СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Номер 5, 2021

Особенности технологии получения активированных углей на основе антрацита К. Б. Хоанг, З. К. Ондаганова, С. М. Пестов, В. Р. Флид, О. Н. Темкин	3
Магнитные железосодержащие углеродные материалы как сорбенты для извлечения загрязнителей из водных сред (обзор) М. Д. Веденяпина, А. Ю. Курмышева, Ю. Г. Кряжев, В. А. Еписода	15
В. А. Ершова Влияние способа получения биоугля из торфа и опила на его состав и теплофизические характеристики К. О. Крысанова, А. Ю. Крылова, Я. Д. Пудова, М. В. Куликова	38
Ультразвуковое воздействие как способ увеличения выхода битумоидов при О-алкилировании бурого угля <i>К. М. Шпакодраев, С. И. Жеребцов, Н. В. Малышенко,</i> <i>К. С. Вотолин, З. Р. Исмагилов</i>	45
<i>н</i> -Алканы и <i>н</i> -алкан-2-оны – липидные биомаркеры верховых торфов и болотных растений Западной Сибири <i>Е. Б. Стрельникова, И. В. Русских, Ю. И. Прейс</i>	56
Роль гуминовых кислот в детоксикации нефтяных углеводородов в почве <i>Е. В. Линкевич, Н. В. Юдина, А. В. Савельева</i>	67

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing: https://publish.sciencejournals.ru*. В редакцию по *e-mail: glin-na@mail.ru* отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: *publishingsystem@sciencejournals.ru*.

Редакция

УДК 661.183.2+661.18.05

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА

© 2021 г. К. Б. Хоанг^{1,*}, З. К. Ондаганова^{1,**}, С. М. Пестов^{1,***}, В. Р. Флид^{1,****}, О. Н. Темкин^{1,****}

¹ ФГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА), 119571 Москва, Россия

*e-mail: vkb846@yandex.ru **e-mail: azure_91_17@mail.ru ***e-mail: pestovsm@yandex.ru ****e-mail: vitaly-flid@yandex.ru ****e-mail: olegtemkin@mail.ru Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 18.01.2021 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

В результате исследования влияния химической модификации и режимов активации антрацита паровоздушной смесью на адсорбционные свойства и характеристики углеродных сорбентов установлено, что важнейшими факторами повышения адсорбционных характеристик активированных углей (АУ) в процессе активации являются переход к паровоздушной активации и выбор оптимальных значений температуры активации, расхода паровоздушной смеси и скорости подъема температуры в реакторе активации.

Ключевые слова: активированный уголь (АУ), антрацит, химическая модификация, процесс активации, паровоздушная смесь, деминерализация, адсорбция, метиленовый синий, профлавинацетат, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0023117721050029

введение

В настоящее время возрастает потребность в производстве активированных углей, которые используются в системах водоочистки, водоподготовки, обработки жидкофазных технологических растворов в медицине, пищевой промышленности, гидрометаллургии, при очистке сточных вод, отходящих газов и их разделении [1–3], а также в качестве носителей для приготовления катализаторов.

При получении углеродных сорбентов в настоящее время используются различные виды растительного сырья и ископаемых углей. Антрациты широко используются в качестве сырья для углеродных и графитовых материалов [4–6], для получения активированного угля различного функционального назначения [5], в качестве базисных компонентов угольных смесей [6, 7], бездымных видов топлива [2, 7–10] и восстановительного агента в доменных печах, поэтому антрацит наиболее пригоден в качестве сырья для получения углеродных сорбентов благодаря высокому содержанию углерода (95–98%), относительно низкому содержанию летучих органических веществ (5–7%), низкой зольности (3–5%), большим природным запасам и относительной дешевизне.

В настоящее время известен ряд технологических приемов, предшествующих парогазовой активации антрацита, способствующих созданию пористых углеродных сорбентов. Предлагается двухступенчатый процесс, включающий проведение предварительного пиролиза антрацита в токе N_2 при температурах 850–900°С с последующей активацией диоксидом углерода [2, 4, 13–15].

