

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ж. БАЛАСАГЫНА**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И. РАЗЗАКОВА**

Диссертационный совет К 02.21.639

На правах рукописи

УДК [544.353.2+544.726](043.3)

ДЖУНУШАЛИЕВА АЙНУР КАЛЫЧБЕКОВНА

**ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЕ,
ГУМИНЕ БУРОГО УГЛЯ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек-2022

Работа выполнена на кафедре ЮНЕСКО физической и коллоидной химии факультета химии и химической технологии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына

Научный руководитель: **Карабаев Султан Осмонович**, доктор химических наук, профессор, Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, заведующий кафедрой ЮНЕСКО физической и коллоидной химии, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Официальные оппоненты: **Сейлханова Гульзия Амангельдыевна**, доктор химических наук, профессор, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, профессор кафедры физической химии, катализа и нефти, г. Алматы, Республика Казахстан

Айткеева Чолпон Алымкуловна, кандидат химических наук, доцент, Международная Высшая школа медицины, доцент кафедры естественно-научных дисциплин, г. Бишкек, Кыргызская Республика

Ведущая (оппонирующая) организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 199178, Санкт-Петербург, 14-я линия В.О., д.39

Защита диссертации состоится 25 марта 2022 г. в 16:00 ч. на заседании диссертационного совета К 02.21.639 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына и Кыргызском государственном техническом университете им. И. Раззакова по адресу: 720033, г. Бишкек, ул. Фрунзе, 547. Идентификатор доступа к защите диссертации в режиме онлайн: <https://vc.vak.kg/b/022-lfc-ppu-c1c>

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына (720033, г. Бишкек, ул. Жибек Жолу, 394) и Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова, (720044, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова, 66), на сайте <http://dissovetchem.knu.kg>

Автореферат разослан 24 февраля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Субанкулова Д.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Разработки, синтезирующие достижения в сфере базовых технологий: нанотехнологии, биотехнологии, технологии новых материалов, определили вектор современного развития физической и коллоидной химии в области супрамолекулярных систем, в которых реализуются такие принципы организации и функционирования материи как молекулярное распознавание, селективное связывание, взаимодействие рецептор - субстрат и т.д.

В ряду супрамолекулярных систем, обладающих рядом специфических свойств, надмолекулы гуминовых кислот и гумина представляют особый интерес. Так, многочисленными исследованиями установлено стимулирующее действие гуминовых кислот на рост и развитие растений. Сорбционные свойства гуминовых веществ обуславливают их способность связывать ионы тяжелых металлов из растворов. При этом отмечается, что не в полной мере изучено влияние совокупности гидрофобно-гидрофильных свойств гуминовых кислот на их адсорбционную активность, способность находиться в растворах, мигрировать с током влаги или оставаться на месте своего образования, формируя характерную для конкретных экологических условий дифференциацию гумусового профиля. Сведения об адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на гумине, как в отечественной, так и зарубежной литературе незначительны.

Недостаточность указанной выше информации, в том числе по морфологии поверхности гуминовых кислот, гумина, их активированных форм, невозможность описания состава гуминовых веществ химической формулой обуславливают актуальность систематических исследований поверхностных и сольватационных свойств этих природных объектов в гетерогенных водно-электролитных системах.

Связь темы диссертации с приоритетными научными направлениями, научными проектами. Работа выполнена согласно тематическому плану НИР кафедры ЮНЕСКО физической и коллоидной химии КНУ им. Ж. Баласагына: «Природные углеродные матрицы: выделение, анализ, исследование свойств адсорбционных слоев и молекулярных ансамблей в водных растворах ионов тяжелых металлов, низкомолекулярных органических лигандов» (2013-2018 гг), проектов НИР МОН КР: «Природные дисперсные материалы Кыргызстана: выделение, анализ, исследование свойств адсорбционных слоев и молекулярных ансамблей в растворах» (№ гос. регистр. 0005736), «Природные дисперсные материалы Кыргызстана: морфология поверхности активированных форм, характеристика избыточных адсорбционных и сольватационных свойств из растворов органических ионов, катионов тяжелых металлов» (№ гос. регистр. 0006985).

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение адсорбционных, сольватационных свойств гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече, их механохимически диспергированных форм в водных растворах ионов тяжелых металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Сопоставительная характеристика морфологии поверхности исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече, включая определение удельной площади поверхности исследуемых углеродных матриц адсорбционным методом.
- Обоснование механизмов и типов адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече в твердой фазе.
- Определение сольватационных избытков ионов тяжелых металлов на структурных единицах надмолекул исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты бурого угля Кара-Кече в водных растворах.

Научная новизна работы. Впервые проведены исследования адсорбционных, сольватационных свойств исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече в водных растворах ионов тяжелых металлов. Дана сопоставительная характеристика морфологии поверхности, удельной площади поверхности исследуемых природных углеродных матриц, выделенных из бурого угля Кара-Кече. В рамках концепции сольватационного избытка показана возможность оценки размерного эффекта структурных единиц надмолекул исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты бурого угля Кара-Кече, реакционные центры которых насыщены ионами тяжелых металлов в водных растворах.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты исследования указывают на один из возможных способов рационального использования вторичных источников углеродного сырья Кыргызстана, нетопливного применения высокосолевых, среднекалорийных бурых углей Кара-Кече. В ряду исследованных углеродных матриц, исходный образец гумина бурого угля Кара-Кече рекомендован как наиболее эффективный сорбент для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов. Оценка размерного эффекта структурных единиц надмолекул исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты бурого угля Кара-Кече, насыщенных ионами тяжелых металлов в водных растворах, может быть использована в разработке методологии по ее применению в сельском хозяйстве, в решении экологических задач.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Морфология поверхности, удельная площадь поверхности, энергодисперсионные и ИК-спектры исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече.
- Сопоставительная характеристика адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече в твердой фазе.

- Характеристика сольватационных избытков ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты бурого угля Кара-Кече в водных растворах.

- Размерная оценка структурных единиц надмолекул исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, реакционные центры которых насыщены ионами тяжелых металлов в водных растворах.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно получен и обработан методами математической статистики весь массив первичных экспериментальных данных. Проведен комплексный анализ результатов изотермической адсорбции ионов тяжелых металлов на твердых адсорбентах с обоснованием предполагаемых механизмов и типов адсорбции в исследуемых системах. Соискателем показана возможность применения концепции сольватационного избытка для описания эффектов избирательной сольватации ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте в водно-электролитных растворах. Дана оценка размеров структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты, реакционные центры которых насыщены ионами тяжелых металлов в водных растворах.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационной работы докладывались на международных и республиканских конференциях: «The Seventh International Conference on Material Technologies and Modeling», Ариэль, Израиль, 2012; «Республиканская научно-практическая конференция: Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы», Бишкек, Кыргызстан, 2013; «The twelfth Russian - Israeli Bi-National workshop», Иерусалим, Израиль, 2013; «10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids» Париж, Франция, 2014; «Международная научно-практическая конференция: Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза» Стерлитамак, Российская Федерация, 2021; «Международная научно-практическая конференция: Практические аспекты нефтепромышленной химии» Уфа, Российская Федерация, 2021; «17th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2021)» Мальта, 2021.

