

УДК 665.7.032.56662.73547.992.2

СОРБЦИЯ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. З. Р. Исмагилов^{1,*}, В. Г. Смирнов^{1,**}, Н. В. Малышенко^{1,***}, С. И. Жеребцов^{1,****}

¹ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

*e-mail: zinfer1@mail.ru

**e-mail: smirnovvg@mail.ru

***e-mail: profkemsc@yandex.ru

****e-mail: sizh@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 07.07.2023 г.

Гуминовые вещества (ГВ), извлекаемые из бурого угля, торфа и других источников, рассматриваются как эффективный и доступный сорбент, используемый для улавливания и связывания ионов тяжелых металлов, опасных для окружающей среды. В представленной статье выполнен обзор современных работ по данной тематике. Описаны типичные структурные характеристики и свойства ГВ, способы их извлечения из бурого угля, торфа, болотных вод и других сред, а также приведены количественные результаты широкого спектра экспериментов по сорбции ионов металлов ГВ. Значительные колебания в измеренной сорбционной емкости ГВ в разных экспериментах, вероятно, возникают не столько из-за вариаций элементного состава и структуры ГВ, извлеченных из разных источников, а связаны с условиями проведения экспериментов, такими как кислотность раствора pH, ионная сила, концентрация ионов металлов и концентрация ГВ в растворе. По порядку величины максимальная сорбционная емкость ГВ сравнима с суммарной концентрацией поверхностных карбоксильных и гидроксильных групп и составляет несколько мили молей ионов металла на грамм ГВ.

Ключевые слова: Гуминовые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, сорбция, ионы тяжелых металлов

DOI: 10.31857/S0023117723050109, EDN: VIXGWM

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества (ГВ) – сложные органические вещества, устойчивые к деградации под действием внешних условий. ГВ также можно рассматривать как органические вещества, остающиеся после деградации биологических тканей растений, микробов, живых организмов. ГВ составляют существенную долю органической массы ископаемых углей, торфа, почв. ГВ растворены в речной и морской воде, водах болот и озер. В торфе и буром угле ГВ составляют от 20 до 90% органической массы [1]. Одна из наиболее распространенных классификаций гуминовых веществ основывается на их способности к растворению в различных средах, экстракции. Чаще всего рассматривают три основные группы: гумин – остаток после экстракции, не растворимый ни в кислотах, ни в щелочах; гуминовые кислоты (ГК) – вещества, растворимые в щелочах, но не растворимые в кислотах (pH < 2); фульвокислоты (ФК) – растворимые в воде, кислотах и щелочах [1]. В качестве обобщающего названия гуминовых и фульвокислот применяют термин гуму-

совые кислоты. Растворимые в этаноле ГВ называют гиматомелановыми кислотами. В углехимии гумусовыми кислотами называют остаток после извлечения гиматомелановых кислот [2, 3].

Разветвленная поверхность молекул ГВ, большая концентрация поверхностно-активных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных) обеспечивают высокую сорбционную емкость ГВ по отношению к ионам металлов. Сорбционные свойства природных ГВ в значительной мере определяют связывание и содержание ионов тяжелых металлов в естественных условиях в почве, наземных и подземных водах [4]. Коммерческие ГК и ФК получаемые из бурого угля, торфа или другого сырья рассматриваются как доступный и эффективный реагент в технологиях улавливания и снижения концентрации ионов тяжелых металлов в природной среде. Рост промышленного производства, урбанизация приводят к возрастанию загрязнения окружающей среды, почвы, грунтовых вод, а также вод и донных осадков рек ионами тяжелых металлов, многие из которых – металлы переходной группы – способны накапливаться в

Таблица 1. Распределение атомов углерода по функциональным группам, по данным ^{13}C ЯМР. В основном поле таблицы значения соответствуют % площади ЯМР-спектра, внутри диапазона хим. сдвига, соответствующего данному типу функциональных групп

№	Тип функциональных групп, ЯМР сдвиг → Тип ГВ ↓	Алкильные 5–48 ppm	Крабогидратные, метоксильные 48–108 ppm	Ароматические 108–145 ppm	Фенольные 145–165 ppm	Крабоксильные Карбонильные 165–220 ppm	Библиография
1	ГК БУ, ГК БУО	27–51	14–34	18–32	5.4–8.5	11–12	[8]
2	ГК БУ, ГК БУО	Нет данных	6.7–11	Нет данных.	3.7–11	6.2–15	[9]
3	ГВ болотных вод	15	23	14	11	36	[7]
4	ФК торфа	40–41	26–28	14–15	2	18–19	[10]
5	ГК торфа	29–31	32–40	21–23	1–3	11–15	[10]
6	ГК торфа	16–34	22–40	20–26	7.5–14	10–26	[11]
7	ФК почвы	17–19	22–27	19–22	9–11	25–28	[11]
8	ГК почвы	15–28	24–28	19–29	9–10	10–22	[11]
9	ГК речных вод	18	26	25	14	17	[11]
10	ФК лигнита, фракция 0.5–1.0 кДа	28.5	10.6	9.9	5.1	51	[6]

Примечание. ГВ – гуминовые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, БУ – бурый уголь, БУО – окисленный бурый уголь.