Авторы работ [2, 9–18] считают, что пористость углеродных сорбентов в большой степени определяется их предварительной подготовкой, предшествующей активированию. В этих работах описано предварительное оксидирование антрацита воздухом до активации с целью образования транспортной структуры пор, которая облегчает процесс активации.

Известен метод модификации, включающий обработку антрацита химическими активаторами [5, 9–11, 16, 17, 20, 22, 26] с последующим активированием водяным паром при температурах 850–900°С до степени обгара 10–20%. После чего полученный уголь пропитывают водными растворами NaOH, Na₂CO₃ или Na₂SO₄, сушат и обжигают

при таких же температурах. Обожженный остаток промывают водой и разбавленной серной кислотой. Оставшийся углеродный сорбент дополнительно обрабатывают водяным паром при 750°С и получают мезопористый активный уголь с удельной поверхностью около 900 м² г⁻¹. Известны работы, в которых применяют предварительную термообработку [2, 3] и химическую обработку растворами кислот HCl, NH₄F(HF) [25] или сильных окислителей HClO₄ [6, 11], HNO₃ [8] и HNO₃ + H₂SO₄ [3, 18, 22] с последующей активацией модифицированного антрацита водяным паром [1, 11, 16, 17, 20–22, 26–29], воздухом [15], водяным паром + CO₂ [3, 12, 13, 19, 25] и паровоздушной смесью [18–20, 23].

Из анализа литературных данных по удельной поверхности, объему пор (V_{Σ}) и адсорбционной емкости по I₂, бензолу и метиленовому голубому (МГ), приведенных в работах [3, 5, 7, 11, 12, 16–20, 23–25, 27–29], следует, что в результате сочетания "химической" обработки, активации водяным паром и смесью водяного пара с CO₂ получается, как правило, углеродный адсорбент с высокими адсорбционными характеристиками и относительно широкими микропорами.

Наиболее полный набор характеристик приведен в работах [7, 12, 24], а именно: суммарный объем пор (АУ) по бензолу $V_{\Sigma} = 0.24 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, $V_{\text{микро}} = 0.12 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, $V_{\text{мезо}} = 0.03 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$; удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 570 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ (расчет авторов – по приведенной в статье изотерме); адсорбционная емкость по йоду $\approx 60\%$, по бензолу 60 мг г⁻¹ и по МГ 58 мг г $^{-1}$. Заметим, что некоторые характеристики углеродных сорбентов из антрацита, полученные другими авторами [2, 7, 16-25], превосходят результаты работы [24], но в этих работах не приведены адсорбционные характеристики сорбентов. Так, например, сорбенты, полученные в работах [7, 12, 24, 28, 29], при помощи химической обработки, термообработки и активации окислителями и активаторами имеют высокую удельную поверхность и пористость с небольшими размерами пор, что приводит к низким адсорбционным характеристикам.

Ранее в лаборатории УНЦ "Адсорбция" (МИТХТ) был получен уголь АН-К1, который характеризуется относительно большим количеством микропор и высокой удельной поверхностью, однако адсорбционная емкость по C₆H₆ и МГ при этом невысока, что связано, вероятно, с малым диаметром пор (d = 4.86 Å), меньшим диаметров молекул C₆H₆ и МГ (6 и 16 Å соответственно). Для адсорбции больших молекул, в частности красителей, предпочтительными являются сорбенты, размеры пор которых соизмеримы с размерами молекул адсорбирующих веществ. С учетом изложенного было предпринято изучение различных технологических вариантов получения АУ для сравнения методов активации и выяснения роли деминерализации сырья, окисления поверхности в производстве активированных сорбентов из антрацита.

Цель работы — исследование влияния химической модификации антрацита (деминерализация растворами HCl и NH₄OH) и режимов его активации паровоздушной смесью на адсорбционные свойства и характеристики углеродных сорбентов. Такая информация необходима для усовершенствования технологии AУ на основе антрацитов.

