

УДК 544.723.2 (575.2)

## СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГУМИНА БУРОГО УГЛЯ КАРА-КЕЧЕ

*С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локишина, А.К. Джунушалиева*

Исследована адсорбция катионов метиленового голубого и феррициния из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече. Определены удельные площади поверхности исследуемых углеродных сорбентов по катионам метиленового голубого и феррициния, соответственно.

*Ключевые слова:* адсорбция из растворов; гуминовая кислота; гумин; катионы метиленового голубого и феррициния; удельная площадь поверхности.

---

## COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF THE SPECIFIC SURFACE AREA OF HUMIC ACID, HUMIN OF KARA-KECHE BROWN COAL

*SS.O. Karabaev, I.P. Gainullina, I.M. Lokshina, A.K. Dzhunushalieva*

Adsorption of methylene blue and ferricenium cations from aqueous solutions on the surface of the original, mechanochemically dispersed samples of humic acid, humin from brown coal of Kara-Keche is investigated. Specific surface areas of the explored carbon sorbents are determined using methylene blue and ferricenium cations, respectively.

*Keywords:* adsorption from solutions; humic acid; humin; cations of methylene blue and ferricenium; specific surface area.

**Введение.** Поиск сорбентов на основе вторичных источников углеродного сырья является одной из приоритетных задач рационального природопользования. В связи с этим, объектами настоящего исследования являются исходные и механохимически диспергированные образцы гуминовой кислоты, гумина, выделенные из бурого угля Кара-Кече. Техническая характеристика бурого угля Кара-Кече, классификационные признаки гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече приведены в работах [1, 2]. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ) и ИК-спектроскопии исследуемых образцов углеродных сорбентов представлены в работах [3, 4]. Целью настоящего исследования является сопоставительная характеристика удельной площади поверхности исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече.

**Эксперимент.** Определение удельной площади поверхности исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, гумина угля Кара-Кече осуществляли адсорб-

ционным методом. В качестве зондовых частиц (адсорбатов) использовали катионы феррициния и метиленового голубого. Редокс-свойства заряженных зондовых частиц описаны в работах [5–8]. По экспериментальным данным молярного объема ферроцена [5, 9] рассчитана площадка, занимаемая его окисленной формой (площадь поперечного сечения сферы), равная  $\omega = 0,50 \text{ nm}^2$ . Площадка, которую занимает катионный краситель, определенная по данным его адсорбции из водного раствора на неполярной, однородной углеродной поверхности – графитированной термической саже, равна  $\omega = 0,69 \text{ nm}^2$  [10]. Очевидно, что величины площадок зависят от метода, в рамках которого они определены. В связи с этим, при использовании демонстрационной версии квантово-химической и молекулярно-динамической программы Nupur Chem 8.0.8 [11], проведена геометрическая оптимизация структур зондовых частиц. Рассчитаны величины площадок, занимаемые катионами метиленового голубого ( $\omega = 1,1 \text{ nm}^2$ ) и феррициния ( $\omega = 0,76 \text{ nm}^2$ ), значения которых будут использованы в дальнейшем.

Для приготовления водных растворов красителя использовали хлорид метиленового голубого марки "хч". Водные растворы перхлората феррициния готовили гетерогенным окислением ферроцена перхлоратом серебра по методике [5, 9, 12]. Определение составов водных растворов зондовых частиц осуществляли спектрофотометрически при использовании спектрофотометра марки СФ-46. Измерения оптической плотности водных растворов хлорида метиленового голубого проводили при  $\lambda = 670$  нм, а водных растворов перхлората феррициния – при  $\lambda = 620$  нм. Молярный коэффициент поглощения катиона метиленового голубого –  $\varepsilon_{\text{MG}^+}^{298\text{K}} = 26688,5$  (моль<sup>-1</sup> л·см<sup>-1</sup>), а катиона феррициния –  $\varepsilon_{\text{Fec}^+}^{298\text{K}} = 410$  (моль<sup>-1</sup> л·см<sup>-1</sup>). Отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера, в исследуемых интервалах концентраций водных растворов заряженных зондовых частиц, не наблюдалось. Наряду со спектрофотометрическим определением составов водных растворов феррициний катиона использовали метод ЭДС. Применяли гальванический элемент с переносом типа (I):



По данным об ЭДС элемента (I) рассчитывали концентрацию феррициний катиона по уравнению:

$$[\text{Fec}^+] = 10^{\frac{E_{\text{I}} - 0,450}{0,059}} \quad (1)$$

Контроль pH водных растворов адсорбатов осуществляли при использовании гальванического элемента с переносом типа (II):



