

УДК 662.73, 544.463

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ПЕРКАРБОНАТОМ НАТРИЯ КАК СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ БУРОГО УГЛЯ

© 2023 г. Т. С. Скрипкина^{1,*}, Л. И. Юдина^{1,2,**}, В. Д. Тихова^{3,***},
А. Л. Бычков^{1,4,****}, И. О. Ломовский^{1,*****}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН),
630090 Новосибирск, Россия

²ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,
630090 Новосибирск, Россия

³ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН),
630090 Новосибирск, Россия

⁴ФГБОУВО «Новосибирский государственный технический университет»,
630073 Новосибирск, Россия

*e-mail: urazovatanya@mail.ru

**e-mail: l.yudina@ngsu.ru

***e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

****e-mail: bychkov.a.l@gmail.com

*****e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 19.07.2023 г.

Проведено сравнение протекания реакции гуминовых кислот в чистом виде и в составе угля при твердофазной механохимической обработке с перкарбонатом натрия. Методами СННО-анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования исследованы изменения состава гуминовых кислот, механохимически обработанных после выделения из бурого угля. Изучены сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+}) и их изменения в результате обработки. Полученные результаты соотношены с данными, аналогичными для гуминовых кислот, прошедших механохимическую обработку в составе угля. Показано, что увеличение выхода гуминовых кислот и содержания фенольных и карбоксильных групп в буром угле в результате обработки с перкарбонатом натрия на сегодняшний день можно объяснить окислением других (отличных от гуминовых кислот) фракций органического вещества бурого угля.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, бурый уголь, механохимия, твердофазное окисление

DOI: 10.31857/S0023117723060087, EDN: BRQVYJ

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые вещества — это полимерные полифенольные природные соединения, один из главных источников органического углерода на земле. Гуминовые вещества составляют значительную долю органического вещества (10–80%) бурого угля [1]. Бурый уголь, насыщенный большим содержанием кислорода, часто непригоден для использования в качестве топлива и рассматривается как перспективный источник для выделения гуминовых веществ и создания гумин-содержащих продуктов [2]. Гуминовые кислоты (ГК) — растворимая в щелочах и осаждаемая в кислой среде фракция гу-

миновых веществ, которые имеют неопределенный состав и различаются по происхождению, способу получения и содержанию функциональных групп [3, 4]. В частности, ионообменные свойства гуминовых кислот обеспечиваются высоким содержанием карбоксильных и фенольных групп. Фенольные и карбоксильные группы обеспечивают депротонирование ОН/ООН. Это свойство определяет такие области применения ГК, как улучшение роста и питания растений [5], образование комплексов с тяжелыми металлами [6, 7], противовирусная и противовоспалительная активность [8, 9]. Распространенность гуминовых

кислот, их реакционная способность и ионообменные свойства обуславливают интерес исследователей по всему миру, изучающих возможность их химической модификации с целью достижения нужных для практического применения свойств [10].

На сегодняшний день найдены механохимические подходы к обработке бурого угля, которые позволяют частично окислять органическое вещество угля, увеличивать долю экстрагируемых гуминовых кислот, повышать сорбционные свойства угля [11–14]. Механохимические технологии считаются перспективными и экологически безопасными, так как обладают высокой эффективностью и позволяют использовать меньше производственных стадий, а также исключать использование растворителей. Механоактивированные угли и выделяемые из них механоактивированные гуминовые вещества характеризуются повышенной реакционной способностью при последующей обработке реагентами, что приводит к более высоким выходам экстрагируемых веществ. Механическая активация угля приводит к дезинтеграции частиц, вплоть до размера частиц в несколько десятков микрометров, что сопровождается увеличением площади свободной поверхности и раскрытием пор [15]. Кроме того, механохимические превращения обусловлены возникновением на поверхности угля парамагнитных центров — радикалов, образующихся на поверхности частиц угля за счет разрыва различных типов химических связей, что является одним из важнейших процессов, протекающих в результате механохимической активации угля [16]. Методом спектроскопии ЭПР многократно было зафиксировано значительное повышение концентрации парамагнитных центров при механической активации углей [17, 18], зависящее от интенсивности и продолжительности обработки, характера реакционной среды, состава и свойств органического вещества угля и других условий проведения обработки [19].

Механохимическая обработка бурых углей в присутствии перкарбоната натрия представляет особый интерес, так как этот реагент содержит как щелочной, так и пероксидный компоненты [20, 21]. Известно, что при взаимодействии бурого угля с перкарбонатом натрия повышается экстрагируемость гуминовых кислот, увеличивается содержание фенольных и карбоксильных групп и улучшаются сорбционные свойства продукта [21]. Однако механизм окисления бурого угля перкарбонатом натрия остается недостаточно изученным: неизвестно, окисляется ли в целом органическое вещество бурого угля, или на изменения свойств конечного продукта влияет только окисление гуминовых кислот в его составе.

Данная работа посвящена исследованию твердофазного механохимического окисления гуминовых кислот, предварительно выделенных из бурого угля

для определения вклада реакции гуминовых кислот с кислородом воздуха и перкарбонатом натрия при механохимической обработке бурого угля. Кроме гуминовых кислот, органическая часть бурого угля состоит из гумина, фульвокислот, битумов. Остается очевидным тот факт, что обработка сложной смеси органической составляющей и одного компонента — гуминовых кислот, приведет к отличным результатам.