В задачи исследования входило системное изучение термохимических превращений и формирования пористой структуры в процессе одностадийной активации антрацита паровоздушной смесью при различных температурных режимах, скоростях подъема температуры нагревания исходных материалов в реакторе и расходах паровоздушной смеси. Проводилось также сравнение паровой и паровоздушной активации (для исходного и химически обработанного сырья). При использовании паровоздушной активации можно было ожидать, что наличие воздуха в процессе паровой активации приведет к повышению содержания активных кислородсодержаших центров на поверхности АУ, обычно возникающих в процессе окисления углеродных материалов [19] (фенольные и карбоксильные группы), активных при адсорбции полярных молекул и ионов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали антрацит марки А шахты ПО "Термоантрацит" Донецкого бассейна. После активации антрацита с характеристиками, описанными выше, и размером частиц антрацита 0.5-2.0 мм, при исходном объеме сорбирующих пор по бензолу менее 0.01 см³ г⁻¹ и насыпной плотности ≈ 1.4 г см⁻³ насыпная плотность уменьшается в 4–5 раз (0.3-0.4 г см⁻¹).

Технология состоит из двух этапов:

1. Предварительная обработка исходного антрацита последовательно разбавленными растворами HCl и NH₄OH (0.7%) при соотношении объемов раствора и антрацита ($\rho = 1.40$ г см⁻³), равном 25, и комнатной температуре. Такая концентрация реагентов обеспечивает протекание процесса деминерализации антрацита в течение 5 ч с удалением микроэлементов и минеральных глинистых загрязнений в исходном сырье [19]. Использование более концентрированных растворов этих реагентов по результатам экспериментов нецелесообразно, так как дальнейшее повышение концентраций кислоты и NH₄OH не приводит к заметному улучшению качества АУ. После обработки HCl и NH₄OH антрацит промывают водой до значения pH = 7.0. Время обработки каждым раствором составляет 7 и 5 ч соответственно. Затем образец подвергают прокаливанию при $T = 500^{\circ}$ C для удаления влаги и значительного количества летучих органических веществ. Замечено [19, 21, 29], что прокаливание при такой температуре не разрушает структуру антрацита вследствие повышенной стабильности этого типа каменных углей. Приведенный режим обработки был установлен экспериментально и является оптимальным.

2. Одностадийная активация антрацита (при температурах 750—900°С и расходе пара 3.5 нл мин⁻¹ на 1500 г антрацита при выбранных объемных соотношениях водяной пар : азот (3.5–4.0) : 0.004 (для паровой активации) и водяной пар : воздух (3.5–4.0) : 3 (для паровоздушной активации)). Такой расход пара обеспечивает увеличение реакционной способности антрацитовой матрицы и степень равномерности обгара антрацита.

Активацию проводили на пилотной установке, состоящей из вращающегося реактора, изготовленного из нержавеющей стали, длиной 1.4 м и диаметром 0.07 м, помещенного в электрическую печь с наклоном реактора 15°. В реактор загружают 1.5 \pm 0.1 кг антрацита и нагревают печь до температуры 800°С, со скоростью подъема температуры нагревания материала 17–47°С мин⁻¹, временем активации 3 ч и вращением реактора 12 об/мин.

Свойства АУ оценивали по адсорбции паров бензола [1, 6, 7, 28] и метиленового голубого из водных растворов. В результате паровоздушной активации были получены две серии активных углей: АН-К_{ПВ} и АН-К_{ПВА} и две серии активных углей для паровой активации: АН-К_п и АН-К_{па} (принятые авторами обозначения: АН-К-серия АУ из антрацита (использовано в работах [27–29]), нижние индексы – тип активации (п-паровая, пв-паровоздушная) при наличии химической модификации, т.е. предварительной обработки сырья, индекс А – отсутствие предварительной обработки сырья: пА, пвА). На всех стадиях исследования измеряли пористость полученных углей путем измерения общего объема сорбирующих пор по бензолу W_S на приборе Pore-Sizer 9300-France (ГОСТ 8703-58). В процессе активации фиксировали выходы образца по массе (R_m) и насыпному объему (R_v), определяли насыпную плотность (ρ) и степень обгара (ω). Механическую прочность АУ определяли с помощью лабораторной шаровой мельницы путем истирания сорбента стальными шариками в металлическом барабане (ГОСТ 16188-70).

