных и обработанных материалов по отношению к гуминовым кислотам представлена в таблице 29.

Таблица 29. Сорбционная ёмкость соломы пшеницы и тростника до и после механохимической обработки

	Сорбция, мг (ГК)/г (сорбента)	Десорбция, мг (ГК)/г (сорбента)	Ёмкость, мг (ГК)/г (сорбента)	Относительная ёмкость, мг(ГК)/м ² поверхности
Биомасса тростника без активации	7,3 ± 0,5	1,4 ± 0,1	5,9 ± 0,6	2,9 ± 0,3
Биомасса тростника (аттритор 100 °С)	7,7 ± 0,5	1,5 ± 0,1	6,2 ± 0,6	2,7 ± 0,2
Биомасса тростника (аттритор 180 °С)	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1	Переход в раствор	Переход в раствор
Солома пшеницы (аттритор 25 °С)	2,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,3	0,6 ± 0,1
Солома пшеницы (аттритор 180 °С)	2,4 ± 0,2	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,3	0,5 ± 0,1

Как видно из результатов, применение механохимической обработки тростника и соломы пшеницы в различных условиях не привело к значимым увеличениям относительной ёмкости данных лигноцеллюлозных материалов по отношению к гуминовым кислотам. В случае соломы пшеницы было установлено повышение сорбционной ёмкости сырья, которое нивелируется при пересчете на поверхность. В случае тростника наблюдается противоположный эффект: в экспериментах по сорбции гуминовых кислот из раствора лигнин сам смывался с поверхности частиц и переходил в раствор, что привело к кажущемуся повышению концентрации гуминовых кислот в растворе.

3.4 Исследование эффективности применения окисленного бурого угля в качестве сорбента тяжелых металлов и продукта для восстановления почвы

3.4.1 Исследование сорбционной способности в лабораторных условиях

С целью оценки эффективности бурого угля после механохимической модификации с перкарбонатом натрия в качестве сорбента тяжёлых металлов, провели эксперименты по изучению сорбции из растворов, содержащих смесь микроэлементов. Для этого к раствору, содержащему ионы кадмия, хрома, кобальта и свинца (в первом эксперименте по 20 мг/л каждого металла, во втором около 100 мг/л) добавляли навески гуминовых кислот и проводили сорбцию в условиях описанных ранее. Динамика выведения тяжелых металлов из раствора представлена на рисунке 46. Во всех случаях концентрации металлов резко уменьшались через первые 30 минут пребывания препаратов в смеси. Для более наглядного представления результатов, они занесены в таблицу 29.

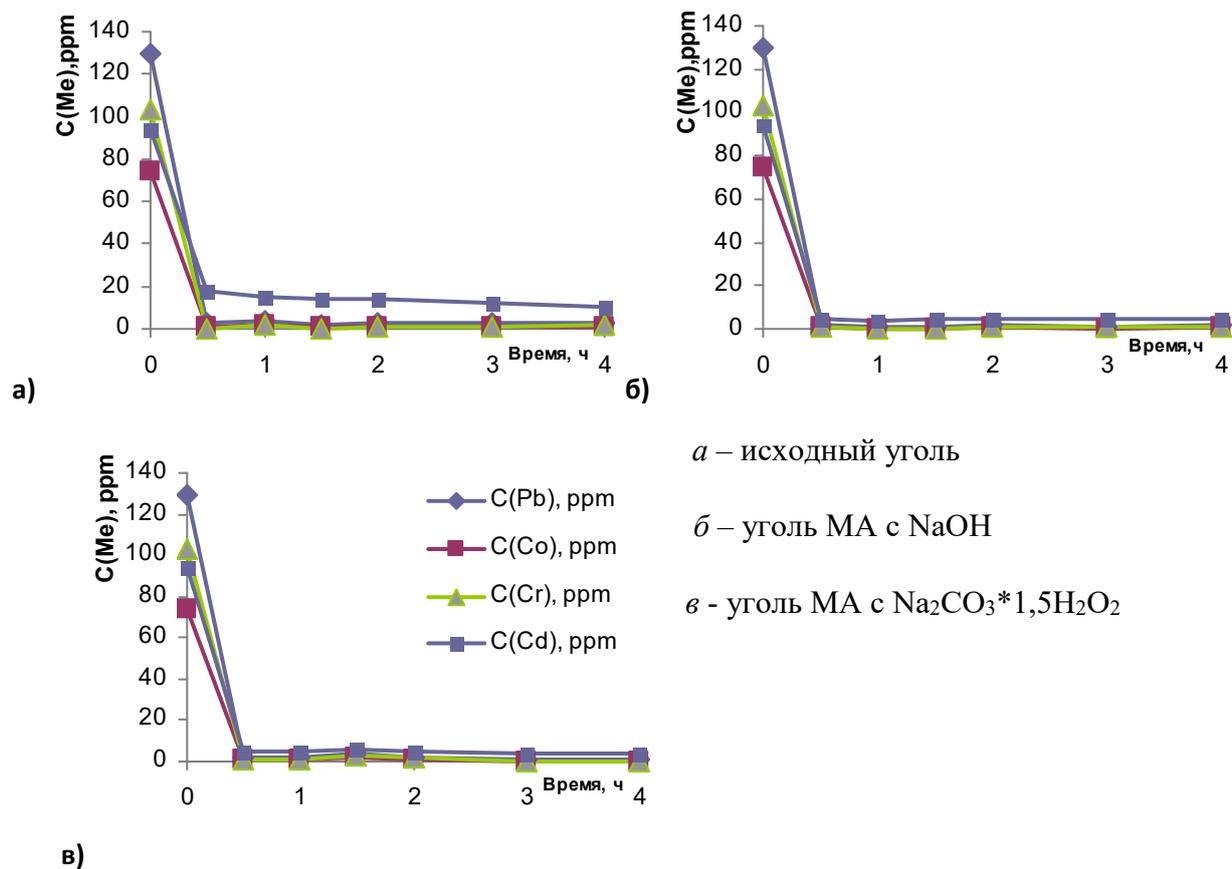


Рисунок 46. Сорбция металлов бурым углем до и после механохимической обработки (для случая с исходной концентрацией металлов 100 мг/л)

Видно, что в результате сорбции механохимически полученные сорбенты вывели из раствора большую часть тяжёлых металлов, при этом сорбент, полученный с использованием перкарбоната натрия, показал наилучшие результаты, что вполне коррелирует с данными о его химическом строении.

Таблица 30. Результаты сорбции смеси металлов продуктами механохимической обработки бурого угля

Металл	$C_0(\text{Me}), \text{мг/л}$	$C_{\text{остат}}(\text{Me}), \text{мг/л}$		
		Исходный уголь	уголь МА с NaOH	уголь МА с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Pb	130 ± 20	$3,2 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,08$
Co	74 ± 8	$1,1 \pm 0,1$	$0,64 \pm 0,07$	$0,21 \pm 0,02$
Cr	100 ± 10	$1,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,02$
Cd	90 ± 10	$10,0 \pm 0,9$	$4,5 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,4$

Таким образом, после проведения исследований по изучению сорбционных свойств сорбентов, полученных с помощью механохимической обработки бурого угля с добавлением щелочного и щелочно-окислительного реагентов, было установлено, что сорбенты эффективно удаляют тяжёлые металлы из раствора, содержащего смесь микроэлементов (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ,

Pb²⁺), причем лучшие показатели характерны для сорбента, полученного при мехактивации с щелочно-окислительным реагентом, что коррелирует с его химическим строением.

3.4.2 Исследование эффективности в экспериментах по мезомоделированию загрязнения воды Новосибирского водохранилища солями тяжелых металлов

Ниже представлены результаты серии экспериментов по исследованию поведения окисленного бурого угля в качестве сорбента в условиях реального водоема, проведенных при помощи методики мезомоделирования в акватории Новосибирского водохранилища. Для проведения эксперимента, максимально приближенного к условиям водоёма, у борта плавучей лаборатории были установлены четыре мезокосма, ограничивающие участок воды от поверхности до дна, в которых проводили эксперимент согласно методике, описанной выше.

Выведение тяжелых металлов. На рисунке 47 показана динамика перераспределения металлов, введенных в воду, между фрагментами гидроэкосистемы: взвесью (представленной, в т.ч., частицами введенного сорбента и живыми микроорганизмами), и водой. На графиках a, d, g представлена остаточная концентрация тяжелого металла в воде, на b, e, h – концентрация тяжелых металлов на взвеси, на c, f, i – суммарная концентрация тяжёлых металлов, находящаяся в толще воды на взвесах и в жидком состоянии.