Однако остается открытым несколько вопросов:

Каков вклад реакции гуминовых кислот с окислителем в общее окисление угля?

Протекает ли процесс окисления гуминовых кислот в чистом виде и в составе угля одинаково?

Есть ли принципиальные отличия в механохимическом окислении гуминовых кислот и угля перкарбонатом натрия и кислородом воздуха?

Чтобы ответить на эти вопросы, был поставлен ряд экспериментов (рис. 1). Уголь и выделенные из угля гуминовые кислоты подвергали механохимической обработке в одинаковых условиях. Окисление проводили кислородом воздуха и перкарбонатом натрия (также на воздухе). В полученных образцах исследовали изменения структуры при помощи СННО-анализа, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования, изучали сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались следующие материалы: бурый уголь Итатского месторождения (Канско-Ачинский угольный бассейн $56^{\circ}05'24.43''N$, $89^{\circ}04'23.64''E$), гидроксид натрия (ч.д.а., ЗАО “Лаверна”), перкарбонат натрия $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (ООО “Перкарбонат”, Новочебоксарск), соляная кислота (х.ч., “Реахим”), хлорид кадмия (II) (ч.д.а., “Реахим”), сульфат меди (II) (ч.д.а., “Реахим”), сульфат цинка (II) (ч.д.а., “Реахим”), хлорид калия (х.ч., “Реахим”). ИК-спектры гуминовых кислот до и после механохимической обработки снимали на приборе *Vector 22* ИК-фурье-спектрометр (*Bruker*, США) в таблетках KBr (соотношение 150: 1) в диапазоне длин волн $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ проводили при помощи автоматического элементного анализатора “*Euro EA 3000*” (*Eurovector*) по методу [22]. Углерод, азот и водород определяли каталитическим сжиганием, кислород — каталитическим восстановлением. Содержания элементов были пересчитаны на беззольную навеску.

Экстракция гуминовых кислот. Выделение гуминовых кислот из бурого угля проводили согласно ГОСТ 9517-94 с небольшими изменениями. Навеску (3 г) бурого угля помещали в полипропиленовую пробирку объемом 50 мл и экстрагировали ГК 45 мл раствором пирофосфата натрия с гидроксидом

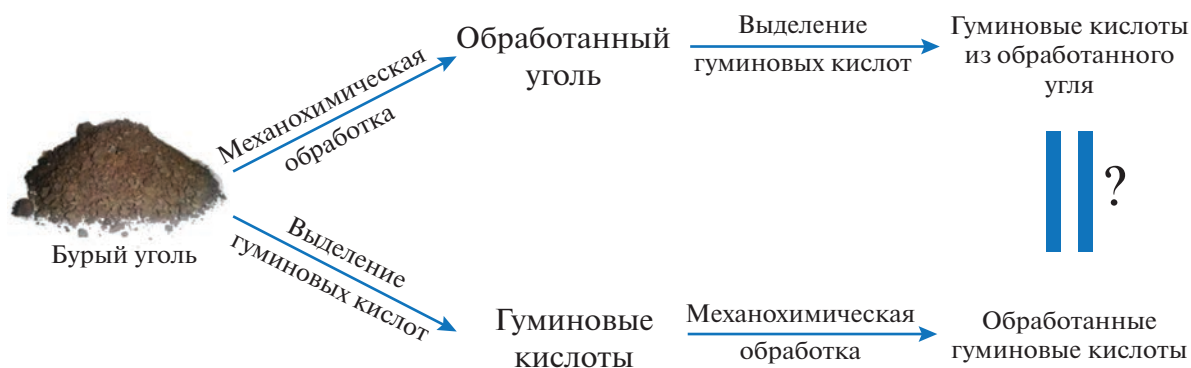


Рис. 1. Общая схема эксперимента.

натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$) в ультразвуковой ванне (Вилитек, Россия) на частоте 40 кГц в течение 15 мин. После экстракции полученную суспензию центрифугировали 10 мин при 6000 об/мин. Раствор ГК декантировали в отдельную пробирку. Для осаждения ГК в пробирку с надосадочной жидкостью добавляли 10% HCl до $\text{pH} < 2$. На первой стадии экстракции добавляли около 6 мл раствора кислоты. После добавления соляной кислоты гуминовые кислоты отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 5400 об/мин. Последующая стадия сопровождалась экстракцией раствора с добавлением гидроксида натрия (NaOH) и осаждением соляной кислотой (HCl). Объем кислоты, использованной на второй стадии экстракции, составлял 5 мл. За щелочной экстракцией следует водная экстракция. Принципиальное отличие заключалось в том, что в качестве экстрагента вместо гидроксида натрия использовали воду. Процедура водной экстракции в остальном была идентична щелочной экстракции, кроме объема соляной кислоты, которая добавляется для осаждения. Объем кислоты составлял 3 мл на первой стадии и 1 мл на второй. На заключительном этапе ГК несколько раз промывали дистиллированной водой с добавлением небольшого количества муравьиной кислоты (0.5 мл) для предотвращения растворения ГК в воде. Промывание проводилось до отрицательной реакции на хлорид-ионы (Cl^-). Влажность образцов определяли с помощью анализатора влажности “WPS 50 SX” (RADWAG) при температуре 130°C. Нагрев останавливали при достижении постоянной массы (при разности масс менее 0.1% за 3 мин нагревания). Зольность образцов определяли согласно п. 4.3 “Метод ускоренного озоления с подачей в муфельную печь кислорода” ГОСТ 11022-95 при температуре 950°C. Примененная методика подходит для сравнения образцов, описанных в работе, среди которых помимо бурого угля присутствовали гуминовые кислоты, что повлияло на выбор температуры озоления.