Адсорбционную емкость по метиленовому голубому (МГ) (с исходной концентрацией $1.5 \, r \, n^{-1}$)

изучали в статических условиях (ГОСТ 4453-74). В связи с использованием красителя профлавинацетата (ПА) в фотокаталитическом методе очистки питьевой воды [27-29] адсорбцию ПА исследовали по той же методике. Определение сорбционной активности по йоду проводили методом, описанным в ГОСТ 6217-74 (п. 4). Адсорбцию паров бензола и азота измеряли весовым методом на высоковакуумной адсорбционной установке с использованием пружинных кварцевых весов Мак-Бена. По результатам изучения адсорбции при начальном давлении $P = 10^{-5}$ торр и температуре 25 °С рассчитывали величины удельных поверхностей по уравнению БЭТ, объемы и структурные константы пор активированных углей по уравнению Дубинина-Радушкевича [30, 31]. Для определения значений адсорбционных емкостей и построения изотерм адсорбции МГ, ПА, йода и ионов металлов использовали различные концентрации тестовых веществ, включая концентрации, указанные в ГОСТ 6217-74. Так, например, в каждую из набора колб загружали по 10 г АУ и по 1000 мл растворов с различной исходной концентрацией тестовых веществ. Концентрации МГ и ПА определяли фотоколориметрическим методом (фотоколориметр марки ФЭК-15) по времени до момента достижения равновесия. Измерения считали законченными. когда количество адсорбированного вещества практически переставало меняться при переходе к раствору с большей концентрацией. Концентрацию ионов металлов определяли по стандартной методике на атомно-абсорбционном спектрофотометре C-115M-1. Максимальную адсорбционную емкость при соответствующих равновесных концентрациях определяли по изотермам адсорбции.

Кинетические кривые адсорбции МГ, ПА строили следующим образом. Исследованные нами образцы углей АН-К_{ПВ}, АН-К_{П,} АН-К_{ПВА,} АН-К_{ПА} предварительно сушили при $250 \pm 5^{\circ}$ С в течение 3 ч. Одновременно с этим готовилось определенное количество раствора (например, 3 л раствора МГ с концентрацией 20 или ПА с концентрацией 50 мг л⁻¹). Затем угли АН-К_{ПВ}, АН-К $_{\Pi}$ и АН-К $_{\Pi BA}$, АН-К $_{\Pi A}$ каждый объемом 3 см^3 ($\rho = 0.317, 0.325 \text{ и} 0.337, 0.342 \text{ г см}^{-3}$) загружали в колбу емкостью 500 мл и наливали туда определенное количество исследуемого раствора заданной концентрации, например по 100 мл. Этот момент считается началом опыта. Время выдержки каждой порции раствора MГ – 10 мин, а ПА – 30 мин. Осветленный раствор первой порции отфильтровали от угля, затем к углю добавляли новую порцию раствора красителя (по 100 мл). Такая процедура продолжалась до тех пор, пока сорбент переставал осветлять новую порцию, тогда адсорбционный процесс считался законченным. Адсорбционная емкость АУ определяется разно-



Рис. 1. Зависимость скорости активации для образцов на основе обработанного антрацита при активации водяным паром (АН-К_П) при температуре: $I - 900^{\circ}$ С и активации паровоздушной смесью (АН-К_{ПВ}) при температурах: $2 - 900^{\circ}$ С, $3 - 850^{\circ}$ С, $4 - 800^{\circ}$ С.

стью концентрации исходного и осветленного раствора в заданное время и делится на массу АУ. Погрешность трех параллельных опытов составила 3–4%.