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По результатам исследований опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, индексируемых системами «Scopus», «РИНЦ», получен патент Кыргызской Республики.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников. Диссертация изложена на 115 страницах компьютерного текста, содержит 32 рисунка, 21 таблицу, список использованных источников включает 125 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В главе 1 представлен обзор литературы, посвященный строению, свойствам, реакционной способности гуминовых веществ, применению избыточных термодинамических функций в описании поверхностных и сольватационных свойств многокомпонентных систем (Русанов А.И., Уимен Дж., Пендин А.А.). Отмечается небольшое количество работ, посвященных морфологическим особенностям поверхности гуминовых веществ, характеристикам их адсорбционных и сольватационных свойств в водно-электролитных растворах. Мало изучены полезные свойства гумина как сопутствующего вещества при выделении гуминовых кислот из бурых углей. Остается актуальной задачей возможность описания взаимодействий природных углеродных матриц с ионами тяжелых металлов в гомогенных и гетерогенных системах при использовании избыточных термодинамических функций.

В главе 2 методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии, адсорбции дана характеристика морфологии поверхности, элементного состава, структурных фрагментов и функциональных групп, удельной площади поверхности ряда углеродных сорбентов: исходные образцы гуминовой кислоты (GK) и гумина (GU) угля Кара-Кече, механохимически диспергированные образцы гуминовой кислоты (GKd) и гумина (GUd) угля Кара-Кече.

Сопоставительная характеристика морфологии поверхности исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече. Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе JSM 6510 при использовании детектора вторичных электронов (SEI). На рис.1 представлены фотографии поверхности исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, гумина при 200-кратном и 15000-кратном увеличении.

Из рис.1 видно, что поверхность частиц механохимически диспергированного образца гуминовой кислоты, как и исходного, плоская, не пронизана порами и капиллярами, на ней отсутствуют всякого рода шероховатости. Частицы механохимически диспергированного образца гумина, как и исходного, нерегулярной, осколочной формы с развитой пористой поверхностью. Максимальный размер отдельных пор достигает 200 нанометров. Однако, после механохимического диспергирования, пористость GUd меньше, чем у GU.

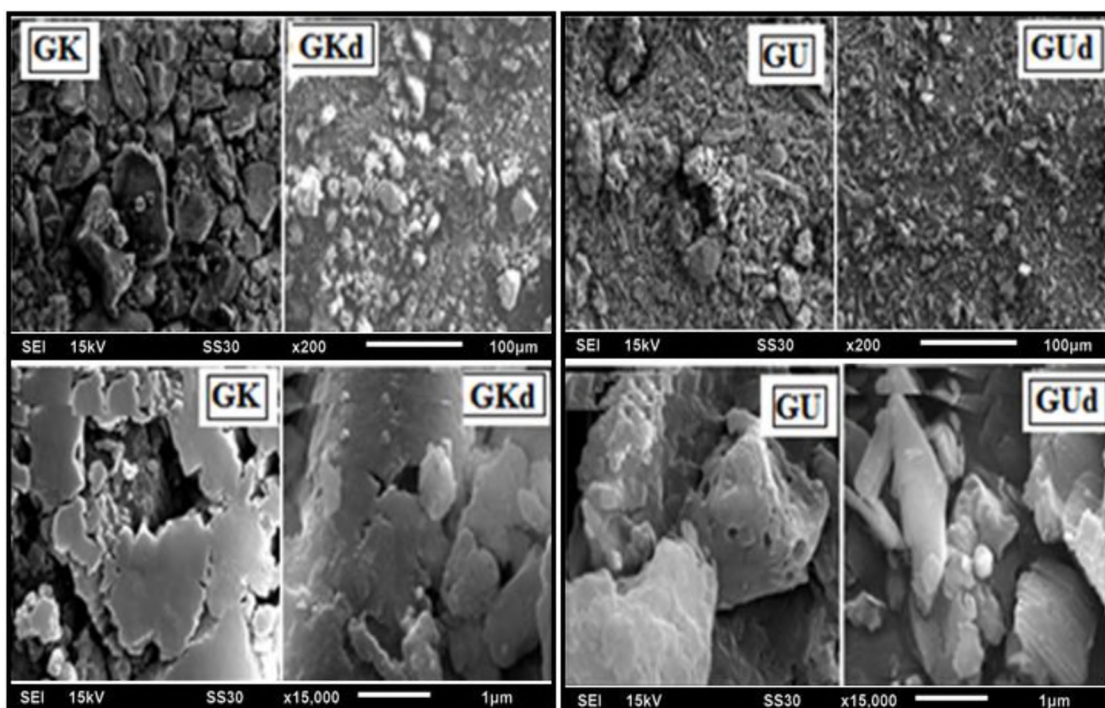


Рисунок 1 - Фотографии поверхности исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече при 200- и 15000-кратных увеличениях

Сопоставительная характеристика энергодисперсионных спектров исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече. На рис.2 представлены фотографии исследуемых образцов гуминовой кислоты и гумина с указанием точек поверхности (1, 2), в которых снимался энергодисперсионный спектр.

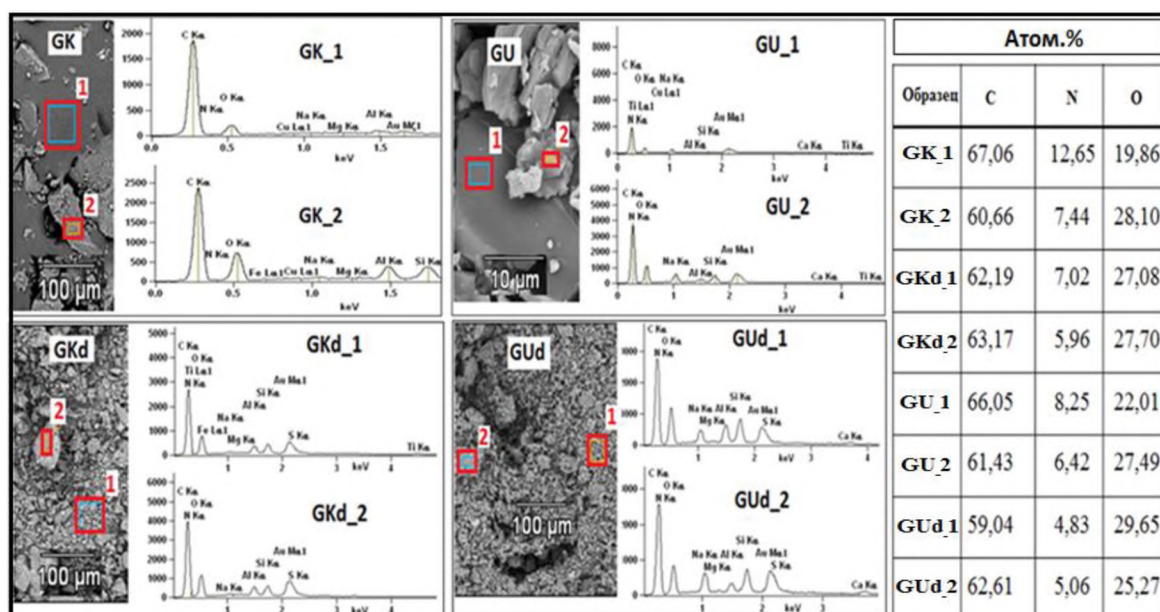


Рисунок 2 - Энергодисперсионные спектры в заданных точках поверхности (1, 2) исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече

Заметим, что в качестве детектора использовался энергодисперсионный спектрометр (EDS) с азотным охлаждением NSS7. Как показывают энергодисперсионные спектры, содержание основных элементов (C, N, O) в разных точках поверхности исходных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече довольно сильно меняется. Механохимическая обработка исходных образцов заметно нивелирует разницу в содержании основных элементов, а также размерах частиц в различных точках поверхности механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина. Таким образом, механохимически диспергированные образцы гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече, по сравнению с исходными, являются более однородными по содержанию основных элементов и размерам частиц.