Механохимическая обработка образцов. Механохимическую обработку угля и гуминовых кислот проводили в лабораторном активаторе планетарного типа АГО-2 со стальными барабанами и шарами, водяным охлаждением в воздушной атмосфере при рассчитанном ускорении мелющих тел в момент отрыва от стенок реактора 200 мс^2 . Влажность обрабатываемого сырья составляла 8–10%. Время обработки 10 мин, масса мелющих тел — 200 г, диаметр мелющих тел — 5 мм. В качестве окислительного реагента использовали твердый перкарбонат натрия.

Исследование сорбционной способности гуминовых кислот. Эксперименты по сорбции тяжелых металлов в растворах солей сульфата цинка, хлорида кадмия и сульфата меди, содержащих ионы цинка (II), кадмия (II) и меди (II), проводили в бидистиллированной воде с добавлением NaOH до $\text{pH} = 8.0$ при термостатировании с $T = 25^\circ\text{C}$. Навеску сорбента добавляли в расчете 0.1 мг сорбента на 1 мл раствора. Объем исследуемых растворов был равен 100 мл. Смесь термостатировали при 25°C и встряхивании с частотой 120 мин^{-1} , по истечении каждого часа, а также в момент добавления ГК отбирали пробы для определения содержания в них остаточного количества тяжелых металлов. Исследование содержаний тяжелых металлов в воде проводили при помощи инверсионной вольтамперометрии (ТА-lab, Томск) с использованием метода добавок.

Исследование удельной площади поверхности. Удельную площадь поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли по данным термической десорбции азота на анализаторе “Сорбтометр М” (ЗАО “Кататон”, Новосибирск, Россия) по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) [23].

Определение содержания кислотных групп. Определение содержания кислотных групп проводили при помощи обратного потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора “Титрион-рН” (Эконикс-Эксперт, Томск, Россия), снабженного модулем

Таблица 1. Результаты элементного анализа гуминовых кислот до и после механохимической обработки в различных условиях

Образец	C, %	H, %	N, %	O, %	H/C	O/C	N/C	O/H
ГК исходные	61.68	4.28	0.97	30.06	0.83	0.37	0.01	0.44
ГК, МА	55.69	3.96	0.89	27.66	0.85	0.37	0.01	0.44
ГК, МХА с ПК	51.31	4.16	0.89	33.05	0.97	0.48	0.01	0.50

объемно-весового дозирования (МОД) с дискретностью 0.005 г и анализатором жидкости “Эксперт-001” (Эконикс-Эксперт, Томск, Россия) с функцией управления МОД в соответствии с методом, описанным в литературе [24, 25].

Для приготовления всех растворов использовали воду, прошедшую 1.5-часовое продувание азотом. Растворы 0.1 М NaOH и 0.1 НСl готовили из фиксаналов. Перед титрованием первого образца и после титрования последнего образца определяли точку V₀, соответствующую точке титрования 10 мл используемого раствора щелочи раствором кислоты в присутствии 20 мл 3М раствора KCl.

Навеску 0.05 г исследуемого образца растворяли в 10 мл 0.1 М раствора NaOH, к получившемуся раствору добавляли 20 мл 3М раствора KCl (для поддержания ионной силы раствора), оставляли раствор на 1 ч на магнитной мешалке под крышкой для установления равновесия. После этого титровали раствором щелочи при постоянном перемешивании, шаг титрования – 150 мкл, время детектирования pH после каждой точки – 90 с.

Построили графики pH от объема кислоты. Построили графики производной для определения точек перегиба на графиках pH от V по соответствующим точкам максимума производной.

Расчет групп проводили по формуле

$$E = \frac{C \times (V_0 - V_n)}{m},$$

где C – концентрация HCl (C = 0.1 моль/л), m – масса анализируемого вещества (m = 0.05 г), V_n – объем, соответствующий n-му перегибу (максимуму производной).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для характеристики исходного вещества гуминовые кислоты были выделены из бурого угля Итатского месторождения полной щелочной экстракцией с последующей отмывкой водой до отрицательной реакции на ионы Cl[–], чтобы исключить присутствие фазы хлорида натрия. Далее проводилась механохимическая обработка выделенных гуминовых кислот.