Адсорбционная емкость сорбента (AУ) при сорбции ионов металлов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} из растворов солей $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и Pb(NO₃)₂ с исходными концентрациями ионов: $Cu^{+2} = 200-500$ мг π^{-1} ; $Cd^{+2} = 600-1300$ мг π^{-1} ; Pb⁺² = 350-800 мг π^{-1} , определяется в статических условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Закономерности активации. Для понимания закономерностей процесса паровоздушной активации антрацита большое значение имеет изучение кинетики самого процесса активации. На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости степени обгара (ω) антрацита от времени в разных температурных режимах активации водяным паром и паровоздушной смесью, с расходом водяного пара в паровоздушной смеси 3.5 нл мин⁻¹ при объемном соотношении пар : : воздух (3.5 : 3); в смеси (пар + N_2)-3.5 нл мин⁻¹ при объемном соотношении пар: азот (3.5:0.004). Аналогичные зависимости наблюдали авторы работы [20]. Из приведенных данных следует, что использование в качестве активирующего агента смеси водяного пара и воздуха (кривая 2) ускоряет процесс активации по сравнению с использованием чистого водяного пара (кривая 1) при температуре 900°С. Так, например, степени обгара 40-65% в первом случае достигаются за время от 2 до 4 ч, в то время как при активировании чистым паром время составляет 5-7 ч соответственно.



Рис. 2. Изменение индекса активирования при активации антрацита водяном паром при температуре: $1 - 900^{\circ}$ С и активатором пар-воздух при температурах: $2 - 800^{\circ}$ С, $3 - 850^{\circ}$ С, $4 - 900^{\circ}$ С.

Значения объемов сорбирующих пор по бензолу возрастают до 0.3-0.35 см³ г⁻¹ по мере увеличения степени обгара до 70%, но незначительно понижаются в случае применения комбинированного активатора. Влияние паровой и паровоздушной активации на характер пористой структуры антрацитовых сорбентов следует из зависимости индекса активации (R_m/R_v) от степени обгара [16, 17]. Значение индекса активации в случае процесса горения описывается прямой Г (индекс активации не зависит от степени обгара и равен единице, $R_m/R_v = 1$), а в случае процесса порообразования при активации изменение индекса активации в зависимости от степени обгара описывается прямой A, т.е. $R_m/R_v = (1-10^{-2} \omega)$. Из рис. 2 следует, что при активации паром процесс ближе находится к процессу порообразования (увеличивается объем микропор и удельная поверхность; табл. 2).

При паровоздушной активации большой вклад вносит процесс горения и удаления с окисленной поверхности молекул CO_2 и CO. Микропоры расширяются с образованием супермикропор, сопровождаемым уменьшением доли микропор и, соответственно, удельной поверхности (табл. 5).

Характеристики АУ. В пользу более заметного изменения пористой структуры угля в случае паровоздушной активации свидетельствует сравнение удельной поверхности (S_{yq}) образцов, подвергнутых активации водяным паром при температуре 850°С и активации смесью пар—воздух при той же температуре при степени обгара 35–40%. В первом случае эта величина составляет 1200 м² г⁻¹, во втором – 900 м² г⁻¹ (табл. 2). Понижение удельной поверхности образцов, проактивированных до одинаковой степени обгара, связано с преоб-