живых организмах и оказывать токсическое действие даже при малой концентрации. Такие металлы как цинк, медь, никель, кадмий, хром, свинец при высоких концентрациях являются канцерогенными [5], поэтому актуальны исследования, определяющие количественные закономерности при сорбции ионов тяжелых металлов на ГВ, механизмы сорбции, влияние внешних факторов на процесс сорбции. Исследуется также состав и способы извлечения ГВ.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ ГВ

ГВ рассматривают как композицию органических макромолекул, связанных сильными и слабыми связями, они состоят из углерода, кислорода, водорода, азота, содержат серу и фосфор, а также в небольших количествах включают в себя атомы железа, марганца и других неорганических элементов. При контакте прочные за счет ковалентных связей участки молекул ГВ связываются с ближайшим окружением силами Ван-дер-Ваальса, водородными и слабыми ионными связями. Слабые связи возникают как между атомами одной молекулы ГВ, так и между атомами разных молекул, что затрудняет измерение молекулярной массы ГВ, а также приводит к тому, что

молекулярная масса ГВ зависит от способа измерения. Количество крупных и мелких молекул в составе ГВ описывается распределением по молекулярной массе. Среднечисловая молекулярная масса ГВ лежит в диапазоне от сотен единиц до десятков тысяч Дальтон [1]. При количественных измерениях кислотность и сорбционную емкость ГВ выражают на единицу массы (грамм ГВ), предполагая, что одинаковые по массе фрагменты ГВ в среднем содержат примерно одинаковое количество активных функциональных групп, сорбционных центров. Более тщательный анализ показывает, что при разделении ФК на фракции по молекулярной массе (до 500, 500–1000, 1000–2500, выше 2500 Дальтон) более крупные молекулы содержат немного больше углерода и меньше кислорода, а в расчете на единицу массы кислотность несколько убывает с увеличением размера молекул [6]. Кислород в функциональных группах способствует обрыву полимерных углеводородных цепей и остается, преимущественно, на периферии молекул ГВ.

Молекулы ГВ неоднородны и не одинаковы. Функциональные группы ГВ имеют разное окружение и создают широкие пики на ^{13}C ЯМР спектрах. В табл. 1 для нескольких гуминовых веществ показано распределение атомов углерода по

функциональным группам [5–11]. Численные значения выражены в процентах от общего количества атомов. В заголовках столбцов табл. 1 диапазоны химсдвига каждого типа функциональных групп взяты из работ [8, 9]. Диапазоны химсдвига в других работах, использованных для построения табл. 1, близки к указанным, но не всегда совпадают. ГВ, полученные из разных источников, содержат схожий набор функциональных групп, но отличаются долями функциональных групп каждого типа, например в строках 4 и 5, а также 7 и 8 видно, что ГК в сравнении с ФК обладают большей ароматичностью, а ФК характеризуются более высокой долей карбонильных и карбоксильных групп.

Структуру молекул ГВ, ковалентные связи внутри молекул, а также взаимодействие ГВ с соседними атомами и молекулами анализируют методом ИК спектроскопии [10–17]. На основе ИК спектров ГК и ФК показано, что концентрация карбоксильных групп у ФК больше, чем у ГК [10]. При увеличении показателя pH и концентрации ионов металла в растворе ГВ на ИК спектрах ФК и ГК уменьшается интенсивность линии группы COOH и одновременно увеличивается интенсивность линий COO⁻, что отражает трансформацию карбоксильных групп ГК и ФК в соответствующие анионы и соли [10, 13–16]. Данный эффект в несколько большей мере проявляется при сорбции ГК ионов Pb, Ag, Cu, при этом интенсивность ИК карбоксильных линий ГК снижается сильнее, если ионы металлов введены в раствор как ацетатные соли, в сравнении с нитратными, сульфатными солями [14]. Интенсивность OH-линий ИК спектра ГК в водном растворе увеличивается из-за гидратации. При сорбции ионов Pb, Ag, Cu интенсивность фенольных линий ИК меньше, чем при сорбции Mg, Ni, Al [14, 15]. Наряду с карбоксильными и фенольными группами в сорбции ионов участвуют также сильные азотсодержащие группы [17]. Авторы работы [17] объясняют значительное увеличение интенсивности OH-линий на ИК спектре ГК и ФК тем, что сорбция ионов As происходит совместно с их гидратированной оболочкой.

ГВ характеризуют также величиной E_4/E_6 , равной отношению коэффициентов поглощения раствором ГВ монохроматических излучений видимого диапазона с длинами волн 465 и 665 нм [18]. Величина E_4/E_6 уменьшается с увеличением размера (молекулярной массы) макромолекул ГВ [18, 19] и степени ароматичности [10]. Например, для ФК, извлеченных из двух образцов торфа, величина E_4/E_6 составляет 6.8 и 11.9, что больше, чем 3.8 и 5.9 для ГК из тех же образцов торфа, и отражает меньший размер макромолекул ФК [10].

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГВ

Основным механизмом выделения гуминовых веществ из твердых сред (почва, торф, бурый уголь, окисленный бурый уголь – леонардит) является экстракция щелочью 0.1 М NaOH и последующее осаждение полученного раствора соляной кислотой 6 М HCl при понижении pH до 2. Осадок деминерализуют, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, получая тем самым гуминовые кислоты (ГК). Оставшиеся в растворе фульвокислоты (ФК) выделяют высушиванием в вакууме или осаждают на колонке со смолой XAD-8. Концентрированные на колонке ФК смывают в реверсивном направлении щелочью, у полученного экстракта соляной кислотой понижают pH до 1, промывают нейтральной водой, чтобы удалить NaCl и остатки хлора, затем ФК отделяют диализом, либо высушивают в замороженной форме [20, 21]. Выход ФК из бурого угля примерно в десять раз меньше, чем выход ГК. Например, в работе [22] для нескольких образцов БУ выход ГК меняется от 22 до 42% даф, а выход ФК – от 0.1 до 4.6%, а для окисленного БУ выход ГК 61–68%, а ФК 7.4–9.6%.