В табл. 1 представлены результаты CHNO-анализа образцов исходных, механохимически обработанных без добавок (МА), и механохими-

чески обработанных в присутствии перкарбоната натрия (МХА) гуминовых кислот. Из сравнения данных исходных гуминовых кислот и образца, обработанного на воздухе без добавки перкарбоната натрия, видно, что отношения O/C и O/H не изменяются. Это свидетельствует о том, что окисления кислородом воздуха недостаточно для достижения изменений, детектируемых CHNO-анализом. Известно, что длительная механическая обработка на воздухе может привести к значительному окислению органических веществ [26], однако в рассматриваемых нами условиях процесс протекает незначительно и можно считать, что изменения, происходящие при обработке с перкарбонатом натрия происходят именно из-за введения в систему дополнительного окислителя. Судя по данным, при окислении гуминовых кислот перкарбонатом натрия (образец ГК, МХА с ПК табл. 1) происходит насыщение структуры гуминовых кислот кислородом (отношение O/C изменяется с 0.37 до 0.48) и увеличение отношения H/C. Это может свидетельствовать об увеличении количества кислородсодержащих групп в ГК. Для проверки этого предположения мы проанализировали все образцы ГК методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры исследуемых гуминовых кислот типичны для данного класса соединений (рис. 2). Остановимся на описании полос, имеющих различия между образцами. Спектр исходных и обработанных на воздухе гуминовых кислот характеризуется выраженной полосой 1718 см^{–1} (C=O-группа преимущественно в карбоксильных группах), что типично для гуминовых кислот [27]. На ИК-спектрах ГК, прошедших МХА-обработку с перкарбонатом натрия, данная полоса не выделяется. Как правило, такие образцы представляют собой соли металлов – гуматы, а не гуминовые кислоты [28, 29]. Также для МХА образца наблюдается увеличение поглощения в районе 1400 см^{–1}, что относят одновременно к C-H-участкам CH₃- и CH₂- групп, и к C-O- связям фенольных групп [29]. У рассматриваемого образца снижено поглощение в области 1099 см^{–1}, относящейся к C=O- карбоксильных групп. Это дает основание предположить, что снижение поглощения при 1718 см^{–1} связано не только с реакцией нейтрализации, переводящей гуминовые кислоты в форму гумата натрия, но и с возможной реак-

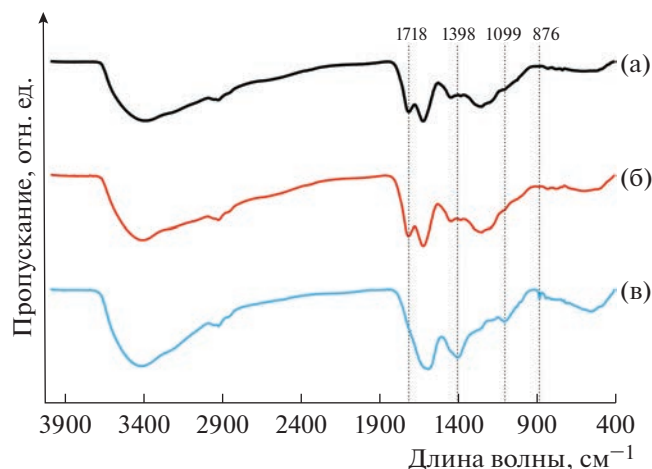


Рис. 2. ИК-спектры гуминовых кислот до (а) и после механохимической обработки в разных условиях: без добавки реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в).

цией декарбоксилирования, сопровождающейся снижением количества карбоксильных групп. Подобный эффект механохимической обработки перкарбонатом натрия ранее был показан *Vakili* на хитозане, который сопровождается деацелированием [30]. Для проверки предположения о декарбоксилировании при механохимической об-

работке в присутствии перкарбоната было проведено потенциметрическое титрование образцов (рис. 3, табл. 2). По расположению кривых видно, что исходные гуминовые кислоты содержат большее количество кислотных групп, чем образцы, прошедшие механохимическую обработку. Из рассчитанных значений видно, что окисление гуминовых кислот перкарбонатом натрия приводит к уменьшению количества карбоксильных групп. Увеличение доли кислорода, установленное CHNO -анализом, свидетельствует о том, что окисление гуминовых кислот перкарбонатом натрия происходит с образованием других кислородсодержащих групп, например, эфирных, или карбонильных групп хинонов и кетонов, которые не определяются методом потенциметрического титрования.

Очевидно, что изменение количества функциональных групп должно значительно отразиться на сорбционных свойствах. Важно отметить, что механическая обработка приводит к значительному увеличению площади поверхности образцов, что, в свою очередь, также может привести к росту сорбционных свойств. Чтобы разделить влияние количества функциональных групп и площади поверхности на сорбцию металлов гуминовыми кислотами, исследование сорбционных свойств проводили при двух значениях pH : 4 и 8. При значении $\text{pH} = 4$ ионообменные группы