Образец	Таунологинаский ражим	<i>S</i> _{уд} ,	V _{микро} ,	<i>V</i> _{мезо} ,	V_{Σ} ,	ΡÅ	Адс	орбцис емкост	онная Ть
АУ	технологический режим	$M^2 \Gamma^{-1}$	$cm^3 r^{-1}$	см ³ г ⁻¹	$cm^3 \Gamma^{-1}$	л, А	I ₂ , %	С ₆ Н ₆ , мг г ⁻¹	МГ, мг г ⁻¹
[16] АУ <i>а</i>	Антрацит Донецкого бассейна. Окисление влажным воздухом при 270–300°С. Химическая модификация раствором NaNO ₃ . Активация водяным паром	900	_	_	0.44	_	70	_	_
[2] АУ-ОП	Активация органопластиков при $850-900^{\circ}$ С воздухом + H ₂ O. Скорость подъема темпера- туры 10°С мин ⁻¹ . Степень обгара 36%	1740	_	_	_	_	27.1	_	576.8*
[2] АУ АЦБ-О	Модификация углеродного целлолигнина H ₃ PO ₄ под давлением 1000–1200 кг/м ² . Карбо- низация при 550–600°С со скоростью подъема температуры 20–60°С /мин, затем активация дробленного карбонизата при температуре 870– 950°С	_	0.56	_	1.12	_	110	_	445*
[3] AУ–№ 4	Антрацит Донецкого бассейна. Термическая обработка при 800°С. Деминерализация HCl и плавиковой кислотой, химическая модификация HNO ₃ +H ₂ SO ₄ (время Σ_{ofp} = 16 ч). Активация смесью CO ₂ + H ₂ O + O ₂ при 900°С (4.5 ч)	653	0.27	0.047	0.32	_	≈30	_	_
[18] АУО	Антрацит Донецкого бассейна. Химическая модификация HClO ₄ . Активация CO ₂ при 850°C (24 ч)	1150	0.25	_	_	18.9	_	_	_
[6] AC	Антрацит <i>La Mure-France</i> . Химическая модифи- кация HClO ₄ . Активация CO ₂ при 850°C ($\tau_{aкт}$ =24 ч при ω = 50%)	1600	0.61	0.30	_	_	_	_	_
[29] AH–K1	Антрацит Донецкого бассейна. Деминерализа- ция 0.5% -ным раствором HCl при $T = 50-60$ °C. Активация водяным паром при 850 °C (4 ч)	1450	0.77	_	_	2.43	71	65	723*

Таблица 1. Сравнение характеристик АУ по литературным данным

* Адсорбционная емкость по МГ получена при исходной концентрации МГ 1.5 г л⁻¹ по ГОСТ 4453-74.

ладанием супермикропористой структуры над микропористой [10, 21, 23].

Установлено, что зависимость значений удельной поверхности (S_{va}) от расхода паровоздушной смеси носит экстремальный характер для предварительно обработанного (АН-К_{ПВ}) и необработанного (АН-К_{ПВА}) образцов сорбента (рис. 3). Максимальное значение $S_{\rm vn}$ достигалось в интервале 3.5–4.0 нл мин⁻¹. Характеристики АУ АН- K_{Π} , АН-К_{ПВ} и АН-К_{ПВА} приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что при увеличении температуры активации от 850 до 900°C объем микропор уменьшается на 20-22%, а объем супермикропор увеличивается на 21-25%. При этом наблюдается уменьшение удельной поверхности на ≈23%, увеличение насыпной плотности на ≈21% и уменьшение радиуса микропор и супермикропор на 40-46% (табл. 2). При выбранных с использованием опыта работы с АУ серии АН-К значениях скорости подачи активирующей смеси пар—воздух и скорости подъема температуры активации наблюдается экстремальная зависимость объемов микропор и супермикропор АН-К_{ПВ} от температуры активации (рис. 4), а также экстремальная зависимость удельной поверхности и активности по йоду с максимумом при 850°С (табл. 3). Важная роль скорости подъема температуры активации также подтверждается экспериментально.

Из табл. 4 видно, что с ростом температуры активации до 850°С степень обгара увеличивается до 40-45%. Это приводит к образованию микропор и расширению их объема до максимального значения, в то же время структура углеродной матрицы не успевает разрушиться из-за медленного подъема температуры и отсутствия резкого термоудара. При скорости подъема температуры активации до 27 (°С/мин) формирование микро-

Образец АУ	W_0^1 , c	м ³ г ⁻¹	W_0^2 , c	м ³ г ⁻¹	$S_{ m yg}$ по N	I_2 , м ² г ⁻¹	р _{насып.плотн}	, г см ⁻³	<i>R</i> ,	Á
-	850	900	850	900	850	900	850	900	850	900
АН-К _П (на обработанный антрацит)	0.393	0.305	0.310	0.377	1200	930	0.412	0.498	7–9	11-13
АН-К _{ПВА} (на необработанный антрацит)	0.310	0.232	0.371	0.443	517	406	0.487	0.574	19-21	22-25
АН-К _{ПВ} (на обработанный антрацит)	0.357	0.271	0.325	0.388	900	688	0.435	0.530	8-11	12-15