Сопоставительная характеристика ИК-спектров исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече. На рис. 3 представлены ИК-спектры всех исследуемых образцов, записанные на ИК-Фурье-спектрометре Varian в таблетках с KBr в соотношении 1: 300, в интервале значений частот от 450 до 3500 см^{-1} .

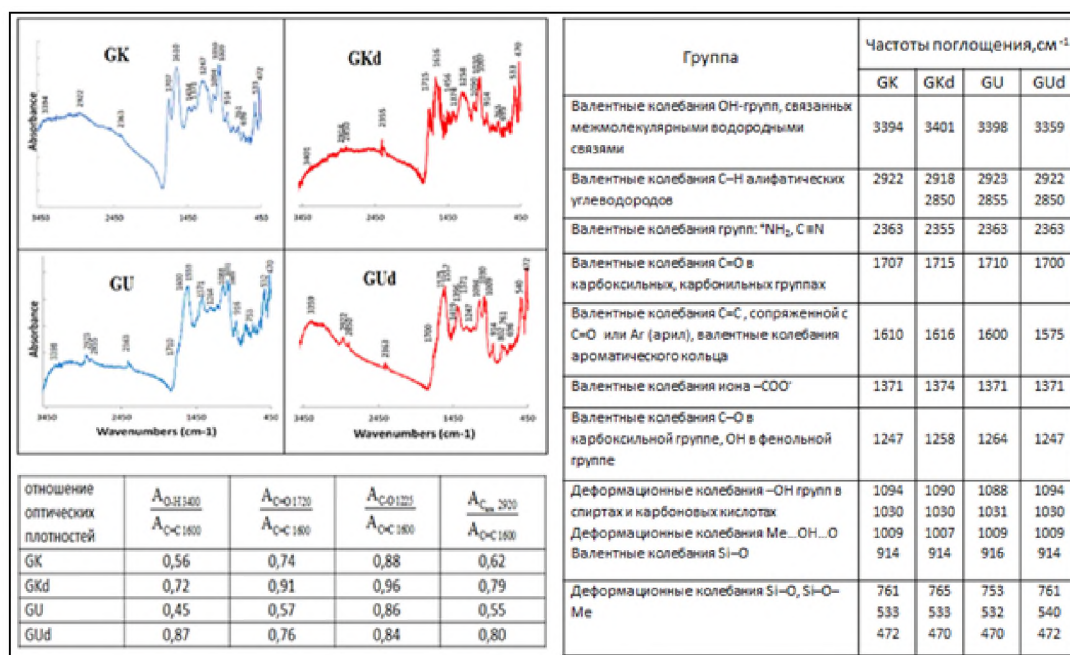


Рисунок 3 - ИК-спектры, максимумы характеристических полос поглощения важнейших атомных группировок исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече

Все спектры имеют высокую степень подобия. По большинству характеристических полос ИК-спектры исследуемых образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече совпадают или являются аналогичными. Сравнительный анализ показывает, что все образцы характеризуются наличием конденсированных ароматических систем, алифатических и алициклических углеводородных групп, а также кислородсодержащих

функциональных групп (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные). Все образцы содержат минеральные компоненты. Проведена оценка относительного содержания функциональных групп в образцах по отношению оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряжённым системам (1600 см^{-1}). Расчеты показали, что относительное количество всех функциональных групп по отношению к относительному количеству ароматических полисопряжённых систем заметно возросло для механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече. Очевидно, при механической обработке исходных образцов происходит частичная деструкция ароматического каркаса, составляющего основу макромолекул гуминовой кислоты и гумина.

Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече. Площадь поверхности углеродных сорбентов определялась адсорбционным методом. В качестве адсорбатов использованы катионы метиленового голубого и феррицения, соответственно. Площадка, которую занимает заряженная зондовая частица на поверхности твердого тела, определялась расчетным путем, при использовании демонстрационной версии квантово-химической и молекулярно-динамической программы Nupur Chem 8.0.8. Результаты приведены на рис.4.

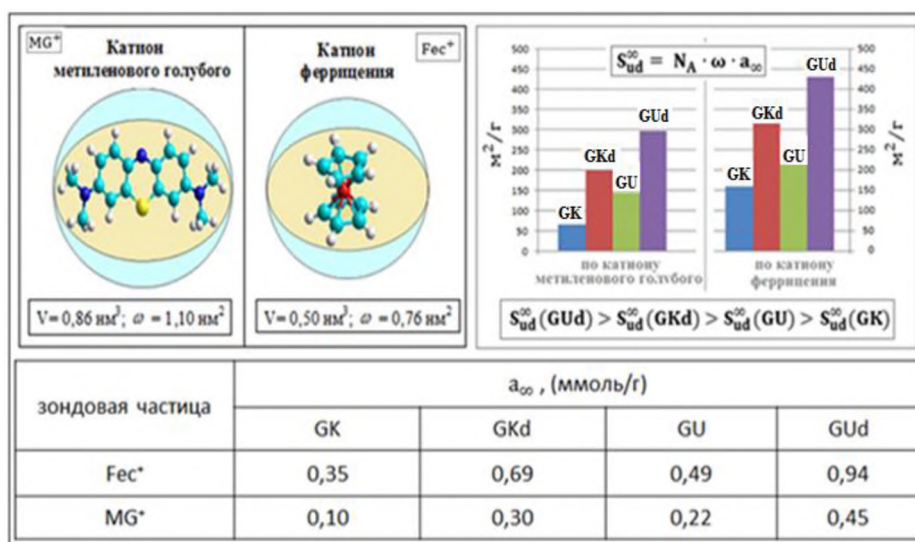


Рисунок 4 - Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности исходных, диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече

Там же представлены предельные значения удельной площади поверхности $S_{уд}^{\infty}$ исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече, определенные, как по катиону метиленового голубого, так и феррицения. Легко видеть, что эти величины располагаются в однотипные ряды. Однако, независимо от природы зондовых частиц, особенностей их связывания на активных центрах углеродных сорбентов, механохимически диспергированный образец гумина угля Кара-Кече обладает наибольшим значением удельной площади поверхности, а исходный образец гуминовой кислоты – наименьшим.

В главе 3 представлены результаты исследований адсорбционных, сольватационных свойств гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече, их механохимически диспергированных форм в водных растворах ионов тяжелых металлов.

Адсорбция ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, из водных растворов на исходном и диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече. Экспериментальные данные изотермической адсорбции, pH растворов адсорбатов представлены на рис.5.