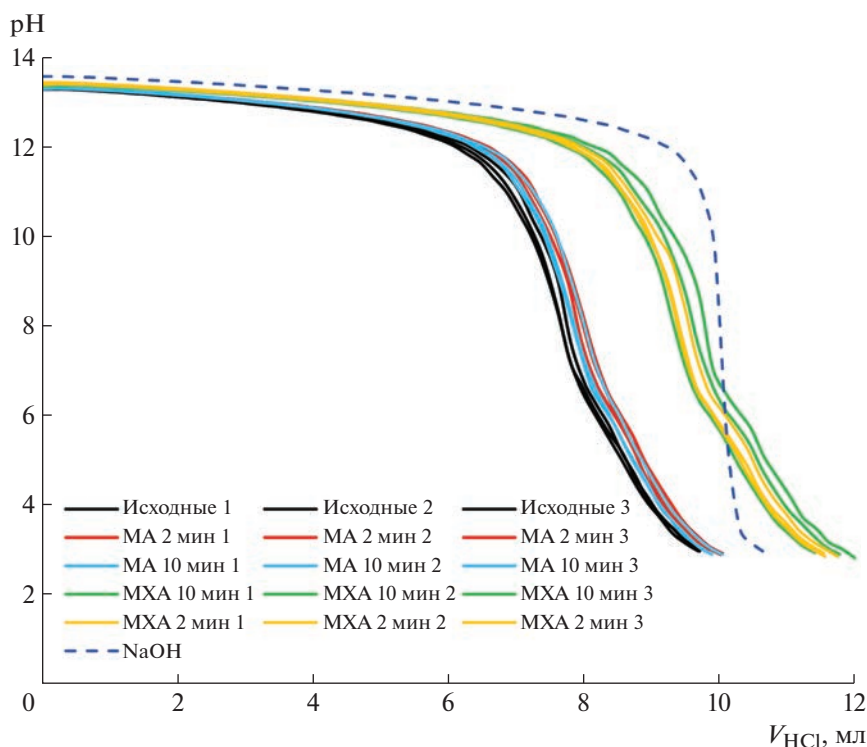


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования гуминовых кислот до и после механохимической обработки в разных условиях: без добавки реагентов и с добавкой перкарбоната натрия.

Таблица 2. Содержание кислотных групп в гуминовых кислотах до и после механохимической обработки в разных условиях

Образец	Содержание групп, ммоль/г			
	Ph-OH	Ar-COOH	Alk-COOH	сумма
ГК исходные	5.9 ± 0.6	4.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0	13.8 ± 0.6
ГК, МА 2 мин	5.6 ± 0.5	4.4 ± 0.6	2.5 ± 0.5	12.3 ± 1.6
ГК, МА 10 мин	5.0 ± 0.5	4.5 ± 0.2	3.0 ± 0.0	12.5 ± 0.7
ГК, МХА с ПК 2 мин	3.3 ± 0.4	1.2 ± 0.5	$\ll 0.1$	4.9 ± 0.9
ГК, МХА с ПК 10 мин	2.7 ± 1.1	1.2 ± 1.5	$\ll 0.1$	3.9 ± 2.6

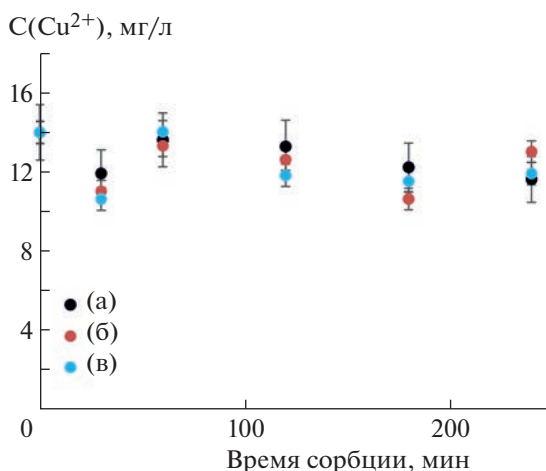
гуминовых кислот находятся в протонированном состоянии и не склонны к диссоциации, соответственно сорбция металлов будет проходить за счет физических взаимодействий металлов с поверхностью, а изменения будут зависеть только от изменения площади поверхности. Результаты на примере меди представлены на рис. 4. Для ионов меди, кадмия и цинка не удается добиться снижения концентраций металлов, выходящих за пределы погрешности измерений, как для исходных, так и для измельченных в результате обработки гуминовых кислот. Удельная площадь поверхности гуминовых кислот при этом изменяется более, чем в 2 раза ($\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ у исходных гуминовых кислот и $4\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$ после механохимической обработки). Таким образом, можно сказать, что физическая адсорбция ионов металлов на поверхности гуминовых кислот идет в незначительной степени, и различия и сорбционные свойства, проявляемые гуминовыми кислотами при $\text{pH} = 8$, объясняются именно изменением количества функциональных групп или их переводом в солевую форму. Данные по сорбции металлов при $\text{pH} = 8$ пред-

ставлены на рис. 5. Продемонстрировано, что как МА, так и МХА гуминовые кислоты быстрее и с большей эффективностью выводят ионы цинка, меди и кадмия из воды.

Потенциометрическим титрованием было показано, что образцы гуминовых кислот после механохимической обработки без добавок и с добавкой перкарбоната натрия содержат не больше фенольных и карбоксильных групп, чем исходные гуминовые кислоты. По данным ИК-спектроскопии, подавляющее число кислотных групп гуминовых кислот, обработанных с перкарбонатом натрия, переведены в ионную (COO^-)-форму, что может объяснять улучшенную сорбционную способность гуминовых кислот по отношению к ионам кадмия, цинка и меди.