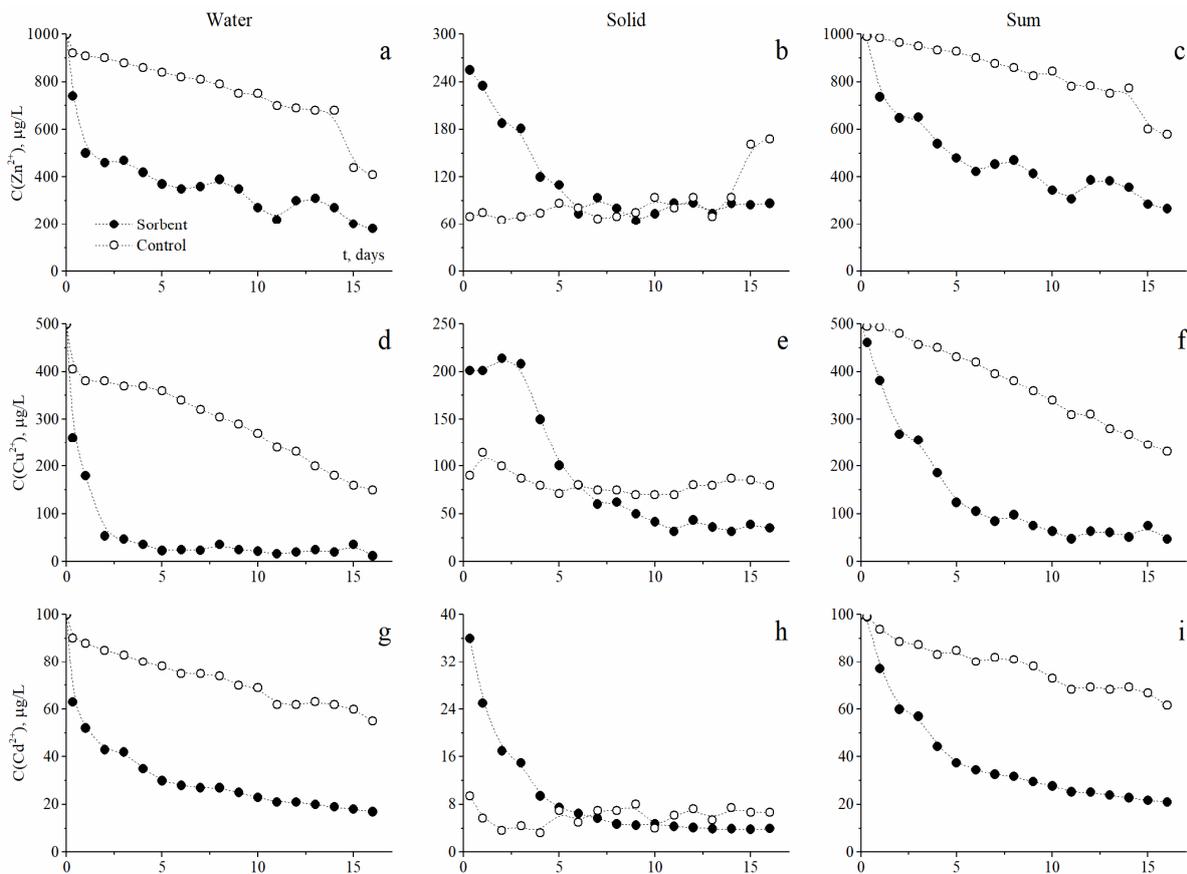


Рисунок 47. Концентрации тяжелых металлов (Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺) в мезокосмах:
 a, d, g В воде,
 b, e, h На взвеси
 c, f, i Суммарная концентрация в толще воды.

Во всех трех случаях видно, что суммарная концентрация ионов тяжелых металлов уменьшается с течением времени и в отсутствие сорбента, однако действие сорбента значительно ускоряет данный процесс. Можно разделить действие сорбента на 2 этапа: первые шесть дней эксперимента (до осаждения сорбента) и оставшиеся десять дней. Сопоставление графиков распределения металлов между водой и взвесью свидетельствует о высокой сорбционной способности сорбента по отношению ко всем трем металлам. Хорошо проглядывается резкое сокращение содержания всех трех металлов в воде в первые шесть дней. То, что они связываются введенным сорбентом, подтверждается повышенным содержанием металлов на взвесах в первые дни эксперимента. Для меди можно отметить наиболее равномерное снижение концентрации в воде на протяжении всего времени присутствия сорбента в растворе, что объясняется большей устойчивостью комплексов меди с гуминовыми кислотами [154].

В случае цинка наиболее заметен скачок сорбции на естественной взвеси в последние два дня эксперимента. Это объясняется наиболее активным разрастанием цианобактерий в этот период. Данный эффект не наблюдается для мезокосма с введением сорбента, поскольку исследуемый сорбент подавляет цветение воды.

Таким образом, главным отличием в случае мезокосма с введением сорбента (по сравнению с контрольным мезокосмом) является резкое снижение концентрации тяжелых металлов в объеме воды в начальной стадии эксперимента. Снижение остаточной концентрации ионов тяжелых металлов в воде обусловлена их сорбцией на взвешенных частицах, постепенно оседающих на дно.

Оценка длительности пребывания сорбента в толще воды.

В начале эксперимента на дно мезокосмов были помещены седиментационные ловушки, площадь которых в 12,56 раз меньше площади дна мезокосма. На шестые сутки и по завершении эксперимента был осуществлен подъем ловушек. В таблице 31 представлены рассчитанные значения массы взвеси, осевшей в мезокосме с 1 по 6 и с 6 по 16 дни эксперимента, а также содержания в ней тяжелых металлов.

Разность массы осадков, осевших на дно на шестой день эксперимента в мезокосме с добавкой (96,3 г) и без нее (19,4 г) составляет 86,9 г, что свидетельствует о почти полном оседании сорбента за этот период. В последующий период оседание взвеси в мезокосмах в условиях отсутствия дополнительного введения в мезокосмы каких-либо частиц обусловлено их самопроизвольным возникновением за счет размножения и отмирания остаточной биомассы микроорганизмов.

Таблица 31. Характеристика осадков, осевших в разных мезокосмах

Мезокосм	Период, сут	Масса, г	Содержание ионов металлов, мг		
			Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Контроль	0 - 6	19,4	66,0	75,7	4,7
Бурый уголь, МА с Na ₂ CO ₃ *1,5H ₂ O ₂	0 - 6	96,3	799	732	106
Контроль	7 - 16	18,8	265	320	20,7
Бурый уголь, МА с Na ₂ CO ₃ *1,5H ₂ O ₂	7 - 16	61,3	258	117	18,4
Контроль	0 - 16	38,2	331	395	25,3
Бурый уголь, МА с Na ₂ CO ₃ *1,5H ₂ O ₂	0 - 16	157,6	1057	848	124

Известно, что возобновляемый планктонный канал играет важную роль в седиментационных процессах выведения тяжелых металлов из объема воды [211]. Это объясняет длительную динамику остаточной концентрации металлов в контрольном мезокосме (рис. 47). На шестнадцатый день эксперимента за счет биотического канала концентрация Cd(II) была снижена до 62%, Zn(II) – до 58 %, Cu(II) – до 46% от первоначальной.

Вклад планктонного канала в выведение тяжелых металлов из воды имел место и в мезокосме с добавкой сорбента, в большей степени с 7 по 16 сутки, после оседания основной массы сорбента на дно.

Динамика отклика планктонных водорослей

Вклад планктонного канала в выведение тяжелых металлов из толщи воды напрямую зависит от интенсивности прироста биомассы планктонных организмов. На рисунке 48 отражены ежедневные значения относительной продукции фитопланктона P/P_0 . Введение металлов в первый день эксперимента привело к угнетению продукционной способности в обоих мезокосмах. После этого воспроизводство планктонных организмов начало восстанавливаться, и в контрольном мезокосме уровень продукции достиг фонового значения на 10-11 сутки, после чего вновь снизился примерно до половины. Суммарное значение суточной продукции в этом мезокосме за 16 суток эксперимента составило $8.3 \cdot 10^{-3}$ г (С)/л, или 16,7 г углерода на мезокосм, что соответствует 41,7 г сухой биомассы [212]. Эта величина сопоставима с массой осадка, осевшего на дно за этот период (38,2 г, таблица 31).