Содержание ГВ в водах морей, рек, болот редко превышает 5 мг/л [23], при pH ~ 4. Для извлечения ГВ большое количество природной воды предварительно пропускают через тонкий фильтр (0.45 мкм) – затем – через сорбционную колонку со смолой XAD-8. На колонке селективно сорбируется растворенное в воде органическое вещество, в значительной мере состоящее из ГВ. После накопления достаточного количества ГВ колонку промывают обратным потоком щелочи, объем которой примерно в 100 раз меньше объема первоначальной воды. Затем кислотность раствора понижают до pH = 2, пропускают через аналогичную колонку, но меньшего объема, извлекают сорбированное вещество раствором щелочи, объем которого в несколько десятков раз меньше объема второго раствора. Из полученного концентрированного раствора извлекают ГК понижая pH, затем выделяют ФК, как описано выше. ГВ, извлекаемые из водных растворов, содержат большое количество ФК. Сорбционная колонка XAD-8 задерживает до 50% растворенного органического вещества природных вод, при этом сорбируется, в основном, гидрофобная фракция ГВ, а гидрофильная фракция покидает колонку вместе с прошедшей водой [20, 21, 23].

Описанные методы выделения ГВ используются несколько десятилетий. Многие ученые вносят в эти методы небольшие или существенные дополнения [12]. В работе [9] показано, что использование калийной щелочи вместо натриевой повышает выход ГК из бурого угля и окисленного в пласте бурого угля на 26 и 12%, при этом выход ГК из окисленного бурого угля в 2.5–2.9 раз

больше, чем из неокисленного. Сорбционная емкость по ионам меди у ГК, извлеченных калийной щелочью, примерно на 40% больше [24]. При извлечении ГК из предварительно дебитумизированного угля в ГК больше доля ароматического и меньше алифатического углерода, в сравнении с ГК исходного угля, однако сорбционные свойства обоих ГК примерно одинаковы [8]. В работе [6] для экстракции ФК из лигнита использован пероксид водорода и, в качестве катализатора, оксид меди, таким образом получены ФК с высокой концентрацией кислородсодержащих групп (более 11 ммоль/г ФК). Пероксид водорода используют также для модификации ГК с целью повышения сорбционной емкости [9, 24]. Предварительное окисление угля азотной кислотой, пероксидом водорода, перманганатом калия в несколько раз увеличивает выход гуминовых веществ из угля [25].

Сравнивая ГК, извлеченные раствором NaOH различной концентрации (0.5 М и 0.05 М), авторы работы [26] отмечают, что низкая концентрация щелочи способствует растворению минеральной части угля и последующему переходу Al, Si, Fe в гуминовые кислоты, повышая их зольность. У ГК, извлеченных слабой щелочью, сорбционная емкость меньше. Сорбционная емкость остатка после экстракции (гумина) больше, чем сорбционная емкость ГК данного угля. Для извлечения гуминовых веществ из бурых углей (БУ) или окисленных бурых углей (БУО) применяют также последовательную экстракцию несколькими веществами, иногда с умеренной термической обработкой [8, 9].

Примеры сред, которые могут быть источниками ГК и ФК, с указанием способов извлечения и элементного состава выделенных ГК и ФК, приведены в табл. 2. Содержание элементов, состав, и свойства природных ГВ варьируются; численные значения в табл. 1 соответствуют только указанным образцам. Сорбционные свойства ГВ, концентрация функциональных групп напрямую не коррелируют с содержанием элементов. Измеренное методом ЯМР ^{13}C распределение углерода по функциональным группам для нескольких ГВ показано в табл. 1. Наряду с природными исследуют синтетические ГК (табл. 2), в них существенно меньше буферный объем фрагментов молекул, не участвующих в сорбции, более высокая концентрация и более однородная структура функциональных групп, сорбционных позиций [5, 13, 27].

Концентрация поверхностных кислородсодержащих групп — одна из важных характеристик ГК. Максимальная сорбционная емкость ГК по ионам металлов (см. табл. 3), выраженная в миллимолях, совпадает по порядку величины с концентрацией кислородсодержащих групп, например у ГК, извлеченных из болотных вод (табл. 2,

строка 4) концентрация карбоксильных групп и полная концентрация кислотных функциональных групп составляет 5.65 и 9.69 ммоль/г [7]. Концентрация карбоксильных групп, определенных методом ^{13}C ЯМР для извлеченных из торфа (табл. 2, строки 6, 7) ГК и ФК составляет, соответственно, 3.9–5.9 и 6.5–7.1 ммоль/г [10]. Концентрация карбоксильных, фенольных и общая концентрация кислотных групп для синтетических ГК (табл. 2, строка 10) равна 5.03, 6.55, 11.58 ммоль/г, соответственно [13]. В другом образце синтетических ГК (строка 11, табл. 2) концентрация карбоксильных, фенольных групп и полная концентрация кислотных групп, соответственно, равны 4.59, 14.61, 19.19 ммоль/г [5]. Полученные из бурого угля коммерческие ГК Sigma Aldrich содержат 1.22 и 2.65 ммоль/г карбоксильных и фенольных групп, соответственно, при полной концентрации кислотных групп 3.87 ммоль/г [5]. Для коммерческих ГК из бурого угля (*Acros Organics*, табл. 2, строка 13) концентрация, соответственно, сильных, слабых и полная концентрация функциональных групп равна 4.32, 2.86 и 7.18 ммоль/г [15]. Концентрацию функциональных групп [5, 15] определяли титрованием ацетатом кальция и хлоридом бария.

СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ГВ

Типичная схема экспериментов по измерению сорбции ионов металлов (Pb, Cu, Cd, Zn и др.) состоит в создании водного раствора, содержащего в заданных количествах ГК и ионы сорбируемого металла (табл. 3). Измерения выполняют при комнатной или близкой к комнатной температуре, отстаивая или перемешивая раствор в течение времени, достаточном для установления равновесия. Добавлением минеральных солей легких металлов (Na, K) регулируется ионная сила раствора, доливанием минеральных кислот и щелочей поддерживается выбранное значение pH раствора. В некоторых экспериментах [8, 9, 14, 24, 29] ионная сила (ИС) и pH раствора направленно не регулируется. В таких экспериментах сорбция ионов металлов сопровождается понижением ИС раствора, а также депротонированием кислотных групп ГК, что приводит к уменьшению показателя pH раствора. Отметим, что постоянная ИС раствора и постоянный показатель pH задают одинаковые условия сорбции ионов из растворов, что существенно при проведении серии сравнительных экспериментов.

Масса сорбированных на ГК ионов рассчитывается как произведение изменения концентрации ионов в растворе на объем раствора, либо измеряется после выделения ГК из раствора, как масса ионов, связанных с ГК. При загрузке в каждом эксперименте обычно известно полное количество ионов металлов. Для измерения распределения ионов исследуемого металла между раство-

Таблица 2. Примеры источников, способов получения гуминовых веществ, элементный состав полученных ГК и ФК

№	Источник ГВ	Способ извлечения	C^{daf} ,	H^{daf} ,	N^{daf} ,	O^{daf} ,	Библио- графия
			%				
1	БУ, БУО	Извлечение ГК щелочами КОН, или NaOH, осаждение HCl	46–62	3.2–5.4	0.5–1.3	12–29	[9]
2	БУ, БУО	Извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	59–63	4.9–5.8	31–36, O+N		[8]
3	БУ без битумов	Извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	52	4.8	44, O+N		[8]
4	Верхний слой почвы 0–5 см	Метод IHSS (Swift, 1996), извлечение ГК NaOH, осаждение HCl	48	5.5	4.0	42	[32]
5	Болотные воды, Австралия	Сорбция ГК из воды на колонке со смолой Amberlite XAD-7	49	3.4	0.9	47	[7]
6	Торф, область Луго, Испания	Метод IHSS (Swift, 1996), гуминовые кислоты	57–59	4.3–4.5	1.5–1.6	35–37	[10]
7	Торф, область Луго, Испания	Метод IHSS (Swift, 1996), фульвокислоты	52–53	4.7	0.7–0.8	42	[10]
8	БУ	Экстракция ГК сильной щелочью 0.5 M NaOH	62	4.6	1.2	31	[26]
9	БУ, тот же, как в строке 8	Экстракция ГК слабой щелочью 0.05 M NaOH	60	6.2	1.2	30	[26]
10	Синтетические ГК	Синтез ГК из глицина, катехина и глюкозы, в присутствии MnO_2	48	3.0	5.1	44	[13]
11	Синтетические ГК	Синтез ГК из глицина и катехина, с MnO_2	54	3.0	4.6	39	[5]
12	БУ	Коммерческие ГК, Sigma-Aldrich	46	3.0	0.9	50	[5]
13	БУ	Коммерческие ГК, Acros Organics, метод IHSS (Swift, 1996)	52	4.0	0.7	41	[15]
14	БУ	Коммерческие ГК, Sigma-Aldrich	56	5.5	4.5	34	[28]
15	Почва, верхний слой 0–2.5 см	Метод IHSS (Swift, 1996), ГК	45	4.9	3.9	46	[27]
16	Синтетические ГК	Синтез из пара-бензохинона, в присутствии щелочей, кислорода воздуха	56	3.4	0.3	41	[27]
17	БУ (лигнит)	Экстракция ФК пероксидом водорода и CuO	49	3.5	2.4	44	[6]

Примечание. БУ – бурый уголь. C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , O^{daf} – содержание в органической массе ГК или ФК, соответственно, углерода, водорода, азота, кислорода, выраженное в массовых процентах относительно сухой, беззольной массы. Отличие в табл. 2 суммы этих элементов от 100% связано с округлением, а также с неуказанными в табл. 2 сведениями о содержании серы. Более полная информация – в литературных источниках.