Проведенные эксперименты по механохимическому окислению предварительно выделенных из угля гуминовых кислот позволили сделать ряд выводов, которые было тяжело выявить при обработке гуминовых кислот в составе сырья. Например, механохимическое окисление чистых гуминовых кислот приводит к значительному уменьшению количества функциональных групп, опираясь на данные ИК-спектроскопии, можно предположить, что идет декарбоксилирование. При механохимической обработке угля с последующим выделением гуминовых кислот количество функциональных групп не изменяется, а в пересчете на грамм исходного сырья растет. Наиболее вероятным объяснением является то, что данное увеличение происходит из-за доокисления других компонентов органической части угля (фульвокислот, битумов).

На ИК-спектрах гуминовых кислот, выделенных из угля уже после механохимической обработки при различных условиях, не наблюдается значительных изменений (рис. 6), а интерпретация изменений отношений H/C и O/C (табл. 3) затрудняется тем, что вместе с исходно содержащимися в угле гуминовыми кислотами после механохимической обработки экстрагируется доокисленное органическое вещество угля, увеличивающее выход гуминовой фракции. Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп непо-

**Рис. 4.** Динамика выведения ионов меди гуминовыми кислотами: исходными (а), прошедшими механохимическую обработку без реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в); $\text{pH} = 4$.

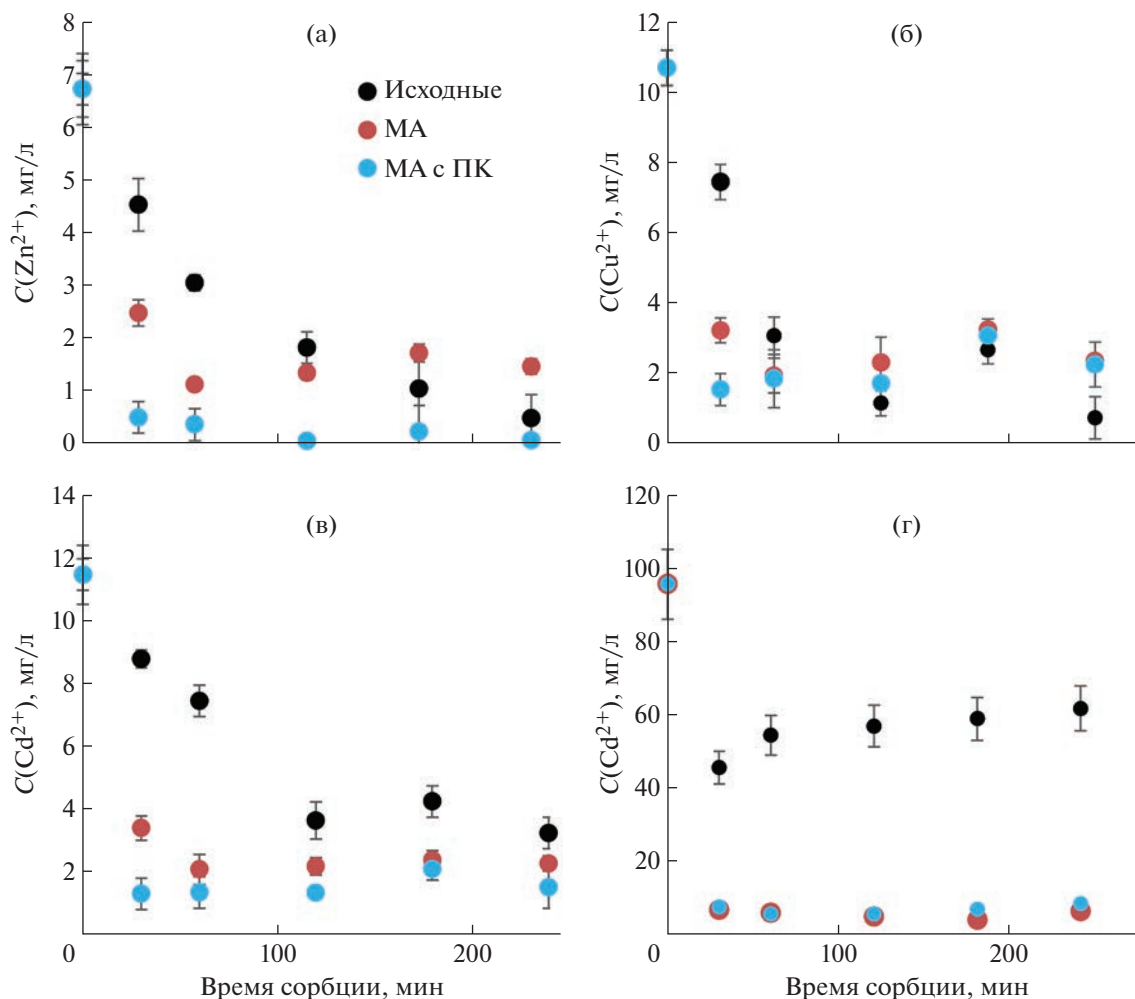


Рис. 5. Динамика выведения ионов тяжелых металлов гуминовыми кислотами: исходными, прошедшими механохимическую обработку без реагентов (МА) и с добавкой перкарбоната натрия (МА с ПК), показанная для ионов цинка (а), меди (б), кадмия с исходной концентрацией 11 ppm (в), кадмия с исходной концентрацией 100 ppm (г); pH = 8.