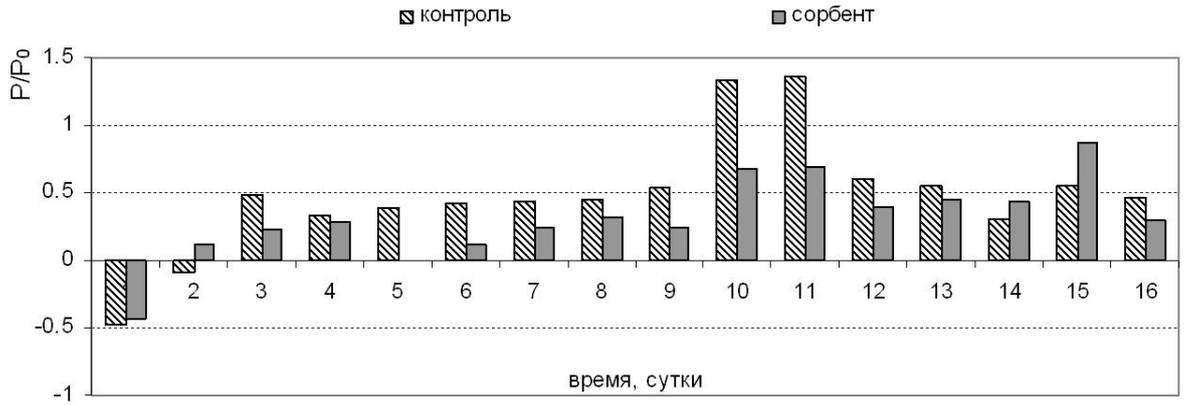


Рисунок 48. Зависимость относительной первичной продукции в мезокосмах от времени в условиях мезомоделирования для сорбентов из бурого угля. P – первичная суточная продукция, мезокосм, P_0 – первичная суточная продукция, фоновая вода

Суммарное значение продукции фитопланктона в мезокосме с добавкой сорбента за 16 суток эксперимента составило 10,1 г (С), т.е. примерно в 1,6 раза меньше, чем в контрольном мезокосме. Хотя выведение металлов из объема воды за счет планктонного канала уменьшилось при введении сорбента, снижение разрастания водорослей в обрабатываемой воде можно назвать положительным воздействием. Для более детального изучения этого эффекта были проведены следующие эксперименты. На рисунке 49 представлена разница между воздействием на продукцию планктонных водорослей исходного и окисленного бурого угля.

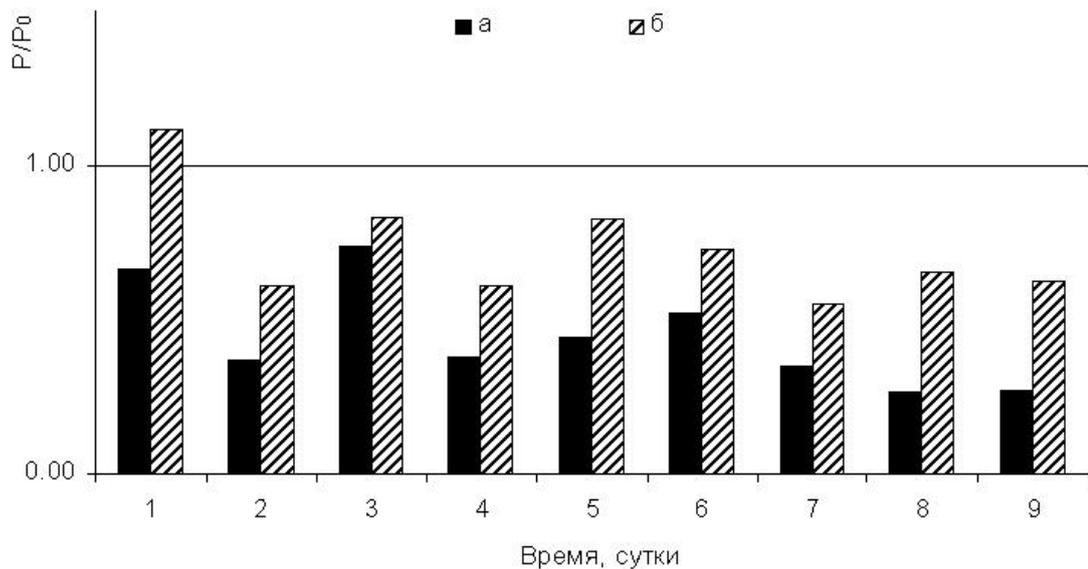


Рисунок 49. Зависимость относительной первичной продукции в миникосмах от времени, влияние компонентов сорбента: (а) – бурый уголь, механохимически окисленный $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, (б) – исходный бурый уголь. P – первичная суточная продукция, миникосм, P_0 – первичная суточная продукция, фоновая вода

Видно, что введение обоих образцов ингибирует продуктивность фитопланктона. Одной из причин снижения продукции является уменьшение прозрачности воды, которое является актуальным с 1 по 6 сутки, пока сорбент не осел на дно. Еще одной причиной может являться сорбция фитопланктона на частицах сорбента, в таком случае угнетение цветения воды наблюдалось бы и после оседания сорбента, как это и отмечается в случае бурого угля, механохимически окисленного перкарбонатом натрия. Одной из проблем применения сорбентов на основе гуминовых кислот в реальных водоёмах является стимуляция процессов цветения [18, 213, 214]. Отсутствие данного побочного эффекта у бурого угля после механохимической обработки является весомым преимуществом.

Введение в воду сорбента на основе механохимически окисленного бурого угля способствовало быстрому и эффективному снижению остаточной концентрации металлов-поллютантов в объеме воды. Основная масса сорбента с сорбированными металлами оседала на дно из слоя воды 3 м уже через 6 суток, когда в воде оставалось 21% Cu^{2+} , 34% Cd^{2+} и 48% Zn^{2+} от начальных концентраций (500, 100 и 1000 мкг/л, соответственно). Кроме того, сорбент не стимулировал дополнительное развитие фитопланктона, соответственно не способствовал цветению воды. После выведения сорбента из толщи воды (оседания) функция очищения перешла к фитопланктону, который, в отличие от любого сорбента, постоянно присутствует в толще воды: через 16 суток концентрация металлов-поллютантов в воде снизилась до 10% (Cu), 21% (Cd) и 27%(Zn) от их исходного содержания. Таким образом, показана эффективность применения полученного сорбента, обладающего пониженной ростостимулирующей способностью, для ремедиации водоема, загрязненного металлами [215].

3.4.3 Испытания эффективности продукта механохимического окисления бурого угля на почве участка придорожного озеленения г. Новосибирска

Были проведены эксперименты по исследованию воздействия внесения механохимически окисленного бурого угля в почву на участке газона разделительной полосы Каменской магистрали г. Новосибирска. Результаты определения состояния травяного покрова в конце вегетационного сезона представлены в таблице 32.

Доля поверхности почвы, покрытая травой (проективное покрытие травостоя) по краям контрольных делянок не превышала 30%, в среднем по повторностям варьировала от 60 до 80%. В варианте №2 с внесением продукта 10 г/м² трава покрывала 70-80% почвы, в варианте №3 с внесением продукта 30 г/м² – столько же, а в варианте №4 с внесением продукта 10 г/м², удобрением и подсевом злаков – 80%.

Таблица 32. Среднее проективное покрытие травостоя опытного участка (% от площади почвы)

Вариант	Общее проективное покрытие	В т.ч. злаки	В т.ч. сорные и разнотравье
1. Контроль	68	38	30
2. Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ²	75	40	35
3. Добавка окисленного бурого угля, 30 г/м ²	78	48	30
4. Добавка окисленного бурого угля 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злак. смесь	82	50	32

Тенденция к росту проективного покрытия сопровождалась увеличением доли злакового компонента на экспериментальных вариантах № 3 и № 4 на 10 и 12% соответственно по сравнению с контролем.

Результаты определения высоты и продуктивности травостоя опытного участка представлены в таблице 33. Внесение продукта привело к достоверному увеличению высоты и массы травы в экспериментальных вариантах опыта по сравнению с контролем. Подсев злаков не привел к значительному преобладанию злакового компонента. Эффект продукта возрастал с увеличением дозы. Внесение удобрений и подсев злаков способствовали увеличению высоты и массы травы.

Таблица 33. Высота и продуктивность травостоя опытного участка

Вариант	Средняя высота, см	Продуктивность, г/м ² (абс.сух.)
1. Контроль	12,8	94,8
2. Добавка окисленного бурого угля, 10 г	14,4	114,0
3. Добавка окисленного бурого угля, 30 г	18,2	117,6
4. Добавка окисленного бурого угля, 10 г/м ² + N ₁₂₀ P ₆₀ K ₆₀ + злаковая смесь	22,8	120,8

Таким образом, механохимически окисленный бурый уголь проявил эффективность в экспериментах по восстановлению травостоя на участке почвы, подверженной высоким нагрузкам. Обработанный участок характеризуется более высокими значениями покрытия, средней высоты и массы травы, увеличением доли злаковых компонентов по сравнению с контрольным.