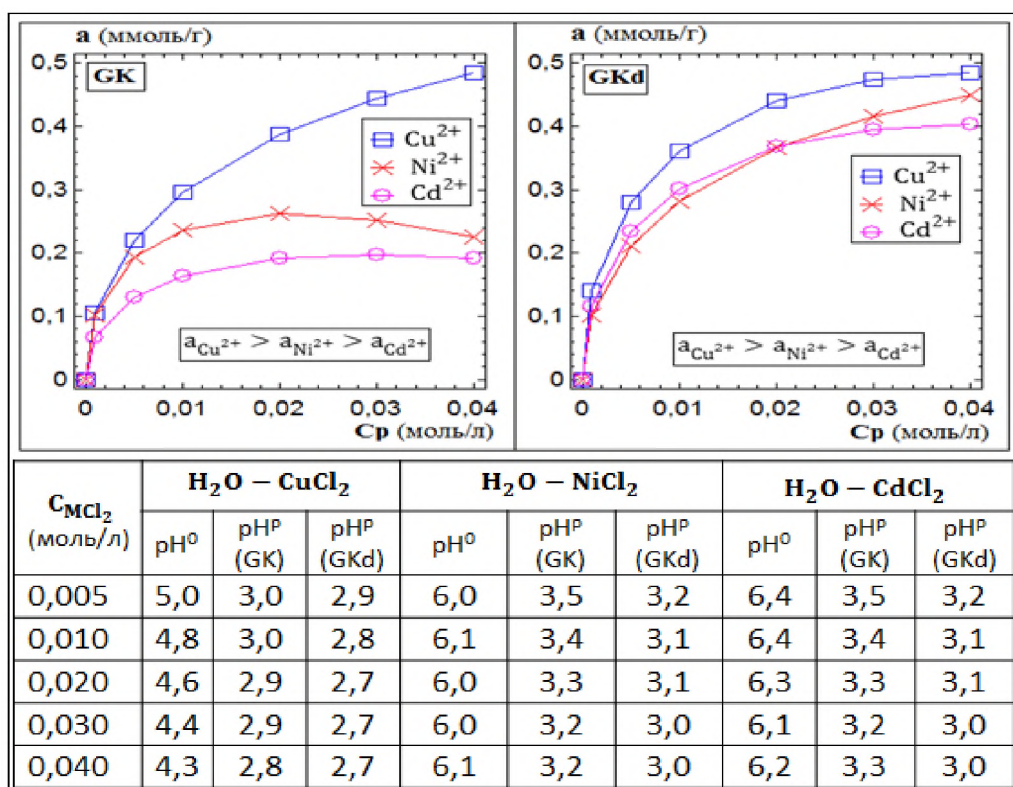


Рисунок 5 – Изотерма адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном и диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече при 298 К

Из рис. 5 видно, что величины адсорбций ионов тяжелых металлов из водных растворов на диспергированном образце гуминовой кислоты не меньше, чем на исходном. При этом, как для исходного, так и диспергированного образцов гуминовой кислоты, величины адсорбций располагаются в ряд, однотипный ряду для констант устойчивости ацетатных комплексов ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно. Наблюдается значительное уменьшение pH водно-электролитных растворов после адсорбции ионов тяжелых металлов, как на исходном, так и диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече. Наряду с этим, экспериментальные данные по адсорбции ионов из растворов на исследуемых образцах гуминовой кислоты рассмотрены в координатах уравнения Ленгмюра. Результаты приведены на рис.6.

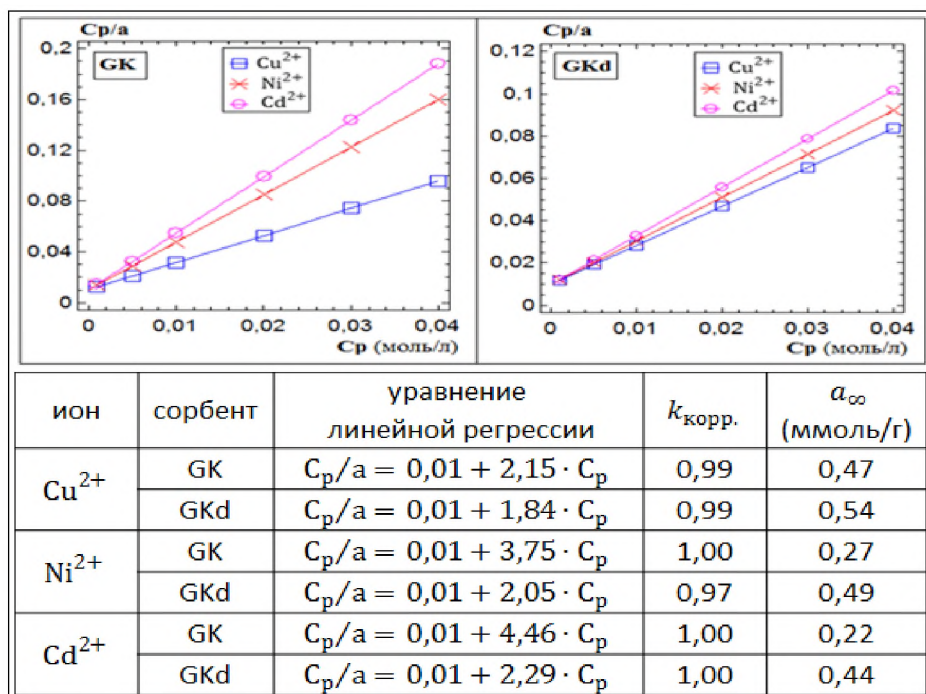


Рисунок 6 – Линеаризация данных адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече в координатах уравнения Ленгмюра

Из рис. 6 видно, что имеют место линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции. В связи с этим, параметры уравнений линейной регрессии использованы для расчета предельных значений адсорбций ионов тяжелых металлов на исследуемых образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече. Таким образом, совокупность полученных результатов дает основание считать, что адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов, как на исходном, так и диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-

Кече протекает по ионообменному механизму Ленгмюровского типа, с участием, в основном, поверхностных карбоксильных групп углеродных сорбентов. Увеличение адсорбции ионов тяжелых металлов на диспергированном образце гуминовой кислоты, по сравнению с исходным, объясняется большей доступностью поверхностных карбоксильных групп к ионному обмену более однородного по размерам частиц и содержанию основных элементов механохимически диспергированного образца сорбента.

Адсорбция ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, из водных растворов на исходном и механохимически диспергированном образцах гумина угля Кара-Кече. Экспериментальные данные представлены на рис.7.