В элементе (II) применяли стеклянный электрод с водородной функцией марки ЭСЛ-43-07, калиброванный по стандартным буферным растворам в диапазоне pH 1,68–6,86. Зависимость ЭДС элемента (II) от pH буферных растворов описывали уравнением линейной регрессии, которое использовали при определении кислотности водных растворов адсорбатов:

$$E_{\text{II}} = 0,01198 + 0,0583 \cdot \text{pH}. \quad (2)$$

Все измерения ЭДС проводили в электролитической ячейке, термостатируемой в суховоздушном термостате типа ТС-80М при  $T = 298\text{K}$ . В качестве измерительной аппаратуры использовали иономер И-130. Перемешивание растворов осуществляли электромешалкой марки ММ-2.

Гетерогенное равновесие в системах адсорбент – водный раствор заряженной зондовой частицы устанавливалось в течение 24 часов в суховоздушном термостате при  $T = 298\text{K}$ . При этом, первые два часа фазы перемешивали через каждые 10 минут. После установления гетерогенного равновесия, водный раствор заряженной зондо-

вой частицы отделяли от адсорбента при помощи шприцевого фильтра с размерами пор 5 мкм. Состав растворов после адсорбции определяли описанными выше методами. Величину адсорбции заряженных зондовых частиц из водных растворов на исследуемых углеродных сорбентах рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m} 1000, \quad (3)$$

где  $a$  – величина адсорбции (ммоль/г);  $c_0$  и  $c_p$  – начальные и конечные (равновесные) концентрации заряженной зондовой частицы (моль/л);  $V$  – объем раствора, (л);  $m$  – масса адсорбента, (г); 1000 – переходный множитель, применяемый для того, чтобы полученные данные выражались в ммоль/г.

**Результаты и обсуждение.** Экспериментальные данные по адсорбции катионов метиленового голубого и феррициния из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече представлены на рисунках 1 и 2. Заметим, что равновесные концентрации феррициний катиона, рассчитанные из данных об ЭДС и оптической плотности исследуемых растворов, в пределах 10 % относительной погрешности совпадали. В связи с этим, на рисунке 2 представлены их средние значения. На рисунках 1 и 2 видно, что величины адсорбций катионов феррициния и метиленового голубого на исследуемых сорбентах располагаются в однотипные ряды. При этом, адсорбция обеих заряженных зондовых частиц (адсорбатов) на механохимически диспергированных образцах сорбентов всегда выше, чем на исходных. Вместе с тем, адсорбция феррициний катиона на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты, гумина угля Кара-Кече во всех случаях больше, чем у метиленового голубого.

Результаты измерений ЭДС элемента (II) показали, что величины pH водных растворов заряженных зондовых частиц до и после адсорбции не меняются в пределах  $\pm 0,4$  pH.

Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует об отсутствии заметных ионно-обменных процессов при адсорбции заряженных зондовых частиц из водных растворов в твердую фазу исследуемых сорбентов. Можно предположить, что на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты, гумина угля Кара-Кече реализуется избирательная адсорбция, как хлорида метиленового голубого, так и перхлората феррициния из соответствующих водных растворов.

Для полноты характеристики адсорбции заряженных зондовых частиц из водных растворов на исследуемых образцах сорбентов, данные,

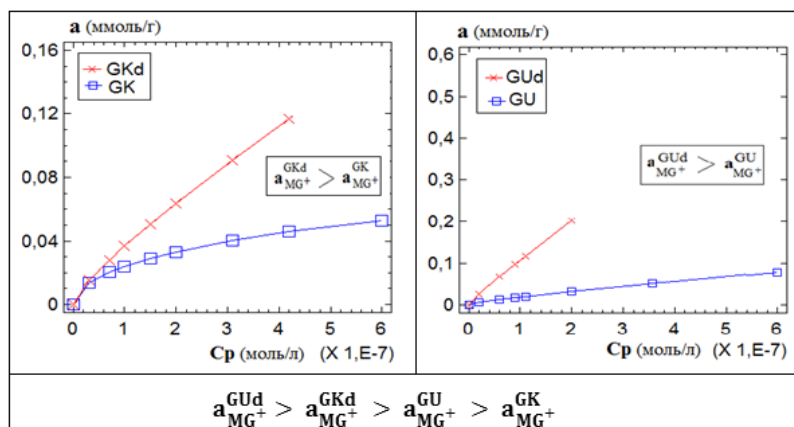


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции катиона метиленового голубого из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты (GK,GKd), гумина (GU,GUd) бурого угля Кара-Кече