Заключение

Согласно поставленным задачам, были изучены физико-химические характеристики и сорбционные свойства модельных фракций гуминовых кислот бурого угля. Установлено, что способ выделения гуминовых кислот из одного источника влияет на количество функциональных групп, что сказывается на сорбционных свойствах. Выявлено направление механохимической модификации структуры гуминовых кислот, нацеленное на увеличение сорбционных характеристик. В результате экспериментов по механохимической модификации гуминовых кислот, выделенных из бурого угля, было показано, что механохимическая обработка с перкарбонатом натрия оказывает большее воздействие на структуру, по сравнению с обработкой с гидроксидом натрия. Показана потенциальная перспективность проведения механохимической обработки бурого угля, направленная на окисление и увеличение фенольных и карбоксильных групп.

Была исследована твердофазная реакция, протекающая при механохимической обработке бурого угля с перкарбонатом натрия. Установлено, что в твердофазной реакции участвует как щелочная, так и перекисная составляющие перкарбоната натрия. При влажности угля менее 13% реализуется механизм радикального окисления, обусловленный присутствием пероксида водорода в составе перкарбоната натрия. Прохождение реакции окисления затрудняется при влажности угля более 13%. Показано, что в результате механохимического окисления органического вещества бурого угля уменьшается доля алифатических фрагментов, увеличивается содержание карбоксильных и фенольных групп в структуре гуминовых кислот. При этом не происходит изменений молекулярно-массового распределения гуминовых веществ, что говорит об отсутствии разрушительного воздействия на гуминовые кислоты в результате обработки. Увеличивается экстрагируемость гуминовых кислот (с 24 до 70 % для всех гуминовых кислот, с 2 до 15 % для водорастворимых гуминовых кислот). Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот бурого угля после реакции обусловлено появлением новых групп в результате окисления, а также их освобождением в результате разрушения устойчивых комплексов с металлами.

После успешной постановки методики механохимической модификации гуминовых кислот в буром угле, была проведена работа по конструированию комплексных сорбентов, состоящих из гуминовой оболочки, нанесенной на ядро-носитель, задающее получаемым частицам необходимые эксплуатационные характеристики. Был предложен ряд неорганических и органических материалов и исследована их способность к связыванию гуминовых кислот. В результате было показано, что гуминовые кислоты связываются с растительными материалами за счет образования химических связей с лигниновой составляющей сырья. Проведены натурные

эксперименты по тестированию получаемых продуктов механохимического окисления бурого угля. Механохимически окисленный бурый уголь показал свою эффективность в качестве сорбентов тяжёлых металлов.

Научно обоснован и защищен патентом РФ способ и условия эффективного механохимического получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля и предложены направления его использования в качестве сорбента тяжелых металлов и для рекультивации поврежденных земель.

Выводы

1. Установлено, что способ выделения гуминовых кислот из одного и того же бурого угля влияет на количество функциональных групп, что сказывается на сорбционных свойствах продукта. Показана потенциальная перспективность проведения механохимической обработки бурого угля, направленной на модификацию структуры гуминовых кислот в его составе, заключающуюся в окислении и увеличении содержания фенольных и карбоксильных групп.

2. Показано, что в результате механохимического окисления органического вещества бурого угля уменьшается доля алифатических фрагментов, увеличивается содержание карбоксильных и фенольных групп в структуре гуминовых кислот. Увеличивается экстрагируемость гуминовых кислот (с 24 до 70 % для всех гуминовых кислот, с 2 до 15 % для водорастворимых гуминовых кислот). Механохимическая обработка в выбранных условиях не приводит к разрушению макромолекул гуминовых кислот, увеличивая растворимость более крупных молекул.

3. Установлено, что в твердофазной реакции бурого угля с перкарбонатом натрия участвует как щелочная, так и пероксидная составляющие перкарбоната натрия. При влажности угля менее 13% реализуется механизм радикального окисления, обусловленный присутствием пероксида водорода в составе перкарбоната натрия. Прохождение реакции окисления значительно затрудняется при влажности угля более 13%. Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот бурого угля после реакции обусловлено появлением новых групп в результате окисления, а также их освобождением в результате разрушения устойчивых комплексов с металлами.

4. Показано, что при создании сорбентов-частиц состава «лигноцеллюлозное ядро-гуминовая оболочка» гуминовые кислоты связываются с лигноцеллюлозными материалами за счет образования химических связей с лигниновой составляющей сырья.

5. Проведены натурные эксперименты по тестированию получаемых продуктов механохимического окисления бурого угля. Механохимически окисленный бурый уголь показал свою эффективность в качестве сорбента тяжёлых металлов, обеспечив снижение концентрации Zn^{2+} с 1000 до 267 мкг/л, Cu^{2+} с 500 до 47 мкг/л, Cd^{2+} со 100 до 21 мкг/л в натурных условиях.

6. Научно обоснован и защищен патентом РФ способ и условия эффективного механохимического получения гуминсодержащего порошкообразного продукта на основе бурого угля и предложены направления его использования в качестве сорбента тяжелых металлов и для рекультивации поврежденных земель.

Сокращения и условные обозначения

ГК – гуминовые кислоты

ИК-спектры – инфракрасные спектры

ИХТТМ СО РАН – институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

ННХО СО РАН – Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

МА – механическая активация

РФ – Российская Федерация

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Список литературы

1. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. №. 3. С. 203-216.
2. Таразанов И. Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2017 года // Уголь. 2017. №. 6 (1095).
3. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2006. №. 79. С. 1-221.
4. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993, 176 с.
5. Пройдаков А.Г., Полубенцев А.В., Кузнецова Л.А. Гуминовые кислоты из бурых углей, механообработанных в присутствии воздуха. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 4. С. 641-647.
6. Perminova I. V., Hatfield K. Remediation chemistry of humic substances: theory and implications for technology // Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer, Dordrecht, 2005. С. 3-36.
7. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России. М. 2004. С. 146–162.
8. Савельева А. В. и др. Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. №. 4. С. 592-597.
9. Иванов А. А. и др. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы // Химия растительного сырья. 2007. №. 1. С. 99-103.
10. Volikov A.B., Ponomarenko S.A., Konstantinov A.I., Hatfield K., Perminova I.V. Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from aqueous phase using humics-modified silica gel. Chemosphere. 2016. V. 145. P. 83–88.
11. Орлов, Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1992. 259с.
12. Попов, А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2004. 248 с.
13. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис. док. хим. наук: 02.00.02 / И.В. Перминова. МГУ Москва, 2000. 359 с.
14. Zech W., Senesi N., Guggenberger G., Kaiser K., Lehmann J., Miano T.M., Miltner A., Schroth G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics // Geoderma. 1997. V. 79. №. 1-4. С. 117-161.
15. Schnitzer M., Khan S.U. Humus Substances: Chemistry and Reactions // Soil Organic Matter Development of Soil Science. 1978. № 8. P. 1-64.
16. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley&Sons, 1994. 443 p.
17. Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Миронов А.В. Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем гуминовых кислот // Вестник Югорского государственного университета. 2009. В.3, № 3. С. 80-60.
18. Wilson M.A., 1987. NMR Techniques and Application in Geochemistry and Soil Chemistry. Pergamon, Oxford