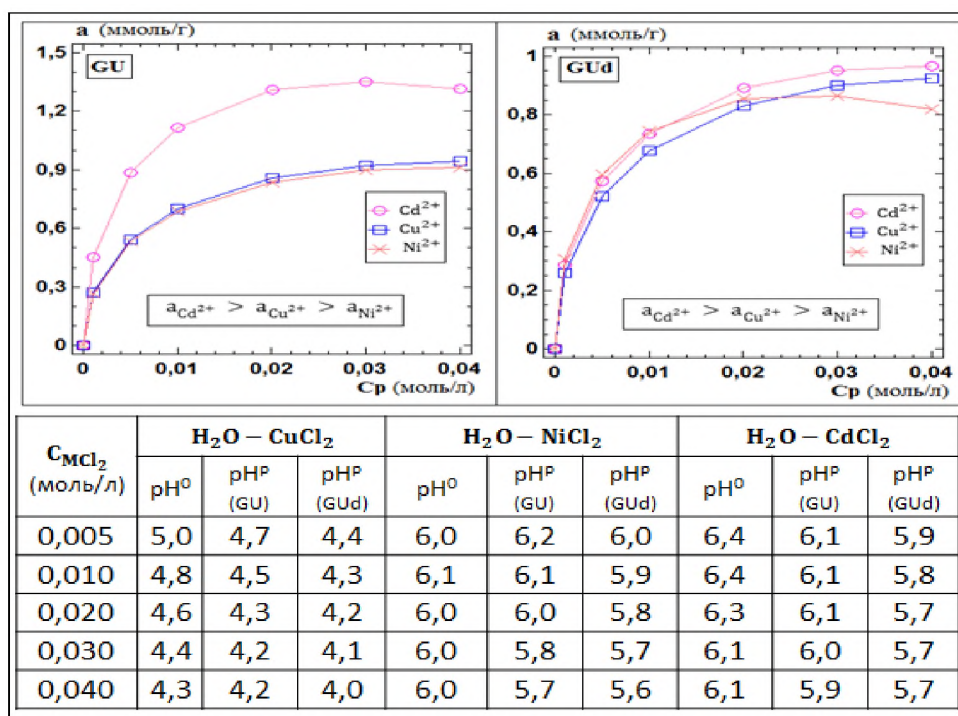


Рисунок 7 – Изотерма адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходном и механохимически диспергированном образцах гумина угля Кара-Кече при 298 К

Видно, что в отличие от гуминовой кислоты, pH водных растворов ионов тяжелых металлов после адсорбции на образцах гумина угля Кара-Кече меняется незначительно, а адсорбция ионов тяжелых металлов на исходном гумине выше, чем на его механохимически диспергированном образце. При этом величины адсорбций для исходного и диспергированного образцов гумина угля Кара-Кече, в отличие от образцов гуминовой кислоты угля Кара-Кече, располагаются в лиотропный ряд, характерный для случая избирательной адсорбции заряженных частиц на твердых адсорбентах.

Обращает на себя внимание, что линейаризация зависимости адсорбции от равновесной концентрации адсорбата, необходимая для определения предельных значений адсорбций, оказалась возможной в координатах уравнения Дубинина-Радускевича, что видно из рис.8.

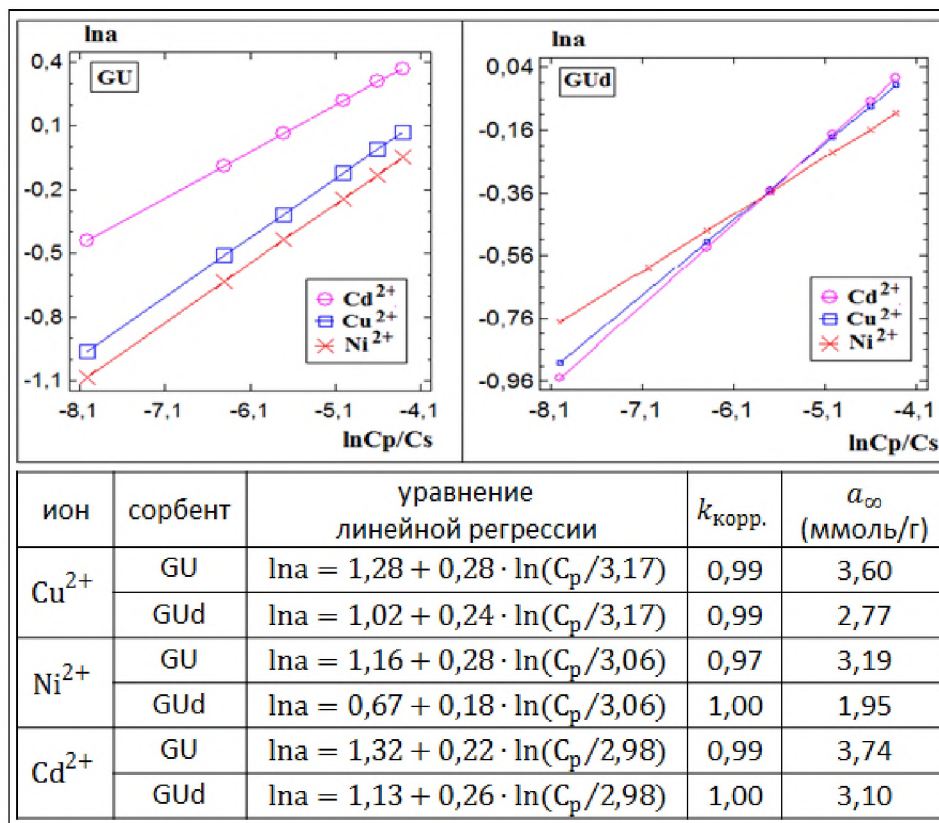


Рисунок 8 – Линейаризация данных адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на образцах гумина угля Кара-Кече в координатах уравнения Дубинина-Радускевича

Таким образом, совокупность полученных данных для исходного и диспергированного образцов гумина угля Кара-Кече позволяет считать, что ионообменный механизм адсорбции на поверхностных карбоксильных группах сорбента частично сохраняется. Вместе с тем, в отличие от гуминовой кислоты угля Кара-Кече, на реакционных центрах исходного и диспергированного образцов гумина угля Кара-Кече, расположенных как в неровностях, так и в порах углеродной матрицы сорбентов, по-видимому, реализуется необменное связывание ионов тяжелых металлов из водных растворов. Необходимо отметить, что анализ экспериментальных данных в координатах уравнения Дубинина-Радускевича оправдан в случае объемного заполнения микропор сорбента. В связи с этим, роль поровой структуры гумина угля Кара-Кече в адсорбции из растворов ионов тяжелых металлов

нуждается в дополнительном обосновании. Для этого исходный образец гумина угля Кара-Кече был модифицирован таким образом, чтобы его пористость заметно уменьшилась при сохранении зольных элементов. Для этого была использована технология термовакuumного напыления исходного образца гумина угля Кара-Кече в тонкий слой на нейтральную подложку. Результаты проведенных экспериментов показали, что концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах до и после адсорбции на тонкослойном гумине почти не изменились. Следовательно, потеря пористости в тонкослойном гумине угля Кара-Кече приводит к потере его способности адсорбировать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Очевидно, что полученный результат свидетельствует о существенной роли поровой структуры гумина угля Кара-Кече в адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Сопоставительная характеристика адсорбционной ёмкости исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече. Предельные значения адсорбций ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте и гумине, соответственно, характеризуют адсорбционную ёмкость исследуемых природных углеродных матриц. Представляет практический интерес сопоставить эти значения между собой для определения наиболее эффективного адсорбента ионов тяжелых металлов из числа изученных образцов. Результаты проведенного рассмотрения представлены в виде гистограммы на рис. 9.