Таблица 2. Параметры АУ при температурах активации $T = 850^{\circ}$ С и 900°С на основе обработанного (АН-К_П, АН-К_{ПВ}) и необработанного (АН-К_{ПВА}) антрацита

Примечание. Величина W_0^1 – предельный объем адсорбционного пространства микропор, W_0^2 – предельный объем адсорбционного пространства супермикропор, S_{yg} – удельная поверхность АУ, $\rho_{\text{насып. плотн.}}$ – насыпная плотность АУ, R – радиус пор в ангстремах.

пор завершается в результате дальнейшей 3-часовой активации при оптимальной температуре 850°С, соответствующей высокому значению удельной поверхности. Дальнейшее увеличение скорости подъема температуры активации приводит к повышению степени обгара, к заметному разрушению структуры углеродной матрицы еще до достижения заданной температуры активации и началу процесса образования супермикропор, вызывающему уменьшение удельной поверхности. Увеличение расхода водяного пара или паровоздушной смеси в реакторе активации антрацита и соответствующее уменьшение времени контакта активатора с углем приводят к уменьшению степени превращения пара и кислорода, т.е. к увеличению парциальных давлений активаторов, а следовательно, к увеличению скорости окисления поверхности и степени обгара (рис. 3).

Для выявления эффекта предварительной обработки антрацита (образец АН-К_{ПВ}) при активации паровоздушной смесью проводили активацию исходного необработанного антрацита (об-



Рис. 3. Зависимость удельной поверхности активированных углей AH- $K_{\Pi B}$ и AH- $K_{\Pi BA}$ от скорости подачи паровоздушной смеси при температуре активации 850° С и скорости подъема температуры 27° С мин⁻¹.

разец АН-К $_{\Pi BA}$) при тех же температурах и расходе пара. Было установлено, что значение удельной поверхности (по адсорбции азота) угля АН-К_{ПВ} в 1.75 раза больше, чем угля АН-К_{ПВА}-900 м² г⁻¹ и 517 м² г⁻¹ соответственно. При этом адсорбционная емкость АУАН-Кпв по метиленовому голубому в 2.5 раза больше, чем у АН-К_{ПВА}, и в 2.8 раза больше, чем у АН-К_{ПА} (рис. 5, 6). Заметное повышение количества адсорбированного метиленового голубого вызвано, вероятно, тем, что образец АН-Кпв на основе обработанного антрацита имеет большее количество микропор с более широким размером пор, соизмеримых с размером молекул МГ, по сравнению с необработанным углем вследствие эффективной деминерализации сырья.

Сравнение предварительно обработанных образцов АУ при различных вариантах активации показало (см. табл. 2), что переход от процесса активации только водяным паром к паровоздушной активации при 850°С сопровождается заметным понижением удельной поверхности (на 25%) при незначительном снижении суммарного объема микро- и супермикропор (всего на 4%). Это может быть связано с заметным расширением супермикропор при паровоздушной активации и, соответственно, с повышением адсорбционной емкости по большим молекулам красителей метиленового голубого и профлавинацетата.

Адсорбционная емкость АУ. В связи с фотокаталитическим методом очистки питьевой воды [27– 29] адсорбционную емкость по метиленовому голубому (МГ) изучали по ГОСТ 4453-74 в статических условиях; адсорбцию профлавинацетата (ПА) исследовали по той же методике; сорбционную активность по йоду определяли с помощью метода, описанного в ГОСТ 6217-74 (п. 4).

Для определения значений адсорбционных емкостей и построения изотерм адсорбции МГ, ПА, йода и ионов металлов использовали различные концентрации тестовых веществ, включая концентрации, указанные в ГОСТ. Так, например, в каждую из набора колб загружали по 1 г АУ и по 100 мл растворов с различной исходной кон-



Рис. 4. Зависимость предельных объемов адсорбционного пространства микропор (W_0^1) и супермикропор (W_0^2) АУ АН-К_{ПВ} от температуры активации.