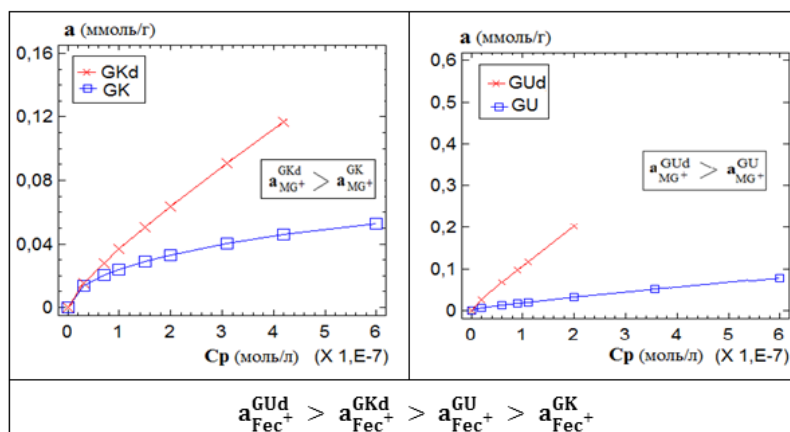


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции феррициев катиона из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты (GK,GKd), гумина (GU,GUd) бурого угля Кара-Кече

представленные на рисунках 1 и 2, линеаризованы в координатах уравнения Ленгмюра. Результаты расчетов приведены в таблице 1, которые показывают, что предельная адсорбция исследуемых заряженных зондовых частиц наибольшая для более однородных по элементному составу механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече [3, 4].

Коэффициенты корреляции линейных зависимостей для образцов гуминовой кислоты ближе к единице по сравнению с образцами гумина. В связи с этим, есть основание считать, что на гладких частицах исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты

[3, 4] реализуется избирательная адсорбция катионов метиленового голубого и ферриция, в основном, по поверхности углеродной матрицы сорбента. Вместе с тем, на исходных, механохимически диспергированных образцах гумина, представляющих собой частицы нерегулярной, осколочной формы, с развитой пористой поверхностью следует признать возможным избирательную адсорбцию заряженных зондовых частиц, как по поверхности, так и в порах, неровности углеродной матрицы сорбента. С учетом рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектров образцов гуминовой кислоты и гумина, представленных в [3, 4], констант адсорбционного равновесия (таблица 1) можно счи-

Таблица 1 – Предельные адсорбции заряженных зондовых частиц на образцах гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече

Система	Уравнение линейной регрессии	$k_{\text{корр.}}$	$a_{\infty}$ (ммоль/г)	K
GK-MG <sup>+</sup>	$C_p/a = 4,6 \cdot 10^{-6} + 9,77 \cdot C_p$	0,99	0,10	$2,1 \cdot 10^6$
GU-MG <sup>+</sup>	$C_p/a = 4,9 \cdot 10^{-6} + 4,57 \cdot C_p$	0,73	0,22	$0,9 \cdot 10^6$
GKd-MG <sup>+</sup>	$C_p/a = 2,3 \cdot 10^{-6} + 3,28 \cdot C_p$	0,98	0,30	$1,4 \cdot 10^6$
GUd-MG <sup>+</sup>	$C_p/a = 0,7 \cdot 10^{-6} + 2,21 \cdot C_p$	0,89	0,45	$3,2 \cdot 10^6$
GK-Fec <sup>+</sup>	$C_p/a = 0,0055 + 2,84 \cdot C_p$	0,90	0,35	513,0
GU-Fec <sup>+</sup>	$C_p/a = 0,0034 + 2,05 \cdot C_p$	0,91	0,49	599,1
GKd-Fec <sup>+</sup>	$C_p/a = 0,0042 + 1,45 \cdot C_p$	0,84	0,69	344,7
GUd-Fec <sup>+</sup>	$C_p/a = 0,0034 + 1,06 \cdot C_p$	0,82	0,94	312,3

Таблица 2 – Предельные значения удельной площади поверхности гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече

$S_{\text{уд}}^{\infty} = N_A \cdot \omega \cdot a_{\infty}$					
Зондовая частица	$\Omega$ (нм <sup>2</sup> )	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GK) (м <sup>2</sup> /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GKd) (м <sup>2</sup> /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GU) (м <sup>2</sup> /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GUd) (м <sup>2</sup> /г)
Катион метиленового голубого	1,10	66,3	198,8	145,8	298,1
Катион феррицения	0,76	160,2	315,9	224,3	430,3
$S_{\text{уд}}^{\infty}(\text{GUd}) > S_{\text{уд}}^{\infty}(\text{GKd}) > S_{\text{уд}}^{\infty}(\text{GU}) > S_{\text{уд}}^{\infty}(\text{GK})$					

тать, что данный механизм адсорбции обусловлен межмолекулярными взаимодействиями катиона феррицения с поверхностными активными центрами углеродных сорбентов как органической, так и неорганической природы. Для катиона метиленового голубого, согласно работам [7, 8, 10], возможно его гидрофобное взаимодействие с углеродной матрицей сорбента, в том числе с поверхностными активными центрами сорбентов по донорно-акцепторному механизму.

При использовании полученных значений предельных адсорбций, величин площадок заряженных зондовых частиц, рассчитаны предельные значения удельной площади поверхности исследуемых образцов углеродных сорбентов (таблица 2).

Данные таблицы 2 показывают, что предельные значения удельной площади поверхности исходных, механохимически диспергированных образцов гуминовой кислоты, гумина, определенные, как по катиону метиленового голубого, так и катиону феррицения, располагаются в однотипный ряд.

При этом, удельная площадь поверхности адсорбентов, определенная по сферически симметричному катиону феррицения, систематически больше, чем удельная площадь поверхности, определенная по плоскому катиону метиленового голубого.

**Выводы.** Для заряженных зондовых частиц, представляющих собой как органический, так и металлоорганический катионы, реализуется механизм избирательной адсорбции из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты, гумина бурого угля Кара-Кече. Показано, что по данным адсорбции зондовых частиц на исследуемых углеродных сорбентах, независимо от особенностей их связывания на активных центрах углеродных сорбентов, механохимически диспергированный образец гумина бурого угля Кара-Кече обладает наибольшим значением удельной площади поверхности, а исходный образец гуминовой кислоты – наименьшим.

**Литература**

1. *Карабаев С.О.* Техническая характеристика угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10. С. 158–160.
2. *Карабаев С.О.* Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина // Вестник КРСУ. 2010. Т. 10. № 10. С. 161–164.
3. *Харченко А.В.* Гуминовая кислота, гумин из угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина и др. // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12. № 5. С. 174–176.
4. *Karabaev S.* Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, A. Dzhunushalieva, S. Lugovskoy, A. Penden // Defect and Diffusion Forum. 2015. Vol. 364. P. 18–26.
5. *Никольский Б.П.* Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин. Л.: Химия, 1975. 303 с.
6. *Наянова Е.В.* Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей / Е.В. Наянова, Е.В. Елипашева, Г.М. Сергеев, В.П. Сергеева // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 154–160.
7. *Impert O.* Kinetic and mechanism of a fast leucomethylene blue oxidation by copper (II) halide species in acidic aqueous media / O. Impert, A. Katafias, P. Kita, A. Mill, A. Pictkiemicz-Graczyk, G. Wrzeszcz // Dalton Trans. 2003. № 3. P. 348–353.
8. *Балыкин В.П.* Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности / В.П. Балыкин, О.А. Ефремова, А.В. Булатов // Вестник Челябинского ун-та. 2004. Т. 4. № 1. С. 46–54.
9. *Карабаев С.О.* Эффекты избирательной сольватации ионов и неэлектролитов в бинарных растворителях / С.О. Карабаев, А.А. Пендин. Бишкек: КГНУ, 2001. 121 с.
10. *Хохлова Т.Д.* Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже / Т.Д. Хохлова, Т.Х. Ле // Вестник Моск. ун-та. 2007. Т. 48. № 3. С. 157–161.
11. *Соловьев М.Е.* Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. М.: Солон-Пресс, 2005. 536 с.
12. *Карабаев С.О.* Транспортные и термодинамические характеристики водно-органических растворов электролитов / С.О. Карабаев, А.А. Пендин, Л.Н. Десятниченко, И.П. Гайнуллина. Бишкек: КГНУ, 2001. 180 с.
13. *Карабаев С.О.* Новый способ приготовления электрода, обратимого к иону феррицена / С.О. Карабаев, А.А. Пендин, Б.П. Никольский // Вестник Ленингр. ун-та. 1980. № 22. С. 108–109.