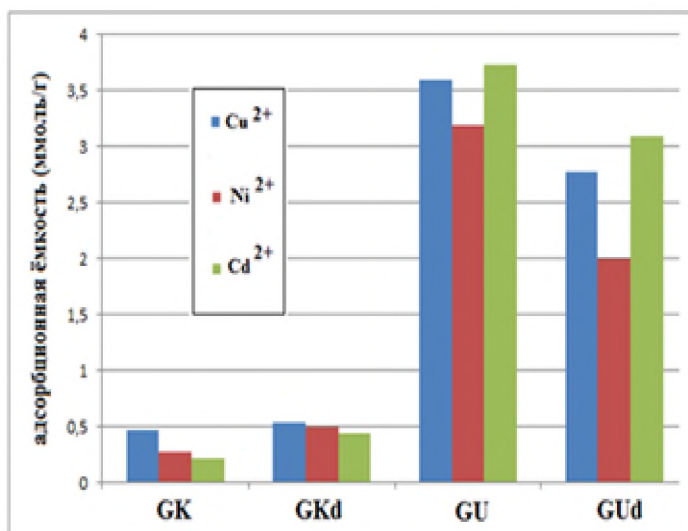


Рисунок 9 – Гистограмма адсорбционной ёмкости образцов гуминовой кислоты и гумина угля Кара-Кече по ионам тяжелых металлов при 298 К

Легко видеть, что адсорбционная ёмкость по ионам тяжелых металлов для исследованных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече увеличивается согласно ряду (1):

$$\mathbf{GK} < \mathbf{GKd} < \mathbf{GUd} < \mathbf{GU} \quad (1)$$

Таким образом, на основании проведенного рассмотрения можно заключить, что исходный образец гумина бурого угля Кара-Кече, из числа исследованных природных углеродных матриц, является наиболее эффективным адсорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Сольватационные избытки ионов тяжелых металлов на структурных единицах надмолекулы гуминовой кислоты угля Кара-Кече в водных растворах. Установление гетерогенного равновесия на границе гуминовая кислота в твердой фазе – водный раствор электролита сопровождается двумя сопряженными процессами: связыванием ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте в твердой фазе и связыванием ионов тяжелых металлов на структурных единицах надмолекулы гуминовой кислоты, локализованных в водно-электролитных растворах. Количественными характеристиками этих двух процессов, в условиях равновесия, являются поверхностные и сольватационные избытки. Анализ равновесных значений поверхностных избытков ионов тяжелых металлов (адсорбций) из водных растворов на исходном, механохимически диспергированном образцах гуминовой кислоты угля Кара-Кече в твердой фазе рассмотрен выше. Данный раздел главы 3 посвящен определению равновесных значений сольватационных избытков ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул исходного и механохимически диспергированного образцов гуминовой кислоты в водно-электролитных растворах.

При описании эффектов избирательной сольватации в водно-электролитных растворах использовано представление А.А. Пендина о сольватационном избытке. Опорное соотношение теории, применительно к исследуемой системе, можно записать в виде:

$$\Gamma_{M^{2+}(W)}^{GK(GKd)} = -\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\partial \lg Y_{GK(GKd)}^0}{\partial \lg a_{\pm}} \right)_{T,P,a_{GK(GKd)}} \quad (2),$$

где $\Gamma_{M^{2+}(W)}^{GK(GKd)}$ – сольватационный избыток иона (M^{2+}) над водой (W) на молекулярном ансамбле гуминовой кислоты в водно-электролитном растворе заданного состава; $Y_{GK(GKd)}^0$ – нулевой коэффициент активности гуминовой кислоты; a_{\pm} – средняя активность электролита.

Величины нулевых коэффициентов активности гуминовой кислоты были рассчитаны из данных о растворимости структурных единиц надмолекулы полиэлектролита в водных растворах ионов тяжелых металлов. В свою очередь, эффекты среды ($\lg Y_{GK(GKd)}^0$), при использовании метода нелинейной регрессии в пакете прикладных статистических программ «Statgraphics Centurion» (демонстрационная версия), описывались полиномами заданной степени разложения по логарифму средней активности хлоридов двухзарядных ионов тяжелых металлов. Аналитическим дифференцированием полиномов, в соответствии с уравнением (2), рассчитаны сольватационные избытки (СИ) ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул исходного, механохимически диспергированного образцов гуминовой кислоты в заданных составах водно-электролитных растворов. Значения СИ, в зависимости от концентраций ионов тяжелых металлов, визуализированы на рис. 10.

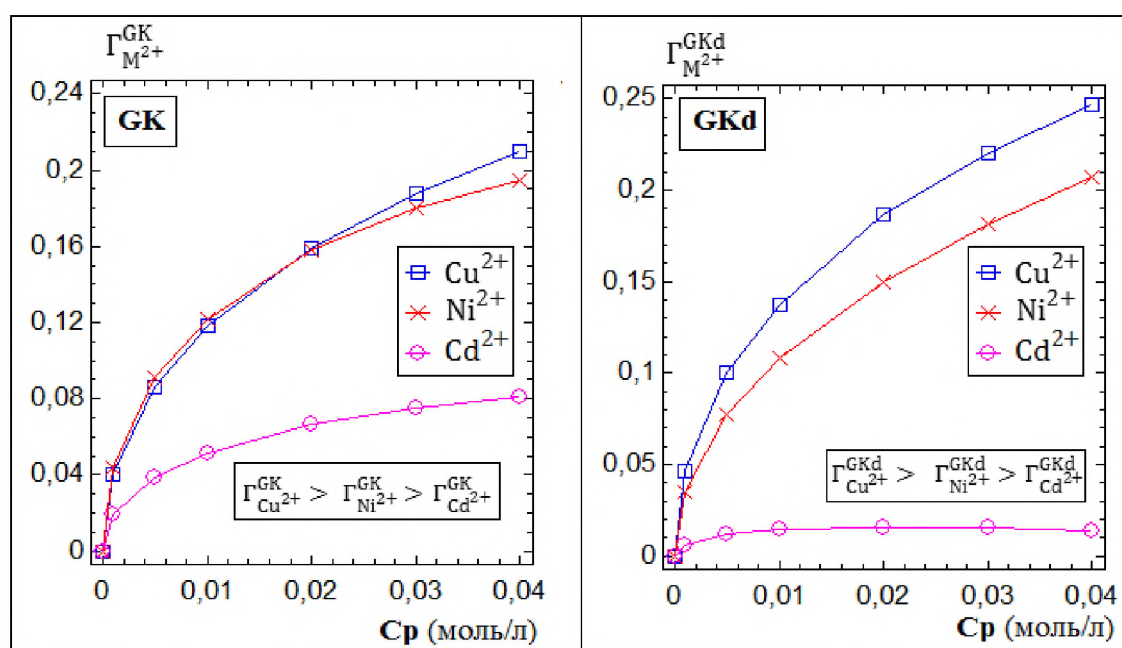


Рисунок 10 - Зависимости СИ ионов на образцах гуминовой кислоты от равновесных концентраций двухзарядных ионов металлов в водных растворах при 298 К

Легко видеть, что величины сольватационных избытков ионов на структурных единицах надмолекулы гуминовой кислоты положительные и возрастают при увеличении равновесных концентраций ионов тяжелых металлов в растворе. При этом, положительные значения величин сольватационных избытков характеризуют избыток иона металла над водой на структурных единицах молекулярного ансамбля гуминовой кислоты по сравнению с составом водно-

электролитного раствора в областях, не возмущенных макромолекулой. Обращает на себя внимание, что ряды для величин сольватационных избытков ионов на структурных единицах надмолекул исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты угля Кара-Кече одинаковы. Причем, ряды для сольватационных избытков также совпадают с рядами для адсорбций. Этот результат, по-видимому, обусловлен связыванием ионов тяжелых металлов на однотипных реакционных центрах структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты, находящихся как в твердой фазе полиэлектролита, так и локализованных в водно-электролитном растворе.