Таблица 3. Параметры экспериментов по измерению сорбции ионов металлов гуминовыми веществами, на основе литературных данных

№	ГВ ¹	Металл ² ; анион; концентрация ионов	ИС ³	рН ⁴	Метод ⁵	T ⁶ , °С	t ⁷ , ч	Q _m ⁸ , ммоль(Ме)/г(ГВ)	Q _m ⁸ , мг(Ме)/г(ГВ)	Библио-графия ⁹
1	ГК и ФК торфа; 50–200 мг/л	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ ; –(NO ₃) ₂ ; 10 ⁻⁶ –10 ⁻⁴ М	0.1 М KNO ₃	5.5 и 6.0	ISE	25	Нет данных	5.04 (ФК)/3.44 (ГК)	320/219 (Cu); 1044/712 (Pb); 566/387 (Cd)	[30]
2	ГК и ФК из ДО реки; 100–500 мг/л	Cu ²⁺ ; (NO ₃) ₂ ; 0.1–0.5 мМ	0.1 М NaNO ₃	2.5–10	ISE	25	15	2.88	183 (Cu)	[12]
3	ФК, рек; 0–64 мг/л	Cu ²⁺ ; (NO ₃) ₂ ; 16–256 мгCu/л	0.34 М морская вода	8.1	ISE	23	24	0.11	6.8 (Cu)	[4]
4	ФК почв; 0–25 мгC/л	La ³⁺ , Ce ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ , Y ³⁺ ; до 0.1 мМ; La(NO ₃) ₃ , CeCl ₃ , Gd ₂ O ₃ , SmCl ₃ , Y ₂ O ₃	0.045 М KCl	6.0	ICP/AES	25	24	0.8 (La, Ce); 1.0 (Gd, Sm); 4.4 (Y)	111 (La); 112 (Ce); 157 (Gd); 150 (Sm); 391 (Y)	[34]
5	Лигнин из соломы; 2–10 г/л	Fe(II)–, Mn(I)–; –(NO ₃) ₃ ; до 0.5 мМ; Ca(NO ₃) ₂ , 5 мМ	0.1 М KNO ₃	3.3 (Fe); 8.5 (Mn)	ICP/AES	20	2	0.014 (Fe) 0.085 (Mn)	0.784 (Fe) 4.7 (Mn)	[35]
6	ГК БУ; 10 г/л	Cu(II)–, Ni(II)–, Co(II); –Cl ₂ ; до 12.8 мМ	0.05 М NaCl	2.0	AAS	25	24	4.54 (Cu); 1.50 (Ni); 3.68 (Co)	289 (Cu); 88 (Ni); 217 (Co)	[15]
7	ГК БУ; ГК синтетич. 50 мг/л	Cu(II)–; –(NO ₃) ₂ ; 0.002–0.15 мМ	0.1 М NaNO ₃ ; 0.01–0.5 М	4.0, 6.0, 7.0, 8.0	ISE	25, 35, 45	Нет данных	2.61 (синт. ГК); 2.31 (ГК БУ)	166 (Cu, синт. ГК); 147 (Cu, ГК БУ)	[5]
8	ГК БУ; ГК БУО 40 г/л	Cu(II)–; –(NO ₃) ₂ ; 0.1 М	–	4.5 → 2.0	ТТ	25	72	0.11 (ГК БУ) 1.05 (ГКО БУ); 0.7 (ГК БУ) 2.6 (ГК БУО)	7 (ГК БУ); 67 (ГКО БУ); 44 (ГК БУ); 165 (ГК БУО)	[8], [24]
9	ГК БУ; ГК БУО, 40 г/л	Zn(II), Zn(NO ₃) ₂ ; 0.1 М	–	4.96 → ?	ТТ	25	72	0.04 (ГК БУ) 0.30 (ГКО БУ)	2.6 20	[9]

Таблица 3. Окончание

№	ГВ ¹	Металл ² , анион; концентрация ионов	ИС ³	pH ⁴	Метод ⁵	T ⁶ , °C	t ⁷ , ч	Q ⁸ _m , ммоль(Ме)/г(ГВ)	Q ⁸ _m , мг(Ме)/г(ГВ)	Библио-графия ⁹
10	ГК БУО 1–5 г/л	Cu(II), CuSO ₄ ; Zn(CH ₃ COO) ₂ ; 0.1 г(Ме)/л	–	1.0–5.0	ФТ	20	24	0.82 (Cu) 0.86 (Zn)	52 (Cu) 56 (Zn)	[29]
11	ГК БУ	Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ (–Cl), 0.2 М; Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ (–NO ₃), 0.2 М; VO ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺ (–SO ₄), 0.2 М; (м.↑ – минеральные соли) (а.↓ – ацетаты) Cd ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , (–CH ₃ COO), 0.2 М	–	1.5–5.4 (м.↑) (а.↓) 5.8–7.0	ICP/AAS	Нет данных	Нет данных	1.16 (Pb); 1.41 (Ag); 0.82 (Cd); 1.09 (Cu); 0.49 (Ba); 0.69 (Zn); 0.71 (Mn); 0.56 (Co); 0.61 (Ni); 0.65 (Ca); 0.39 (V); 0.30 (Fe); 0.16 (Mg); 0.41 (Al); 0.15 (Cr) (м.↑) (а.↓) 1.76 (Pb); 1.37 (Ba); 1.54 (Cd); 2.49 (Cu); 0.72 (Hg); 1.65 (Zn); 1.83 (Co); 1.64 (Mn); 1.60 (Ni); 1.75 (Ca); 1.32 (Mg)	240 (Pb); 152 (Ag); 92 (Cd); 69 (Cu); 67 (Ba); 45 (Zn); 39 (Mn); 33 (Co); 36 (Ni); 26 (Ca); 20 (V); 17 (Fe); 14 (Mg); 11 (Al); 8 (Cr) (м.↑) (а.↓) 365 (Pb); 188 (Ba); 173 (Cd); 158 (Cu); 144 (Hg); 108 (Zn); 108 (Co); 90 (Mn); 94 (Ni); 70 (Ca); 32 (Mg)	[14]
12	ГК БУ; ГК РШ из рисо- вой шелухи 3.3 г/л	Pb(II), Pb(NO ₃) ₂ ; 200–1200 мг(Pb)/л	0.01–1.0 М NaNO ₃	1.0–6.0; 5.0	ICP/MS	25; 35; 45	1	1.11 (Pb, ГК БУ) 1.07 (Pb, ГК РШ)	230 (Pb, ГК БУ) 222 (Pb, ГК РШ)	[36]
13	ГК БУ 1–4 г/л	Cr(VI), K ₂ Cr ₂ O ₇ , 0.1–1.0 мМ (Cr(VI))	0.1 М NaNO ₃	2.0–5.0	ФТ	20–65	1	0.40–0.55 (при pH 3.2)	21–29	[37]