-
19. Smernik R.J., Olk D.C., Mahieu N. Quantitative solid-state ¹³C NMR spectroscopy of organic matter fractions in lowland rice soils // *European journal of Soil Science*. 2004. № 55. P. 367-379.
 20. Мамылов С.Г., Ломовский О.И., Юдина Н.В. Моделирование состояния полифенольной системы при механохимической обработке // *Гуминовые вещества в биосфере*. 5. Матер. конф., С.–Петербург, 2010. С. 277-281
 21. Sein L. T., Varnum J. M., Jansen S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer // *Environmental science & technology*. 1999. Т. 33. №. 4. С. 546-552.
 22. Jansen S. A., Malaty M., Nwabara S., Johnson E., Ghabbour E., Davies G., Varnum J. M. Structural modeling in humic acids // *Materials Science and Engineering: C*. 1996. V. 4. №. 3. P. 175-179.
 23. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. / Изд-во МГУ, М., 1990. 325с.
 24. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes // *Archives of Agronomy and Soil Science*. 1970. V. 14. № 1. P. 3-14.
 25. Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ // *Гуминовые вещества в биосфере*. 1993. С. 16.
 26. Hofrichter M., Steinbuechel. *Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal*. Wiley-VCH, 2001. 523 p.
 27. Таразанов И. Г. Итоги работы угольной промышленности России за январь-март 2017 года // *Уголь*. 2017. №. 6. С. 32-46.
 28. Пройдаков А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // *Химия твердого топлива*. 2009. № 1. С. 13-19
 29. Исмагилов З.Р. Материалы III Всероссийского симпозиума с международным участием «Углекимия и экология Кузбасса», Кемерово, 2013. С.3
 30. Clapp C. E., Emerson W. W., Olness A. E. Sizes and shapes of humic substances by viscosity measurements // *Humic substances II*. Hayes HB, MacCarthy P., Malcom RL, Swift RS (Eds.), NY. 1989. С. 497-514.
 31. Swift R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations // *Humic substances II: In search of structure*. 1989. С. 449-465.
 32. Wershaw R. L., Aiken G. R. Molecular size and weight measurements of humic substances. 1985.
 33. Kononova M. M. *Soil organic matter: Its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. Elsevier, 2013. 544 p.
 34. Piccolo A., Nardi S., Concheri G. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography // *Chemosphere*. 1996. V. 33. № 4. P. 595-602.
 35. Perminova I. V., Frimmel F. H., Kudryavtsev A. V., Kulikova N. A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V. S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation // *Environmental science & technology*. 2003. V. 37. № 11. P. 2477-2485.
 36. Nebbioso A., Piccolo A. Basis of a humeomics science: chemical fractionation and molecular characterization of humic biosuprastructures // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. № 4. С. 1187-1199.
 37. Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я. Фракционно-групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв // *Почвоведение*. 1998. № 12. С.1431–1437.

-
38. Janos P. Separation methods in the chemistry of humic substances // *Journal of Chromatography A*, 2003. № 983. P. 1–18.
39. De Nobili M., Gjessing E., Sequi P. Sizes and shapes of humic substances by gel chromatography // *Humic substances II*. 1989. P. 574-576.
40. Hutta M., Gora R., Halko R., Chalanyova M. Some theoretical and practical aspects in the separation of humic substances by combined liquid chromatography methods // *Journal of Chromatography A*, 2011. V. 1218. N 49. P. 8946-8957.
41. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // *Химия твердого топлива*. 1979. № 2. С. 130–135
42. Swift R. S., Posner A. M. Gel chromatography of humic acid // *Journal of Soil Science*. 1971. V. 22. № 2. P. 237-249.
43. Zhou Q., Cabaniss S. E., Maurice P. A. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances // *Water Research*. 2000. V. 34. № 14. P. 3505-3514.
44. Perminova I. V. Size exclusion chromatography of humic substances: complexities of data interpretation attributable to non-size exclusion effects // *Soil science*. 1999. V. 164. № 11. P. 834-840.
45. Peuravuori J., Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Analytica Chimica Acta*. 1997. V. 337. № 2. P. 133-149.
46. Perminova I. V., Frimmel F. H., Kovalevskii D. V., Abbt-Braun G., Kudryavtsev A. V., Hesse S. D. evelopment of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances // *Water Research*. 1998, 32, 872-881.
47. Chin Y. P., Aiken G., O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances // *Environmental science & technology*. 1994. V. 28. № 11. P. 1853-1858.
48. Rice J. A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // *Organic Geochemistry*. 1991. V. 17. № 5. P. 635-648.
49. Tate K.R., Yamamoto K., Churchman G.J., Meinhold R., Newman R.H. Relationships between the type and carbon chemistry of humic acids from some New Zealand and Japanese soils // *Soil Science and Plant Nutrition*. 1990. № 36. P. 611–621.
50. Watanabe A., McPhail D., Maie №, Kawasaki S., Anderson H.A., Cheshire M.V. Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types // *Organic Geochemistry*. 2005. № 36, P. 981–990.
51. Mahieu N., Powlson D.S., Randall E.W. Statistical analysis of published Carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter *Soil Science Society of America Journal*. 1999. № 63. P. 307–319.
52. Watanabe A., Takada H., Structural stability and natural ¹³C abundance of humic acids in buried volcanic ash soils // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2006. № 52. P. 145–152.
53. Дергачева М.И., Некрасова О.А., Оконешникова М.В., Васильева Д.И., Гаврилов Д.А., Чур К.О., Ондар Е.Э. Соотношение элементов в гуминовых кислотах как источник информации о природной среде формирования почв // *Сибирский экологический журнал*. 2012. № 5. С. 667-676.
54. Дергачева М.И. Археологическое почвоведение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. 228 с.
55. Aiken G. R., Hsu-Kim H., Ryan J. N. Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids // *Environ. Sci. Technol*. 2011. № 45, 3196–3201.
56. Сиггия С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. - Москва: Химия, 1983. С. 132-135.

-
57. Campitelli P. A., Velasco M. I., Ceppi S. B. Charge development and acid-base characteristics of soil and compost humic acids // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2003. V. 48. №. 3. P. 91-96.
58. Khil'ko S.L., Kovtun A.I., Rybachenko V.I. // *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. № 5. P. 337-348.
59. Мальцева Е. В. и др. Роль модифицированных гуминовых кислот торфа в детоксикации тебуконазола // *Химия твердого топлива*. 2011. №. 1. С. 65-70.
60. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. Потенциметрическое титрование мехактивированных гуминовых кислот // *Материалы V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»*, Барнаул, 2012. С. 127-129.
61. Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F. H. Structural characterization of aquatic humic substances—the need for a multiple method approach // *Aquatic sciences*. 2004. V. 66. №. 2. P. 151-170.
62. Inbar Y., Chen Y., Hadar Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter // *Soil Science Society of America Journal*. 1989. T. 53. №. 6. С. 1695-1701.
63. Stevenson F. J., Goh K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1971. V. 35. №. 5. P. 471-483.
64. Stevenson F. J., Goh K. M. Infrared spectra of humic acids: elimination of interference due to hygroscopic moisture and structural changes accompanying heating with KBR // *Soil science*. 1974. V. 117. №. 1. P. 34-41.
65. Painter P. C., Starsinic M., Coleman M. M. Determination of functional groups in coal by Fourier transform interferometry // *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2012. V. 4. P. 169-240.
66. Davis W. M., Erickson C. L., Johnston C. T., Delfino J. J., Porter J. E. Quantitative Fourier Transform Infrared spectroscopic investigation humic substance functional group composition // *Chemosphere*. 1999. V. 38. №. 12. P. 2913-2928.
67. Farmer V. C., Morrison R. I. Chemical and infrared studies of Phragmites peat and its humic acid // *Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society*. 1960. P. 85-104.
68. Clark F. E., Tan K. H. Identification of a polysaccharide ester linkage in humic acid // *Soil Biology and Biochemistry*. 1969. T. 1. №. 1. С. 75-81.
69. Piccolo A., Stevenson F. J. Infrared spectra of Cu^{2+} Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances // *Geoderma*. 1982. V. 27. №. 3. P. 195-208.
70. Tan K. H., King L. D., Morris H. D. Complex Reactions of Zinc With Organic Matter Extracted From Sewage Sludge 1 // *Soil Science Society of America Journal*. 1971. V. 35. №. 5. P. 748-752.
71. Vinkler P., Lakatos B., Meisel J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes // *Geoderma*. 1976. T. 15. №. 3. С. 231-242.
72. Bellamy, L.J. Infrared spectra of complex molecules. Wiley, New York, 1975, 433 p.
- 73 Дерендяев Б. Г. и др. Информационная система «ИК-Эксперт» для решения спектральных и структурных задач // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2003. T. 70. №. 4. С. 544-554.
- 74 Тихова В. Д., Богданова Т. Ф., Фадеева В. П., Пиотух-Пелецкий В. Н. Исследование фрагментного состава гуминовых кислот различного происхождения с использованием компьютерной системы «ИК-ЭКСПЕРТ» // *Журнал аналитической химии*. 2013. T. 68. №. 1. С. 90-90.
75. Lee J. F., Crum J. R., Boyd S. A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations // *Environmental Science & Technology*. 1989. V. 23. №. 11. P. 1365-1372.