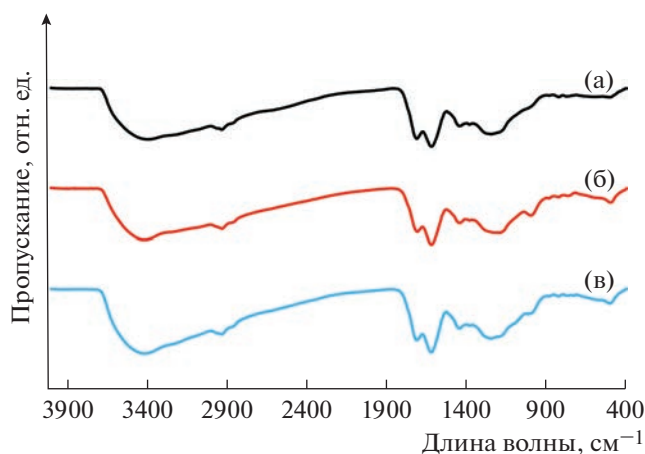


Рис. 6. ИК-спектры гуминовых кислот, выделенных из угля до (а) и после механохимической обработки в различных условиях: без добавки реагентов (б) и с добавкой перкарбоната натрия (в).

средственно в самом угле (с суммарного значения 8.9 до 15.3 ммоль/г для обработанного с перкарбонатом натрия угля) достигается также за счет окисления органического вещества угля и увеличения содержания в нем гуминовых кислот с 20 до 70% [13]. Содержания фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, окисленных в составе угля, лежат в пределах погрешности измерений (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическая обработка предварительно выделенных из бурого угля гуминовых кислот с перкарбонатом натрия приводит к уменьшению числа карбоксильных групп, что подтверждается методами ИК-спектроскопии и обратным потенциометрическим титрованием.

Таблица 3. Результаты элементного анализа гуминовых кислот, выделенных из исходного и обработанного угля

Образец	C%	H%	N%	O%	H/C	O/C	N/C	O/H
ГК исходного угля	61.68	4.28	0.97	30.06	0.83	0.37	0.01	0.44
ГК МА угля	56.41	4.45	0.83	35.41	0.95	0.47	0.01	0.50
ГК МХА угля	63.45	4.73	0.93	41.24	0.87	0.47	0.01	0.54

Таблица 4. Содержание кислотных групп в гуминовых кислотах, выделенных из исходного и обработанного угля

Образец	Содержание групп, ммоль/г			
	Ph-OH 10.3–11.0	Ar-COOH. 6.9–9.5	Alk-COOH. 2.5–6	сумма
Исходные ГК	5.9 ± 0.6	4.9 ± 0.0	3.0 ± 0.0	13.8 ± 0.6
ГК угля, МА 2 мин	5.3 ± 0.2	4.1 ± 0.1	2.7 ± 0.5	12.2 ± 0.8
ГК угля, МА 10 мин	6.6 ± 0.1	4.8 ± 0.6	3.3 ± 0.6	14.6 ± 1.3
ГК угля, МХА 2 мин	6.1 ± 0.6	4.8 ± 0.6	3.9 ± 0.3	14.9 ± 0.9
ГК угля, МХА 10 мин	6.3 ± 0.1	5.1 ± 0.4	3.8 ± 0.5	15.2 ± 1.0

Механохимическая обработка бурого угля с перкарбонатом натрия не приводит к декарбонизированию гуминовых кислот в его составе. Содержание фенольных и карбоксильных групп в гуминовых кислотах, обработанных в составе угля, не изменяется.

Увеличение выхода гуминовых кислот и содержания фенольных и карбоксильных групп в буром угле в результате обработки с перкарбонатом натрия на сегодняшний день можно объяснить окислением органического вещества бурого угля.

Механическая обработка гуминовых кислот без добавок и с перкарбонатом натрия увеличивает их способность к связыванию тяжелых металлов, при этом значительно уменьшается как время вывода металла из воды, так и остаточные концентрации ионов металлов.

Увеличение сорбционной емкости гуминовых кислот после обработки с перкарбонатом натрия не связано с числом кислотных групп, но может быть связано с их переводом в солевую форму, которая легче диссоциирует в водных растворах.

Данные выводы имеют большое значение для понимания процессов, происходящих при механохимической обработке гуминсодержащих объектов, например бурого угля, а также для построения технологических схем получения и модификации сорбентов на основе гуминовых кислот.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение анализа CHNO и ИК-спектроскопии образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00192, <https://rscf.ru/project/22-73-00192/>.