Примечание. ДО – донные отложения. БУ – бурый уголь, окисленный в пласте. Столбцы таблицы содержат следующую информацию:

¹Исследуемое гуминовое вещество (ГВ), ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, а также исходное сырье, концентрация ГВ в растворе; ²Металл, сорбция ионов которого исследуется, тип соли, используемой для создания требуемой концентрации ионов металла в растворе, характерная концентрация ионов в растворе; ³ ИС, величина ионной силы раствора (ИС), тип соли, регулирующий ионную силу; ⁴pH показатель раствора, при котором выполняли эксперименты, тип кислоты и щелочи, используемых для регулирования кислотности; ⁵ Метод, которым измеряют сорбированное количество либо установившуюся концентрацию ионов в растворе; ISE – использование ион-селективных электродов, ICP – индуктивно-связанная плазма, AAS – атомно-абсорбционная спектроскопия, AES – атомно-эмиссионная спектроскопия, MS – масс-спектрометрия, ТТ – трилометрическое титрование, ФТ – фотоколориметрирование ⁶ Температура, при которой выполнялись измерения; ⁷Время, задаваемое для достижения равновесного состояния ионов в растворе; ⁸Q_m, количество сорбированных ионов металла (Ме), выраженное в ммоль(Ме)/г(ГВ) или в мг(Ме)/г(ГВ); ⁹ Библиография, литературный источник.

ром и сорбированным состоянием достаточно определить либо конечную, установившуюся концентрацию ионов в растворе, либо массу связанных на ГК ионов. Оставшаяся величина определяется по разности. Ион-селективные потенциометрические зонды позволяют измерять концентрацию ионов в рабочем растворе в заданные моменты времени. Работы, в которых используется данный метод, обозначены ISE (табл. 3, столбец б). В других способах малую порцию из раствора делят на ультрафильтре или центрифугированием на сорбированные ионы ГВ и жидкую часть раствора. Затем либо прошедший через фильтр раствор со свободными ионами или твердый остаток ГВ со связанными ионами разлагают на атомы методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) и определяют концентрацию искомых ионов спектроскопическими методами. Концентрацию ионов в фильтрованном растворе определяют также трилометрическим титрованием или фотоколориметрированием (ТТ или ФТ, табл. 3, столбец б).

В табл. 3 приведены параметры экспериментов, а также указаны результаты измерения сорбционной емкости ГК по выбранным ионам металлов. Сорбционная емкость указана так, как ее определяют авторы, либо как самое большое экспериментальное значение. Для удобства сравнения сорбционная емкость ионов металла (Me) на ГВ в табл. 3 выражена одновременно в молярных, а также массовых количествах: ммоль(Me)/г(ГВ), а также мг(Me)/г(ГВ). В работах [4, 12, 30] по экспериментальным данным вычислено молярное количество сорбционных центров (табл. 3, строки 1–3), а масса сорбируемых ионов рассчитана нами. Реальная сорбционная емкость в молярном выражении для ионов разных металлов на одном и том же ГВ может отличаться в несколько раз.

В работе [14] измерена сорбционная емкость ГК БУ по 17 ионам различных металлов, вводимых синглетно в виде минеральных солей или ацетатов в раствор ГК. Сорбция ионов различных металлов отличается существенно. Из однокомпонентных растворов в большом количестве сорбируются ионы свинца, серебра, кадмия, меди, в малом количестве сорбируется магний и хром. Ацетатный анион способствует сорбции, вероятно, за счет повышения рН раствора. Исследована [14] также конкурентная сорбция при введении в водный раствор ГК набора из трех, четырех или пяти типов ионов. При конкурентной сорбции ионы свинца или серебра подавляют сорбцию других ионов. Интересно, что из раствора, содержащего пять металлов: кадмий, железо, медь, хром, никель, ГК сорбируют больше хрома, чем из однокомпонентного раствора хрома. Для некоторых многокомпонентных растворов общее количество сорбированных ГК ионов превосходит количество ионов, сорбированных из одно-

компонентных растворов [14]. В работе [31] при $pH = 3.5$ сорбция ионов металлов ГВ убывает в ряду $Fe > Al > > Pb > Cu > Zn$. Сорбционные позиции ГК обладают универсальными, а также селективными свойствами по отношению к ионам металлов, в отдельных случаях происходит кооперативная сорбция разных ионов. Вес и размер иона, химическое сродство к определенным участкам ГК влияют на связывание ионов при сорбции.