76. George R. Aiken, Heileen Hsu-Kim, Joseph N. Ryan. Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids // *Environmental Science & Technology*. 2011. № 45, P. 3196–3201.
77. Chin, Y-P, George R. Aiken, G. R., Danielsen, K.M. Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity // *Environmental Science & Technology*. 1997. V. 31. №6. P. 1630-1635.
78. Halim M., Conte P., Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances // *Chemosphere*. 2003. V. 52. №. 1. P. 265-275.
79. Haitzer M., Abbt-Braun G., Traunspurger W., Steinberg, C. E. Effects of humic substances on the bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: correlations with spectroscopic and chemical properties of humic substances // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1999. V. 18. №. 12. P. 2782-2788.
80. Perminova I. V., Grechishcheva N. Y., Kovalevskii D. V., Kudryavtsev A. V., Petrosyan V. S., Matorin D. N. Quantification and prediction of detoxifying properties of humic substances to polycyclic aromatic hydrocarbons related to chemical binding // *Environmental Science & Technology*. 2001. V. 35. P. 3841-3848.
81. Иванов А.А., Юдина Н.В, Мальцева Е.В., Матис Е.Я. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы // *Химия растительного сырья*. 2007. №1, С. 99-103.
82. Tipping E. *Cation Binding by Humic Substances*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2002. p 434.
83. Karlsson T.; Persson P.; Skyllberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter – EXAFS evidence for chelate ring structures // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V 40 № 8. P. 2623–2628.
84. Pan C., Troyer L. D., Liao P., Catalano J. G., Li W., Giammar D. E. Effect of Humic Acid on the Removal of Chromium(VI) and the Production of Solids in Iron Electrocoagulation // *Environ. Sci. Technol.* 2017 V. 51. № 11. P 6308–6318.
85. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Жамбалова Б.С.. Выделение гуминовых кислот из окисленных бурых углей и их сорбционные свойства // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2009. Т. 3. № 12.
86. Портнова А.В., Вольхин В.В. Имобилизация ионов меди (II) гуминовой кислотой, переведенной в малорастворимое состояние // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2008. № 4. С. 71–75.
87. Takenaga H., Aso S. Studies on the physiological effect of humic acid. Part.9. Stability constants of cation-nitrogenic acid chelates.// *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1976, V.22, № 1, P. 103-104.
88. Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A., Abid I. M., Davies G. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II) // *Chemosphere*. 2006. № 63. P. 477–483.
89. Abate G.; Masini J.C. Acid-Basic and Complexation Properties of a Sedimentary Humic Acid. A Study on the Barra Bonita Reservoir of Tietê River, São Paulo State // *J. Braz. Chem. Soc.* 2001. V. 12. № 1. P.109-116.
90. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Impact of humic substances on the toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and herbicides // *Humic substances and chemical contaminants / eds. by M.H.B. Hayes, C.E. Clapp, N. Senesi [et al.]. SSSA, Madison, WI, 2001. P. 275 - 287.*

-
91. Smith K. E., Thullner M., Wick L. Y., Harms H. Sorption to humic acids enhances polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation // *Environmental science & technology*. 2009. V. 43, No. 19. P. 7205-7211.
92. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polyaromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // *Environmental Science & Technology*. 1999. № 33. P. 3781 - 3787.
93. Гостищева М. В., Федько И. В., Писниченко Е. О. Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. 2004. Т.1. № 9.
94. Hayes M. H. B., Swift R. S., Wardle R. E., Brown, J. K. Humic materials from an organic soil: A comparison of extractants and of properties of extracts // *Geoderma*. 1975. V. 13. №. 3. P. 231-245.
95. Sire J., Klavins M., Kreismanis J., Jansone, S. Impact of the process of isolating humic acids from peat on their properties // *Canadian Journal of Civil Engineering*. 2009. V. 36. №. 2. P. 345-355.
96. Жмакова Н. А., Наумова Г. В., Косоногова Л. В. Влияние окисления на физико-химические свойства гуминовых кислот торфа // *Гуминовые вещества в биосфере*. М.: Наука. 1993. С. 45.
97. Патент RU2576059C2. Богословский В.Н. Технологическая линия по производству твердых и жидких гуминовых препаратов с содержанием солей гуминовых кислот до 95%
98. Патент RU 2 378 235 C2. Швецов Сергей Георгиевич. Способ получения комплексного гуминового удобрения
99. Ломовский, О.И., Политов А.А., Юдина Н.В. Перспективные адсорбенты и поглотители из торфа и растительного сырья, получаемые механохимическим методом // *Материалы форума «Нефть. Газ. Геология 2008»*. Томск, 2008.
100. Иванов А. А., Юдина Н. В., Ломовский О. И. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2006. Т. 309. № 5. С. 73–77.
101. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И., Мамылов С.Г. Механохимическая модификация торфа с целью получения наноразмерных молекул гуминовых кислот // *Материалы форума Rusnanotech 2008*, Москва, 2008.
102. Мамылов С.Г., Тихова В.Д., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Термический анализ механохимически активированных гуминовых кислот // *Тез. докл. V всероссийской науч. конф. с международным участием «новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья*, Барнаул: изд. АлтГУ, 2014, С.107-109.
103. Boldyrev V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids // *Russian Chemical Reviews*. 2006. V. 75. №. 3. P. 177.
104. Turčániová L., Baláž P. Reactivity of coal activated by mechanochemical treatment // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2000. V. 8. №. 5. P. 365-367.
105. Skybova M., Turčániová L., Čuvanová S., Zubrik A., Hredzák S., Hudymáčová, L. Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal // *Journal of alloys and compounds*. 2007. V. 434. P. 842-845.
106. Mirzobekzoda M. P., Maltseva E. V., Shekhovtsova N. S. Analysis of Structural Features of Humic Acids Fractions after Mechanochemical Modification // *Advanced Materials Research. Trans Tech Publications*. 2015. V. 1085. P. 3-6.
107. Boldireva E.V. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? // *Chemical Society Reviews*, 2013. V. 42. P. 7719-7738.

-
108. Aiken G. R. (ed.). Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization. Wiley-Interscience, 1985. Т. 1. 692 p.
109. Savel'eva A. V., Ivanov A. A., Yudina N. V., Lomovsky O. I., Dugarzhav D. Influence of the conditions of mechanical activation of lignite on the composition and sorption properties of humic acids isolated from it // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. №. 4. P. 552-557.
110. Lomovsky O. I. Ivanov A.A., Rozhanskaya O.A., Yudina N.V., Korolev K.G. Variation of the Composition and Properties of the Water-Soluble Components of Peat during Mechanochemical Treatment // Chemistry for Sustainable Development. 2004. V. 12. №. 3. P. 353-359.
111. Юдина Н. В., Зверева А. В., Ломовский О. И. Механохимические превращения в торфах различных типов // Химия твердого топлива. 2002. №. 5. С. 3-10.
112. Иванов Александр Анатольевич. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации. Автореферат дис. канд. Хим.наук. Томск, 2005
113. Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Yudina N.V., Lomovskii O.I. Composition and Properties of Humic Acids from Natural and Mechanochemically Oxidized Brown Coal // Solid Fuel Chemistry, 2015, V.49, N.4, p. 201-205
114. Шкуратник В. Л., Шульгин А. А. Активация буроугольных гуминовых кислот для обезвреживания и утилизации токсичных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. №. 7.
115. Шульгин А.А. Разработка метода активации гуминовых кислот и битумов бурого угля с целью их использования для обезвреживания и утилизации токсичных отходов // автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук, Москва, 2010, 23 с.
116. Федорова Н. И., Патраков Ю. Ф. Влияние механоактивационной обработки углей на процесс получения углеродных сорбентов на их основе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2009. №. 2.
117. Исмагилов З. Р. Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН // Химия твердого топлива. 2012. №. 6. С. 3-3.
118. Федорова Н. И., Патраков Ю. Ф., Бервено В. П. Изменение физико-химических свойств углей при механическом воздействии // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. №. 6.
119. Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Borisevich A. N., Pavlenko N. I. Effect of mechanochemical treatment on supramolecular structure of brown coal // Chemistry for Sustainable Development. 2003. Т. 11. С. 715-721.
120. Baláž P., LaCount R. B., Kern D. G. Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching // Fuel. 2001. V. 80. №. 5. P. 665-671.
121. Proidakov A. G. Humic acids from mechanically treated coals: A review // Solid Fuel Chemistry. 2009. V. 43. №. 1. P. 9-14.
122. Авакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
123. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А., Каницкая Л.В., Чебунина Т.В. Влияние механоактивации на состав продуктов экстракции бурых углей различных месторождений. // ХТТ. 1992. № 2. С. 24-27.
124. Буркова В. Н., Мальцева Е. В., Савельева А. В., Юдина, Н. В. Влияние механоактивации бурых и окисленных углей на состав и свойства водорастворимых гуминовых комплексов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. №. 5-2. С. 219-223.

125. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993, 176 с.
126. Полубенцев А. В., Пройдаков А. Г., Кузнецова Л. А. Интенсификация процессов ожигения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. №. 7. С. 203-217.
127. Лебедев В.В., Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. Образование парамагнитных центров при измельчении угля // ХТТ, 1978. №6. С. 144-146.
128. Polubentsev A.V., Proidakov A.G., Kuznetsova L.A., Kanitskaya L.V. Liquefaction of mechanically activated coals. // Сибирский химический журнал Известия АН СССР. 1991. № 5. С. 105-114.
129. Хренкова Т.М. Химические превращения углей при механическом диспергировании. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва, 1983, 48 с.
130. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972, 215 с.
131. Исхаков Х. А., Колосова М. М., Котова Г. Г., Игнатъев В. Л. Угли Канско-Ачинского бассейна в качестве источника гуминовых кислот // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2004. №. 4.
132. Фролков Г.Д., Малова Г.В., Французов С.А., Фролков А.Г. Влияние природной механоактивации на выбросоопасность углей // Шахтинский центр ВостНИИ/ 1997. http://vostnii.must.ru/outbursts_ru.htm#3#3.
133. Саранчук В. И., Пащенко Л. В. Деструкция и окисление ископаемых углей // Киев: Наук. думка. 1979.
134. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Сиников А.О. и др. Природные ресурсы, экология и социальная среда Прибайкалья. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. Т.1. 143 с.
135. Мандров Г. А. Электрохимическое окисление буроугольных гуминовых и фульвовых кислот // Кокс и химия. 2011. №. 6. С. 30-32.
136. Патраков Ю. Ф., Мандров Г. А., Шиляев А. В. Электрохимическое окисление гуминовых кислот барзасского сапромикситового угля // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. №. 5 (99).
137. Westerhoff P., Aiken G., Amy G., Debroux J. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals // Water Research, 1999, V. 33. № 10, P. 2265-2276.
138. McKillop A., Sanderson W. R. Sodium perborate and sodium percarbonate: cheap, safe and versatile oxidising agents for organic synthesis // Tetrahedron. 1995. T. 51. №. 22. С. 6145-6166.
139. Doskoc L., Grasset L., Válková D., Pekar M. Hydrogen peroxide oxidation of humic acids and lignite // Fuel. 2014, № 134. С. 406–413.
140. Жубриков А.В., Легурова Е.А., Гуткин В и др. Исследование перкарбоната натрия, гранулированного силикатом натрия, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии // Журнал неорганической химии, 2009, Т. 54, №9, С. 1526-1529.
141. Carrondo M. A. A. F. de CT et al. X-Ray crystal structure of the industrial bleaching agent 'sodium percarbonate'[sodium carbonate–hydrogen peroxide (2/3)] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1977. №. 23. С. 2323-2327.
142. Yun L., Baoguo S. Stabilization of percarbonate with inorganic materials. // Chemistry journal on the internet. 2004. V.6. №.12. P.99.

-
- 143 Flangan J., Jones D. P., Griffith W. P., Skapski A. C., West A. P. On the existence of peroxocarbonates in aqueous solution // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1986. №. 1. P. 20-21.
144. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 1998. 135 p.
145. Baláz P., Achimovičová M., Baláz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M. Kumar R. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. // *Chemical Society Reviews*, 2013. V. 42. P. 7571-7637.
146. Giasuddin A. B. M., Kanel S. R., Choi H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal // *Environmental Science & Technology*. 2007. V. 41. №. 6. P. 2022-2027.
147. Yang K., Lin D., Xing B. Interactions of Humic Acid with Nanosized Inorganic Oxides // *Langmuir*. 2009. T. 25 № 6. P. 3571-3576
148. Eita M. In situ study of the adsorption of humic acid on the surface of aluminium oxide by QCM-D reveals novel features // *Soft Matter*. 2011. V. 7. №. 2. P. 709-715.
149. Chowdhury I., Duch M. C., Mansukhani N. D., Hersam M. C., Bouchard D. Interactions of graphene oxide nanomaterials with natural organic matter and metal oxide surfaces // *Environmental science & technology*. 2014. V. 48. №. 16. P. 9382-9390.
150. Wang K., Xing B. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals // *Journal of Environmental Quality*. 2005. V. 34. №. 1. P. 342-349.
151. Chen H., Koopal L. K., Xiong J., Avena M., Tan W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite // *Journal of colloid and interface science*. 2017. V. 504. P. 457-467.
152. Dong C., Chen W., Liu C., Liu Y., Liu H. Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. №. 446. P. 179-189.
153. Deng S., Bai R. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers // *Journal of colloid and interface science*. 2004. V. 280. №. 1. P. 36-43.
154. Metreveli G., Abbt-Braun G., Frimmel F. H. Influence of NOM on the mobility of metal (loid) s in water-saturated porous media // *Aquatic geochemistry*. 2010. V. 16. №. 1. P. 85-100.
155. Sposito G. *The chemistry of soils*. New York: oxford un.press, 2008. 342 P.
156. Карпюк Л.А. Алкоксильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства // автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва (2008).
157. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А.. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметилenguанидина // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 322. №3. С. 18-21.
158. Карпюк Л.А., Калакин А.А., Перминова И.В. и др. Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана. // *вестн. Моск. Ун-та, 2008. сер.2. химия. Т.49, №6*
159. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А. Б., Фетюхина Е. Г. Кремний и гуминовые кислоты: Моделирование взаимодействий в почве // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2011. Т. 13. №4. С. 550-557.

160. Перминова И.В. Пономаренко С., Карпюк Л. и др. Дизайн адгезионных гуминовых полимеров и их самосборка в биосовместимые нанопокрyтия // Тезисы Второго Международного форума по нанотехнологиям (Роснанофорум). Москва, 2009. С. 521–523.
161. Сагидуллин А. К., Смоляков Б. С., Левченко Л. М., Галицкий А. А., Бычков А. Л., Журнал прикладной химии. Т. 86. № 12. С. 1919-1924.
162. Отчёт «Рынок сорбентов и фильтров России», национальное исследовательское агентство EPA Inc, США, 2010.
163. Sehaqui H., Michen B., Marty E., Schaufelberger L., Zimmermann T. Functional cellulose nanofiber filters with enhanced flux for the removal of humic acid by adsorption // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016. V. 4. №. 9. P. 4582-4590.
164. Sehaqui H., Schaufelberger L., Michen B., Zimmermann T. Humic acid desorption from a positively charged nanocellulose surface // Journal of colloid and interface science. 2017. №. 504. P. 500.
165. Chang M. Y., Juang R. S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. V. 278. №. 1. P. 18-25.
166. Краткая химическая энциклопедия // ред. Кнунянц И.Л., 1964г. Т.3. 564 с.
167. Феофилова Е. П., Мысякина И. С. Лигнин: химическое строение, биодegradация, практическое использование (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2016. Т. 52. №. 6. С. 559-569.
168. Жеребкер А. Я. Изучение строения гуминовых веществ методами изотопного обмена и масс-спектрометрии // диссертация на соискание степени кандидата химических наук. МГУ: Москва, 2017. 143 с.
169. Подгорбунских Е.М., Рябчикова Е.И., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Изменения структуры полимеров клеточной стенки при термомеханическом воздействии на высоколигнифицированное растительное сырье // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 473. № 2. С. 181-184.
170. Шуваева О. В., Полякова Е. В. Определение кальция, магния, железа, меди, цинка и фосфора в сыворотке крови методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60, № 10. С. 1054-1058.
171. Malcolm R. L., MacCarthy P. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research // Environmental science & technology. 1986. Т. 20. №. 9. С. 904-911.
172. Бажина Н. Л., Ондар Е. Э., Дерябина Ю. М. Специфика поглощения света в видимой и ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв Западной части территории Тувы // Вестник Оренбургского государственного университета. 2014. №. 6 (167).
173. Кононова М. М., Бельчикова Н. П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектрофотометрии // ДАН СССР. 1950. Т. 72. №. 1. С. 125.
174. Salfeld J.C. Optical measurements on humus systems. Sympos. «Humus et Planta, V», Prague, 1971. 257 p.
175. Bychkov A. L., Ryabchikova E. I., Korolev K. G., Lomovsky O. I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. 2012, №. 47, p. 260-267.
176. Savkin V.M. Dvurechenskaya S.Ya. Influence of Long-Standing Changes of Hydrological and Hydrochemical Regime of Novosibirsk Reservoir on Ecological Conditions of Water Use//Contemporary Problems of Ecology, 2010. V.3. № 4. P.481- 486.