В рамках концепции сольватационного избытка размеры структурных единиц надмолекул исходной и диспергированной гуминовой кислоты, реакционные центры которых максимально заполнены ионами тяжелых металлов в растворе, можно оценить в виде радиуса сферы (Пендин А.А. и сотр.) по уравнению:

$$r_{GK(GKd)_{M^{2+}}} = \sqrt{\frac{S_{GK(GKd)}^{\infty} \cdot \Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty)}{4\pi N_A \cdot a_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty)}} \quad (3).$$

В уравнении (3) предельные значения сольватационных избытков - $\Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty)$, рассчитывались по уравнению (4), аналогичному одной из форм линейного уравнения Ленгмюра:

$$\frac{\Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)}}{C_{M^{2+}}^p} = \Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty) \cdot K - K \cdot \Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)} \quad (4).$$

Величины $\Gamma_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty)$, полученные методом линейной регрессии в координатах уравнения (4), а также значения $S_{GK(GKd)}^{\infty}$, $a_{M^{2+}}^{GK(GKd)}(\infty)$, взятые из рисунков 4, 7, 8, легли в основу расчетов размеров структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты, связанных с ионами тяжелых металлов в растворе. Результаты приведены в табл.1. Легко видеть, что во всех случаях размеры комплексов структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты с ионами тяжелых металлов в растворе $r_{GK(GKd)_{M^{2+}}}$ меньше одного нанометра. Таким образом, при установлении гетерогенного равновесия между исследуемым образцом гуминовой кислоты в твердой фазе и жидким раствором несимметричного электролита, в результате эффектов избирательности сольватации, образуются истинные слабокислые водные

растворы малоразмерных комплексов полиэлектролита с ионами тяжелых металлов.

Таблица 1 – Размеры структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты угля Кара-Кече, насыщенных ионами тяжелых металлов в растворе при 298 К

ион	исходный образец гуминовой кислоты				механохимически диспергированный образец гуминовой кислоты			
	$r_{GK,M^{2+}}$ (нм)	$a_{M^{2+}}^{GK}$ (ммоль/г)	$\Gamma_{M^{2+}}^{GK}$ (∞)	S_{GK}^{∞} (м ² /г)	$r_{GKd,M^{2+}}$ (нм)	$a_{M^{2+}}^{GKd}$ (ммоль/г)	$\Gamma_{M^{2+}}^{GKd}$ (∞)	S_{GKd}^{∞} (м ² /г)
Cu ²⁺	0,114	0,47	0,29	160,2	0,157	0,54	0,32	315,9
Ni ²⁺	0,131	0,27	0,22		0,160	0,49	0,30	
Cd ²⁺	0,093	0,22	0,09		0,102	0,44	0,11	
Примечание: Величины $S_{GK(GKd)}^{\infty}$ определены по феррицений катиону								

Полученный результат имеет важное практическое значение, поскольку позволяет обосновать один из механизмов миграции ионов тяжелых металлов, например, в кислых почвах с поверхностной влагой. Вместе с тем, возможность образования истинных растворов комплексов малоразмерных структурных единиц полиэлектролита с ионами металлов, не обладающих канцерогенными свойствами, очевидно, обеспечивает полезные биосферные регуляторные функции гуминовых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа показано, что поверхность исходного и диспергированного образцов гуминовой кислоты плоская, не пронизана порами и капиллярами, без шероховатостей. Частицы исходного и диспергированного образцов гумина нерегулярной, осколочной формы с развитой пористой поверхностью. Диспергированные образцы гуминовой кислоты и гумина, по сравнению с исходными, являются более однородными по содержанию основных элементов и размерам частиц.

Проведена сопоставительная характеристика ИК-спектров исследуемых углеродных матриц. Показано, что механохимически диспергированные образцы гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече, как и исходные, характеризуются наличием конденсированных ароматических систем, алифатических и алициклических углеводородных групп, а также кислородсодержащих функциональных групп.

При использовании в качестве зондовых частиц катионов метиленового голубого и феррицения, соответственно, показано, что механохимически диспергированный образец гумина бурого угля Кара-Кече обладает наибольшим значением удельной площади поверхности в ряду исследованных природных углеродных матриц.

Исследована адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече в твердой фазе. Установлено различие в механизме и типе адсорбции ионов тяжелых металлов на гуминовой кислоте и гумине. Показано, что в ряду исследованных природных углеродных матриц наиболее эффективным сорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов является исходный образец гумина бурого угля Кара-Кече.

Рассмотрены эффекты избирательной сольватации ионов тяжелых металлов на реакционных центрах структурных единиц надмолекул исходной и диспергированной гуминовой кислоты в водно-электролитных растворах заданного состава. Определены величины сольватационных избытков ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул исходного, механохимически диспергированного образцов гуминовой кислоты в жидкой фазе.

По данным о предельных значениях поверхностных и сольватационных избытков дана размерная оценка комплекса структурной единицы надмолекулы гуминовой кислоты с ионами тяжелых металлов в растворе. Показано, что в результате эффектов избирательности сольватации, в исследуемой системе, образуются истинные растворы комплексных соединений малоразмерных структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты с ионами тяжелых металлов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Karabaev, S.O.** Surface and solvation excesses of heavy metal ions from aqueous solutions on dispersed humic acid extracted from brown coal [Text] / S.O. Karabaev, I.P. Gainullina, I.M. Lokshina, A.K. Dzhunushalieva, S.V. Lugovskaya, D.R. Kireeva // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т.28. – № 3. – С. 97-103.
2. **Карабаев, С.О.** Размерная оценка структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах [Текст] / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина,

А.К. Джунушалиева, Д.А. Субанкулова // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2021. – Т. 21. – № 4. – С. 50-58.

3. **Карабаев, С.О.** Процессы связывания ионов меди, никеля, кадмия на гумине и гуминовой кислоте угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2018. – Вып.4 (96). – С. 125-130.

4. **Карабаев, С.О.** Сопоставительная характеристика удельной площади поверхности гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина, А.К. Джунушалиева // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2017. – Т.17. – №8. – С. 154-158.

5. **Karabaev, S.** Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals [Text] / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, A. Dzhunushalieva, S. Lugovskoy, A. Pendin // Defect and Diffusion Forum. – 2015. – Vol. 364. – P. 18-26.

6. Пат. 1807 Кыргызская Республика, МПК C02F1 1/28 (2015/1). Способ очистки водных растворов от органических примесей и ионов тяжелых металлов [Текст] / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева, Е.С. Андреева, А.В. Харченко; Бишкек. Кыргызско-Российский Славянский университет. – № 20140121.1; заявл. 11.11.14, опубл. 31.12.15. Интеллектуальная собственность. Официальный бюллетень № 12(200). – с. 9.