Существенные различия в количестве ионов, сорбируемых на ГВ, вероятно, определяются не только свойствами конкретного химического элемента или образца ГВ (табл. 3). Как говорилось выше, ГВ даже из разных источников имеют схожий набор функциональных групп. Среди них поверхностные карбоксильные и фенольные группы определяют основные сорбционные свойства ГВ. Существенные различия в сорбционной емкости, представленные в табл. 3, вероятно, вызваны условиями проведения экспериментов.

Качественно обсудим основные факторы, влияющие на сорбцию ионов металлов. В очень кислой области, с показателем $pH < 2$ сорбция ионов металлов на ГВ мала или отсутствует. Уменьшение показателя рН раствора ГВ с ионами металла приводит к десорбции ионов металлов из ГВ в раствор. Повышение показателя рН раствора способствует депротонированию функциональных групп, при этом формируются отрицательно заряженные центры, способные сорбировать катионы металлов. В диапазоне значений рН 3–5 депротонируются карбоксильные, а в диапазоне значений рН 7–9 депротонируются фенольные и гидроксильные группы. На зависимости [26] количества сорбированных ионов от рН проявляются две ступени сорбции ионов, соответствующие указанным диапазонам. В щелочной области, при $pH > 10$ в растворе из свободных ионов металлов формируются гидроксиды, которые выпадают в осадок, понижая равновесную концентрацию ионов в растворе, и, вслед за этим, понижая количество ионов, сорбированных на ГВ.

На сорбцию ионов влияет также концентрация ГВ в растворе. Частичное или полное депротонирование превращает молекулу ГВ в отрицательно заряженный анион, а вокруг молекулы ГВ в растворе формируется двойной электрический слой. Молекулы ГВ обладают сложной, разветвленной структурой, с жесткими и гибкими связями. При малой концентрации молекул ГВ увеличение полного заряда приводит к отталкиванию частей молекулы и вытягиванию молекул. Если полный заряд мал, то взаимодействие между разноименно заряженными точками одной молекулы сворачивает ее в клубок. Если концентрация ГВ велика, то развитая система связей и способность к обмену электронами ГВ формирует взаимную ориентацию молекул ГВ в растворе, их аг-

регацию [16, 32, 33]. При этом внутри агрегата формируются гидрофобные полости, обладающие особыми сорбционными свойствами, а на наружной поверхности агрегата в водном растворе преобладают гидрофильные участки молекул ГВ. Связывание молекул ГВ между собой приводит к гашению части сорбционных центров, понижению сорбционной емкости ГК по ионам металлов.

Сорбционные свойства ГВ рассматриваются чаще всего в отношении тяжелых металлов, таких как свинец, медь, цинк, ртуть и др., являющихся опасными загрязнителями естественной среды. Сорбцию в растворах моделируют при невысокой, близкой к природной, концентрации изучаемого металла. При этом полная минерализация природных вод на один или два порядка больше. Высокая концентрация легких ионов, таких как калий, натрий определяет ионную силу (ИС) раствора. В части представленных в табл. 3 эксперимента значение ИС раствора на один или два порядка превосходит концентрацию ионов исследуемых тяжелых металлов [4, 5, 12, 15, 30, 34–37]. Высокая концентрация легких ионов в растворе, с одной стороны, оказывает вытесняющее действие на тяжелые ионы, присутствующие в растворе, способствуя их сорбции, а с другой – легкие ионы конкурируют за сорбционные позиции на ГВ, что препятствует сорбции тяжелых ионов. Такое двунаправленное влияние ИС, вероятно, позволяет находить значения ИС, оптимальные для сорбции исследуемых ионов.

Отметим также, что высокая температура раствора ведет к возрастанию сорбционной емкости ГВ по ионам металлов [5, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гуминовые вещества продукты деградации остатков органического материала растений, животных, бактерий, содержатся в почве, торфе, буром угле, а также в водах рек и болот. В структуре ГВ – большое количество алкильного, ароматического, карбогидратного углерода, а также углерода, входящего в карбоксильные и гидроксильные функциональные группы.

Основным способом извлечения ГВ из бурого угля и других твердых сред является щелочная экстракция и последующее осаждение растворенных продуктов кислотой. Предварительное окисление органической массы угля увеличивает выход ГВ из бурого угля до 70% и более. Основной компонент ГВ бурого угля – гуминовые кислоты. Выход фульвокислот из бурого угля на порядок меньше.

Извлечение органического вещества, растворенного в водах озер, болот, рек выполняется осаждением на сорбционных колонках со смолой

XAD-8 с последующей щелочной экстракцией осадка. Для концентрирования ГВ выполняют последовательно несколько этапов сорбции на разных колонках с уменьшением объема раствора. ГВ, извлеченное из природных вод, содержит большую долю гидрофобных компонентов, а также фульвокислот.