Данные по результатам механохимической обработки бурого угля, используемые для сравнения, получены в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (№ МД-2330.2022.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fatima N., Jamal A., Huang Z., Liaquat R., Ahmad B., Haider R., Ali M.I., Shoukat T., ALOthman Z.A., Ouladmane M., Ali T., Ali S., Akhtar N., Sillanpää M.* // Sustainability. 2021. V. 13. P. 8969.
2. *Nazarbek U., Abdurazova P., Raiymbekov Y.* // Chem Eng Technol. 2022. V. 45. № 6. P. 1133.
3. *Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В.* // ХТТ. 2022. № 4. С. 20. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 4, pp. 253–258. <https://doi.org/10.3103/S0361521922040097> <https://doi.org/10.31857/S0023117722040090>
4. *Zherebker A., Kim S., Schmitt-Kopplin P., Spencer R.G.M., Lechtenfeld O., Podgorski D.C., Hertkorn N., Harir M., Nurfaajin N., Koch B., Nikolaev E.N., Shirshin E.A., Berezin S.A., Kats D.S., Rukhovich G.D., Perminova I.V.* // Pure and Appl. Chem. 2020. V. 92. № 9. P. 1447.
5. *Tchaikovskaya O., Chaidonova V., Yudina N., Plotnikova I.* // Prog. Mater. Sci. Engng. 2021. V. 351. P. 247.
6. *Perelomov L., Sarkar B., Pinsky D., Atroshchenko Y., Perelomova I., Mukhtarov L., Mazur A.* // Environ. Geochem. Health. 2021. V. 43. P. 127.
7. *Smolyakov B.S., Sagidullin A.K., Romanov R.E., Yermolaeva N.I.* // Environ. Sci. Pollution Res. 2019. V. 26. P. 6368.

8. Zyкова M.V., Brazovskii K.S., Bratishko K.A., Buyko E.E., Logvinova L.A., Romanenko S.V., Konstantinov A.I., Krivoshechekov S.V., Perminova I.V., Belousov M.V. // *Polymers* (Basel). 2022. V. 14. P. 3293.
9. Zhernov Y.V., Konstantinov A.I., Zherebker A., Nikolaev E., Orlov A., Savinykh M.I., Kornilaeva G.V., Karamov E.V., Perminova I.V. // *Environ. Res.* 2021. V. 193. P. 110312.
10. Lomovsky I.O., Koptev V.Yu., Balybina N.Yu., Tikhova V.D., Skripkina T.S., Lomovsky O.I. // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. V. 16. P. 16.
11. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // *ХТТ*. 2019. Т. 1. С. 34. [*Solid Fuel Chemistry*, 2019, vol. 53, pp. 29–35. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010099> <https://doi.org/10.1134/S0023117719010092>]
12. Линкевич Е.В., Юдина Н.В., Савельева А.В., Березина Е.М. // *ХТТ*. 2022. Т. 2. С. 63–69. [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, pp. 145–151. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020045> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020049>]
13. Skripkina T., Bychkov A., Tikhova V., Smolyakov B., Lomovsky O. // *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 74.
14. Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И. // *ХТТ*. 2018. Т. № 6. С. 16. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no.6, pp. 356–360. <https://doi.org/10.3103/S0361521918060101> <https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>]
15. Skripkina T., Ulihin A., Bychkov A., Mamylov S., Podgorbunskikh E., Lomovskiy I., Lomovsky O. // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 21108.
16. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра, 1993. 176 с.
17. Пройдаков А.Г., Калабин Г.А. // *ХТТ*. 2009. Т. 2. С. 28 [*Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, pp. 86–93. <https://doi.org/10.3103/S0361521909020050>]
18. Liu J., Jiang X., Shen J., Zhang H. // *Adv. Powder Technol.* 2014. V. 25. P. 916.
19. Wang J., Guo G.-J., Han Y., Hou Q., Geng M., Zhang Z. // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 1247.
20. Liu X., He S., Yang Y., Yao B., Tang Y., Luo L., Zhi D., Wan Z., Wang L., Zhou Y. // *Environ. Res.* 2021. V. 200. P. 111371.
21. Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // *ХТТ*. 2021. №4. С. 27. [*Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, pp. 229–235. <https://doi.org/10.3103/S0361521921040108> <https://doi.org/10.31857/S0023117721040101>]
22. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. P. 1094.
23. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309.
24. Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 651.
25. Мальцева Е.В., Филатов Д.А., Юдина Н.В., Чайковская О.Н. // *ХТТ*. 2011. Т. 1. С. 65. [*Solid Fuel Chemistry*, 2011, vol. 45, pp. 62–67. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010071>]
26. Yu J., Jiang Y., Tahmasebi A., Han Y., Li X., Lucas J., Wall T. // *Chem. Eng. Technol.* 2014. V. 37. P. 1635.
27. Yonebayashi K., Hattori T. // *Soil Sci. Plant Nutr.* 1989. V. 35. P. 383.
28. Shvartseva O., Skripkina T., Gaskova O., Podgorbunskikh E. // *Water* (Basel). 2022. V. 14. P. 2114.
29. Stevenson F.J., Goh K.M. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1971. V. 35. P. 471.
30. Vakili M., Qiu W., Cagnetta G., Huang J., Yu G. // *Front Environ Sci Eng.* 2021. V. 15. № 6. P. 128.