

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 Nureg 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⁻¹ л·см⁻¹), а катиона феррициния – $\varepsilon_{\text{Fec}^+}^{298\text{K}} = 410$ (моль⁻¹ л·см⁻¹). 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,

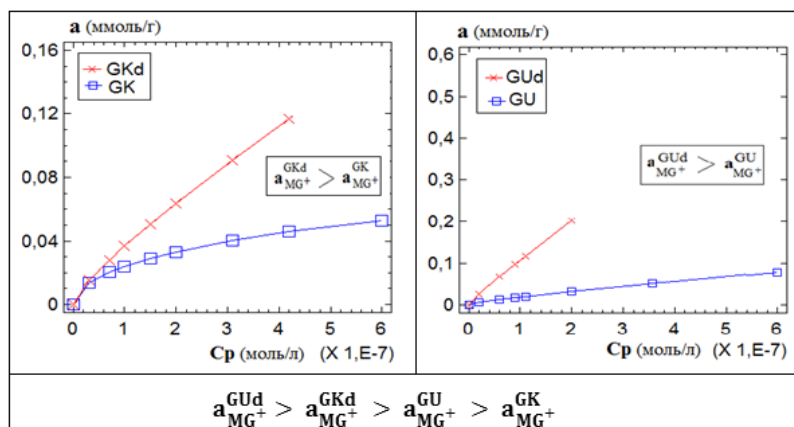


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции катиона метиленового голубого из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты (GK,GKd), гумина (GU,GUd) бурого угля Кара-Кече

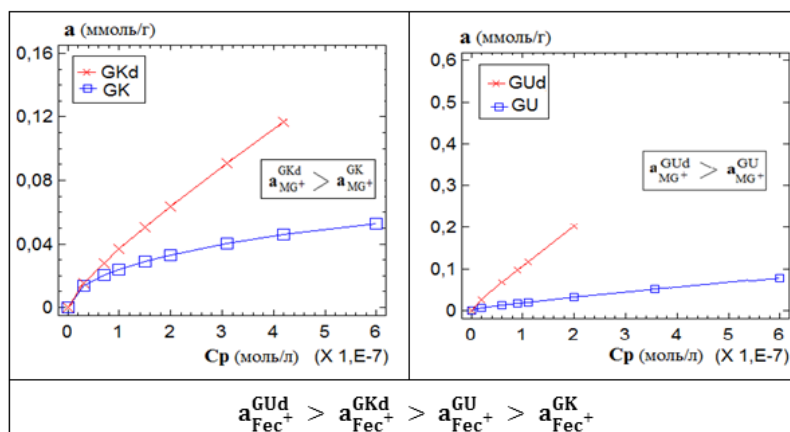


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции феррициев катиона из водных растворов на исходных, механохимически диспергированных образцах гуминовой кислоты (GK,GKd), гумина (GU,GUd) бурого угля Кара-Кече

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_{∞} (ммоль/г)	K
GK-MG ⁺	$C_p/a = 4,6 \cdot 10^{-6} + 9,77 \cdot C_p$	0,99	0,10	$2,1 \cdot 10^6$
GU-MG ⁺	$C_p/a = 4,9 \cdot 10^{-6} + 4,57 \cdot C_p$	0,73	0,22	$0,9 \cdot 10^6$
GKd-MG ⁺	$C_p/a = 2,3 \cdot 10^{-6} + 3,28 \cdot C_p$	0,98	0,30	$1,4 \cdot 10^6$
GUd-MG ⁺	$C_p/a = 0,7 \cdot 10^{-6} + 2,21 \cdot C_p$	0,89	0,45	$3,2 \cdot 10^6$
GK-Fec ⁺	$C_p/a = 0,0055 + 2,84 \cdot C_p$	0,90	0,35	513,0
GU-Fec ⁺	$C_p/a = 0,0034 + 2,05 \cdot C_p$	0,91	0,49	599,1
GKd-Fec ⁺	$C_p/a = 0,0042 + 1,45 \cdot C_p$	0,84	0,69	344,7
GUd-Fec ⁺	$C_p/a = 0,0034 + 1,06 \cdot C_p$	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	Ω (нм ²)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GK) (м ² /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GKd) (м ² /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GU) (м ² /г)	$S_{\text{уд}}^{\infty}$ (GUd) (м ² /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. Pendsin // 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.