Максимальная сорбционная емкость по ионам металлов гуминовых кислот и фульвокислот совпадает по порядку величины с полной концентрацией поверхностных кислых групп и составляет несколько единиц милли моль ионов металла на грамм ГВ. Однако при проведении сорбционных экспериментов наблюдаются существенные колебания в количестве сорбированных ионов, вызванные различиями в условиях проведения экспериментов. Сорбция зависит от концентрации в растворе ионов металла и концентрации гуминовых веществ, текущего значения кислотности pH и ионной силы раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект №121031500124-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот // Дисс. ... д.-ра хим. наук, М.: МГУ, 2000. 359 с.
2. *Русьянова Н.Д.* Углекислотная химия. М.: Физматлит, 2000. 316 с.
3. *Лиштвак И.И. и др.* Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.
4. *Qiu J.-W., Tang X., Zheng Ch., Li Ya., Huang Ya.* // Marine Environmental Res. 2007. V. 64. P. 563. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.06.001>
5. *Yang T., Hodson M.E.* // Environmental Sci. and Pollution Res. 2018. V. 25. P. 15873. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1836-2>
6. *Gong G., Li Z., Zhang Y., Ma L., Wang Z., Li R., Liang S., Lu S., Ma L.* // J. Molecular Struct. 2022. V. 1260. P. 132766. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132766>
7. *Lu X.Q., Johnson W.D.* // Sci. Total Environment. 1997. V. 203. P. 199–. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00141-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00141-1)
8. *Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Бреховецкая Л.В., Лырищikov С.Ю., Исмаилов З.П.* // ХТТ. 2015. № 5. С. 30. <https://doi.org/10.7868/S0023117715050114>
9. *Малышенко Н.В., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Бреховецкая Л.В., Исмаилов З.П.* // ХИУР. 2015. Т. 23. № 4. С. 451. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150415>
10. *Gondar D., Lopez R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F.* // Geoderma. 2005. V. 126. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.10.006>

11. *Yabuta H., Fukushima M., Kawasaki M., Tanaka F., Kobayashi T., Tatsumi K.* // *Organic Geochem.* 2008. V. 39. P. 1319.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.05.007>
12. *Du Q., Sun Zh., Forsling W., Tang H.* // *Wat. Res.* 1999. V. 33. № 3. P. 693.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00263-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00263-2)
13. *Yang T., Hodson M.E.* // *Sci Total Environment.* 2018. V. 635. P. 1036.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.176>
14. *Martyniuk H., Wieckowska Ja.* // *Fuel Proc. Technol.* 2003. V. 84. P. 23.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00246-1)
15. *Alvarez-Puebla R.A., Valenzuela-Calahorra C., Garrido J.J.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 3657.
<https://doi.org/10.1021/la0363231>
16. *Paul A., Stosser R., Zehl A., Zwirrmann E., Vogt R., Steinberg C.* // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 5897.
<https://doi.org/10.1021/es060742d>
17. *Fakour H., Lin T.-F.* // *J. Hazardous Materials.* 2014. V. 279. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.039>
18. *Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.* // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1977. V. 41. № 2. P. 352.
<https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100020037x>
19. *Palmer N.E., Wandruszka R.* // *Environ Sci Pollut Res.* 2010. V. 17. P. 1362.
<https://doi.org/10.1007/s11356-010-0322-2>
20. *IHSS, 2022.* <https://humic-substances.org>
21. *Swift R.S.* Organic matter characterization (Chapter 35). In: *D. L. Sparks* (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods / Soil Sci. Soc. Amer. Book Ser. 5.* Madison, WI. 1996. P. 1018.
22. *Мальшиенко Н.В., Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Захаров Н.С., Шнакодраев К.М., Исмагилов З.Р.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30. С. 526.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2022410>
23. *Thurman E.M., Malcolm R.L.* // *Environmental Sci. Technol.* 1981. V. 15. № 4. P. 463.
<https://doi.org/10.1021/es00086a012>
24. *Жеребцов С.И., Мальшиенко Н.В., Смотрина О.В., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р.* // *ХИУР.* 2016. Т. 24. № 3. С. 399.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160316>
25. *Новикова Л.Н., Эрдэнэчимэг Р., Пурэвсүрэн Б., Ваккульская Т.И., Кушнарёв Д.Ф., Рохин А.В.* // *ХТТ.* 2010. № 2. С. 14.
26. *Havelcova M., Mizera J., Sykorova I., Pekar M.* // *J. Hazardous Materials.* 2009. V. 161. P. 559.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.136>
27. *Barriguello M.F., Saab S.C., Filhoc N.C., Martin-Neto L.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2010. V. 21. № 12. P. 2302.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001200018>
28. *Gomes de Melo B.A., Motta F.L., Andrade Santana M.H.* // *Mater. Sci. Enging. C.* 2016. V. 62. P. 967.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
29. *Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С.* // *ХИУР.* 2008. Т. 16. С. 143.
30. *Gondar D., López R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F.* // *Geoderma.* 2006. V. 135. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.12.003>
31. *Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C.* // *Polish J. Environ. Stud.* 2007. V. 16. № 5. P. 671.
32. *Ferreira J.A., Nascimento O.R., Martin-Neto L.* // *Environmental Sci. Technol.* 2001. V. 35. № 4. P. 761.
<https://doi.org/10.1021/es0010251>
33. *Wershaw R.L.* // *Environmental Health Perspectives.* 1989. V. 83. P. 191.
<https://doi.org/10.1289/ehp.8983191>
34. *Gu Zh., Wang Xi., Gu Xu., Cheng J., Wang L., Dai L., Cao M.* // *Talanta.* 2001. V. 53. P. 1163.
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00606-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00606-8)
35. *Merdy P., Guillon E., Aplincourt M.* // *New J. Chem.* 2002. V. 26. P. 1638.
<https://doi.org/10.1039/b206352b>
36. *Zhao P., Zhanbin Huang Zh., Wang P., Wang An.* // *J. Mol. Liquids.* 2023. V. 369. P. 120875.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120875>
37. *Arslan G., Edebali S., Pehlivan E.* // *Desalination.* 2010. V. 255. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.006>