-
177. Брянская А.В., Двуреченская С.Я., Пузанов А.В., Пельтек С.Е. // Исследования токсичности сточных вод, поступающих в Новосибирское водохранилище // Вода: химия и экология. 2013. Т. 63 № 9 С. 19-23.
178. Васильев О.Ф., Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Попов П.А. Водохозяйственные и экологические проблемы Новосибирского водохранилища // Водные ресурсы. 1997. № 24. С. 581-589.
179. Двуреченская С.Я., Булычева Т.М. Гидрохимический режим и качество воды Новосибирского водохранилища // Многолетняя динамика водно-экологического режима Новосибирского водохранилища. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. С. 54-89.
180. Smolyakov B. S., Bortnikova S. B., Zhigula M. V., Bogush A. A., Ermolaeva N. I., Artamonova S. Y. Mesocosm-based estimation of the consequences of complex contamination of a freshwater body by metal salts // Water Resources. 2004. V. 31. №. 3. P. 333-342.
181. Belevantsev V.I., Ryzhikh A.P., Smolyakov B.S. Diurnal and Vertical Variability of pH (O₂), and Eh in the Novosibirsk Water Reservoir // Russian Geology and Geophysics, 2008, №. 49, P. 673-681
182. Бруевич С.В. Проблемы химии моря. Москва: Наука, 1978, 335 с
183. Смоляков Б.С., Плеханов Д.Ф. Оценка первичной продукции в пресном водоеме по суточной динамике рН воды // Журнал экологической химии. 1994. Т. 3. № 3-4. С. 201-205
184. Смоляков Б.С., Плеханов Д.Ф. Оценка первичной продукции в пресном водоеме по суточной динамике рН воды // Журнал экологической химии. 1994. Т. 3. № 3-4. С. 201-205
185. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот
186. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
187. Ketris M. P., Yudovich Y. E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals //International Journal of Coal Geology. 2009. Т. 78. №. 2. С. 135-148.
188. Каюгин А.А., Распопова А.И., Кремлева Т.А. Адсорбция кадмия на каолините в присутствии гуминовых кислот // Вестник тюменского государственного ун-та, выпуск 3, 2008, с 138-146
189. Goldberg S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models//In chemical equilibrium and reaction models. 1995. Vol 42. Pp 75-95.
190. Freundlich A., Alemu A. Multi quantum well multijunction solar cell for space applications // physica status solidi (c). 2005. V. 2. №. 8. P. 2978-2981.
191. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum //Journal of the American Chemical society. 1918. Т. 40. №. 9. С. 1361-1403.
192. Ganesan P., Kamaraj R., Vasudevan S. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2013. Т. 44. №. 5. С. 808-814.
193. Peletsky V.N., Korobeinicheva I.K., Bogdanova T.F., Molodtsov S.G., Derendyaev B.G. // Analyt. Chim. Acta. 2000. V. 409. P. 181
194. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Москва-Ленинград: гос. издательство технико-теоретической литературы, 1952 г, 589 с.
195. Haenel M. W. Recent progress in coal structure research //Fuel. 1992. Т. 71. №. 11. С. 1211-1223.
196. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies. Boston: Springer Science & Business Media, 2001. 208 p. DOI 10.1007/b114163

-
197. Shapolova E. G., Lomovskij O. I. // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. Vol. 42. N 7. P. 777-782.
198. Нагиев Т. М. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода // *Успехи химии.* 1985. Т. 54. №. 10. С. 1654-1673.
199. Deutsch J. C. // *Analytical biochemistry.* 1998. Vol. 255. N 1. P. 1-7.
200. Bendich A., Machlin L. J., Scandurra O., Burton G. W., Wayner D. D. M. The antioxidant role of vitamin C // *Advances in Free Radical Biology & Medicine.* 1986. Т. 2. №. 2. С. 419-444.
201. Тайц Е. М., Андреева И.А. .Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
202. Zherebtsov S., Malyshenko N., Bryukhovetskaya L., Ismagilov Z. // *E3S Web of Conferences.* 2017. Vol. 21. EDP Sciences. p. 02022
203. Скрипкина Т.С., Бычков, А. Л., Тихова, В. Д., Ломовский О. И. Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот бурого угля с перкарбонатом натрия // *Химия твердого топлива*, 2018, №6, С.16-20.
204. Urazova, T. S., Bychkov, A. L., Lomovskii, O. I. Mechanochemical Modification of the Structure of Brown Coal Humic Acids for Preparing a Sorbent for Heavy Metals // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, No. 5, pp. 651–655.
205. Рожанская О.А., Ломовский О.И., Скрипкина Т.С., Бычков А.Л. Гуминовый механокомпозит как средство управления морфогенезом нута (*Cicer Arietinum*) in vitro // *Успехи современной науки и образования*, 2016, № 11, Т. 6, с.117-121.
206. Donohoe B. S., Decker S. R., Tucker M. P., Himmel M. E., Vinzant, T. B. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment // *Biotechnology and Bioengineering.* 2008. Т. 101. №. 5. С. 913-925.
207. Park B. D., Wi S. G., Lee K. H., Singh A. P., Yoon T. H., Kim, Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques // *Biomass and Bioenergy.* 2003. Т. 25. №. 3. С. 319-327.
- 208 Liu A., Wu R. C., Eschenazi E., Papadopoulos K. AFM on humic acid adsorption on mica // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. Т. 174. №. 1-2. С. 245-252.
- 209 Urazova, T. S., Bychkov, A. L., Lomovskii, O. I. Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acids // *Russian chemical Bulletin*, V. 64, I. 5, 2015, P. 1183-1188.
210. Taneda H., Hosoya S., Nakona J., Chang H.-M., *Poster Presentations Int. Symp. on Wood and Pulping Chem*, Vancouver, 1985.
211. Smolyakov B.S., Ryzhikh A.P., Romanov R.E. The fate of Cu, Zn, and Cd in the initial stage of water system contamination: The effect of phytoplankton activity // *J. Haz. Mat.* 2010. V. 184. P. 819-825.
212. Миркин Б.М., Наумова Л.Г. *Основы общей экологии.* М.: Университетская книга, 2005. 236 с.
213. Tikhonov V. V., Orlov D. S., Lisovitskaya O. V., Zavgorodnyaya Y. A., Byzov B. A., Demin V. V. Sorption of humic acids by bacteria // *Microbiology.* 2013. V. 82. №. 6. P. 707-712.
214. Petersen R.C. The contradictory biological behavior of humic substances in the aquatic environment. In: *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*, Berlin Heidelberg: Springer-verlag, 1991. P. 369-389
215. Skripkina, T.S., Bychkov, A.L., Tikhova, V.D., Smolyakov, B.S., Lomovsky O.I. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water // *Environmental Technology & Innovation*, V.11, 2018, p. 74-82.

Приложение 1



**МЭРИЯ
города Новосибирска**

Департамент транспорта
и дорожно-благоустроительного
комплекса мэрии города Новосибирска

630099, г. Новосибирск - 99
Красный проспект, 34
Тел. 227-42-22, факс 227-47-36

от 02.04.2015 № 24/01-17/02569
им 6С22ДК

На № _____ от _____

Начальнику департамента промышлен-
ности, инноваций и предпринима-
тельства мэрии города Новосибирска

А. Н. Люлько

Уважаемый Александр Николаевич!

На Ваше обращение от 06.03.2015 № 19/01-15/00431, по вопросу выделения для испытаний деградированного участка площадью 20 – 30 кв.м, сообщаем следующее.

Департамент транспорта и дорожно-благоустроительного комплекса мэрии города Новосибирска не возражает против тестовых испытаний на участке вдоль Каменской магистрали, между ул. Военной и Октябрьской магистралью.

Приложение: Схема размещения участка 1 экз. на 1 л.

Начальник департамента

В. А. Жарков

Салахов
2247588

488
08.04

Приложение 3



Общество с ограниченной
ответственностью
«Газпром добыча Кузнецк»
(ООО «Газпром добыча Кузнецк»)

проект Октябрьский, д.4, г. Кемерово,
Кемеровская область, Российская Федерация, 650991
тел.: +7 (3842) 52-50-48, факс: +7 (3842) 52-50-48

e-mail: info@gazprom-dobycha-kuznetsk.ru

ОКПО 26624330, ОГРН 1024201465651, ИНН 4216000032, КПП 420501001

24.08.2018 № 02-5/1676

на № _____ от _____

ВРИО директора
ФГБУН «Институт химии твердого
тела и механохимии Сибирского
отделения Российской академии наук»,
д.х.н.

А.П. Немудрому

Об испытании сорбента

Уважаемый Александр Петрович!

Прошу рассмотреть возможность предоставления пробной партии гуминового сорбента, разработанного в лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН (далее – лаборатория), с целью проведения испытаний по оценке его эффективности для очистки пластовых вод метаноугольных скважин. Полученные по итогам испытаний результаты будут переданы сотрудникам лаборатории по электронной почте.

Главный инженер – первый заместитель
генерального директора

А.В. Альмухаметов