7. **Карабаев, С.О.** Сопоставительная характеристика адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных природных углеродных матрицах [Текст] / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева, С. Луговская, И.М. Локшина, А.А. Чугуев // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2014. – Т.14. – №7. – С. 54-60.

Джунушалиева Айнур Калычбековнанын

“Күрөң көмүрдүн гумин кислотасында, гумининде суу эритмелерден оор металлдардын иондорунун адсорбцияланышы жана тандалма сольватташуусу” темасындагы 02.00.04 – физикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: гумин кислотасы, гумин, адсорбция, тандалма сольватташуу, эки заряддуу иондор, өлчөмдүк эффектиси.

Изилдөө объектиси: Кара-Кече күрөң көмүрүнүн гумин кислотасы менен гумининин баштапкы жана механохимиялык жол менен диспергирленген үлгүлөрү, оор металлдардын иондорунун суу эритмелери.

Иштин максаты: Кара-Кече күрөң көмүрүнүн гумин кислотасынын, гумининин, алардын механохимиялык жол менен диспергирленген түрлөрүнүн оор металлдардын иондорунун суу эритмелериндеги адсорбциялык жана сольватациялык касиеттерин изилдөө.

Изилдөө методдору: титриметрия, эригичтик методу, ИК-спектроскопия, растрдык электрондук микроскопия, рентгеноспектралдык микроанализ, спектрофотометрия, рН-метрия, эритмелерден катуу адсорбентте жүргөн адсорбция.

Илимий изилдөө жабдуулары: экинчилик электрондордун детекторун (SEI) колдонуу менен JSM 6510 растрдык электрондук микроскопу, NSS7 азоттук муздатуу менен энергодисперсиялык спектрометри (EDS). Varian ИК-Фурье-спектрометри. СФ- 46, VIS 721тибиндеги спектрофотометрлер. И-130 иономери, PHS-2F рН-метри. JA 303P аналитикалык электрондук таразасы.

Кара-Кече күрөң көмүрүнүн гумин кислотасы менен гумининин баштапкы жана механохимиялык жол менен диспергирленген үлгүлөрүнүн физикалык-химиялык мүнөздөмөлөрү берилди. Жез (II), никель (II), кадмий (II) иондорунун суу эритмелеринен катуу адсорбенттерге изотермиялык адсорбцияланышы изилденди. Гумин кислотасында Ленгмюрдун тибиндеги ион-алмашуу адсорбциясы, гуминдин көмүртектик матрицасынын көзөнөлчөлөрүндө да, бетинде да адсорбциянын жүрүшү аныкталды. Изилденген табигый көмүртектик матрицалардын катарынан гуминдин баштапкы үлгүсү оор металлдардын иондорунун эң натыйжалуу адсорбенти болгону көрсөтүлдү. Гумин кислотасынын баштапкы, механохимиялык диспергирленген үлгүлөрүнүн супрамолекулаларынын эритмеде локалдаштырылган түзүмдүк бирдиктериндеги оор металлдардын иондорунун сууга салыштырмалуу сольватациялык ашыкчалары аныкталды.

Колдонуу жактары: гумус заттарынын химиясы, экология, топурак таануу, материалдарды таануу.

РЕЗЮМЕ

диссертации Джунушалиевой Айнур Калычбековны на тему: «Избирательная сольватация и адсорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов на гуминовой кислоте, гумине бурого угля», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности – физическая химия 02.00.04

Ключевые слова: гуминовая кислота, гумин, адсорбция, избирательная сольватация, двухзарядные ионы, размерный эффект.

Объект исследования: исходные, механохимически диспергированные образцы гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече, водные растворы ионов тяжелых металлов.

Цель работы: Изучение адсорбционных и сольватационных свойств гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече, их механохимически диспергированных форм в водных растворах ионов тяжелых металлов.

Методы исследования: титриметрия, растворимость, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, спектрофотометрия, рН-метрия, адсорбция из растворов на твердом адсорбенте.

Научное оборудование: Растровый электронный микроскоп JSM 6510 с использованием детектора вторичных электронов (SEI), а также энергодисперсионного спектрометра (EDS) с азотным охлаждением NSS7. ИК-Фурье-спектрометр Varian. Спектрофотометр типа СФ-46, VIS 721. Иономер И-130, рН-метр PHS-2F. Весы аналитические электронные JA 303P.

Дана физико-химическая характеристика исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты и гумина бурого угля Кара-Кече. Исследована изотермическая адсорбция ионов меди (II), никеля (II), кадмия (II), соответственно, из водных растворов на твердых адсорбентах. Установлена ионообменная адсорбция Ленгмюровского типа на гуминовой кислоте, а также адсорбция как по поверхности, так и в порах углеродной матрицы гумина. Показано, что исходный образец гумина, в ряду исследованных природных углеродных матриц, является наиболее эффективным адсорбентом ионов тяжелых металлов из водных растворов. Определены сольватационные избытки ионов тяжелых металлов над водой на структурных единицах надмолекул исходного, механохимически диспергированного образцов гуминовой кислоты, локализованных в растворе. Показано, что в результате эффектов избирательности сольватации образуются истинные растворы комплексных соединений малоразмерных структурных единиц надмолекулы гуминовой кислоты с ионами тяжелых металлов.

Область применения: химия гумусовых веществ, экология, почвоведение, материаловедение.

SUMMARY

of the dissertation of Dzhunushaliyeva Ainur Kalychbekovna on the theme: «Selective solvation and adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions on humic acid, humine of brown coal», submitted for the degree of candidate of chemical sciences in the specialty - physical chemistry 02.00.04

Key words: humic acid, humine, adsorption, selective solvation, doubly charged ions, size effect.

Research object: initial, mechanochemically dispersed samples of humic acid and humine of Kara-Keche brown coal, aqueous solutions of heavy metal ions.

Purpose of the work: Study of the adsorption and solvation properties of humic acid, humine of Kara-Keche brown coal, their mechanochemically dispersed forms in aqueous solutions of heavy metal ions.

Research methods: titrimetry, solubility, IR-spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, spectrophotometry, pH-metry, adsorption from solutions on a solid adsorbent.

Scientific equipment: JSM 6510 scanning electron microscope using a secondary electron detector (SEI), and an NSS7 nitrogen cooled energy dispersive spectrometer (EDS). Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer Varian. Spectrophotometer of type SF-46, VIS 721. Ionomer I-130, pH meter PHS-2F. Scales analytical electronic JA 303P.

The physicochemical characteristics of the initial, mechanochemically dispersed samples of humic acid and humine of Kara-Keche brown coal are given. Isothermal adsorption of copper (II), nickel (II), cadmium (II) ions, respectively, from aqueous solutions on solid adsorbents has been investigated. Ion-exchange adsorption of the Langmuir type on humic acid, as well as adsorption both on the surface and in the pores of the carbon matrix of humine, have been established. It is shown that the initial sample of humine, among the studied natural carbon matrices, is the most effective adsorbent of heavy metal ions from aqueous solutions. Solvation excesses of heavy metal ions over water on the structural units of supramolecules of the original, mechanochemically dispersed samples of humic acid localized in solution were determined. It is shown that as a result of the effects of solvation selectivity, true solutions of complex compounds of small-sized structural units of the supramolecule of humic acid with heavy metal ions are formed.

Applications: chemistry of humic substances, ecology, soil science, materials science.