центрацией тестовых веществ. Концентрации МГ и ПА определяли фотоколориметрическим методом (фотоколориметр марки ФЭК–15) по времени до момента достижения равновесия. Измерения считали законченными, когда количество адсорбированного вещества практически переставало меняться при переходе к раствору с большей концентрацией. Концентрацию ионов металлов определяли по стандартной методике на атомно-абсорбционном спектрофотометре C-115M-1. Максимальную адсорбционную емкость при соответствующих равновесных концентрациях определяли по изотермам адсорбции (рис. 7, 8).

Кинетические кривые адсорбции МГ, ПА (рис. 5, 6) строили следующим образом. Исследованные образцы углей АН-К_{ПВ}, АН-К_П, АН-К_{ПВА}, АН-К_{ПА} предварительно сушили при $250 \pm 5^{\circ}$ С в течение 3 ч. Одновременно с этим готовилось определенное количество раствора (например, 3 л раствора МГ с концентрацией 20 или ПА с концентрацией 50 мг π^{-1}). Угли АН-К_{ПВ}, АН-К_П и АН-К_{ПВА}, АН-К_{ПА} объемом каждый в 3 см³ (ρ = = 0.317, 0.325 и 0.337, 0.342 г см⁻³) загружали в колбу емкостью 500 мл и наливали туда определенное количество исследуемого раствора заданной концентрации, например по 100 мл. Этот момент – начало опыта. Время выдержки каждой порции раствора $M\Gamma - 10$ мин, а $\Pi A - 30$ мин. Осветленный раствор первой порции отфильтровали от угля, затем к углю добавляли новую порцию раствора красителя (по 100 мл). Такая процедура продолжалась до тех пор, пока сорбент переставал осветлять новую порцию, тогда адсорбционный процесс считался законченным. Адсорбционная емкость АУ определяется значением разности концентраций исходного и осветленного раствора в определенное время и делится на массу АУ. Погрешность трех параллельных опытов составила 3–4%.

Максимальную адсорбционную емкость, равновесную исходным концентрациям красителей 0.2; 0.5 или 1.5 г π^{-1} , определяли также статическим методом. Для этого образцы АУ загружали в определенном количестве в колбу емкостью 500 мл и наливали туда требуемый для достижения объемного соотношения 100 : 1 объем раствора красителя. После достижения равновесия адсорбции в первой порции раствора сорбент отфильтровывали и добавляли новую порцию раствора той же исходной концентрации. Такая процедура продолжалась до момента, когда концентрация раствора переставала отличаться от исходной, например 1.5 г π^{-1} (см. табл. 1 и 5).

Определение адсорбционной емкости АУ при одинаковой, но низкой концентрации красителей показало, что наблюдаемая адсорбционная емкость по метиленовому голубому образцов $AH-K_{\Pi B}$ и $AH-K_{\Pi}$, полученных на основе обрабо-

Таблица 3. Зависимости значений удельной поверхности и адсорбционной емкости a по I_2 активированных углей, полученных на основе обработанного антрацита, от скорости подъема температуры активации

Образец АУ АН-К _{ПВ}	<i>Т</i> _{актив} , °С	V _{под. т} , °С мин ^{−1}	_{V_{H2}O, л мин^{−1}}	$S_{ m yd},$ м² г $^{-1}$	<i>а</i> , по І ₂ ,%
1		7		480	49
2		17		620	60
3	850	27	3.5	895	88
4		37		690	65
5		47		630	61

Таблица 4. Зависимости значений удельной поверхности и адсорбционной емкости по I_2 активированных углей, полученных на основе обработанного антрацита, от температуры активации

Образец АУ АН–К _{ПВ}	<i>Т</i> _{актив} , °С	<i>V</i> _{под. т} , °С мин ^{−1}	<i>v</i> _{H₂O} , л мин ^{−1}	$S_{ m yd},$ м² г $^{-1}$	<i>а</i> , по І ₂ ,%
1	750			495	51
2	800			680	63
3	850	27	35	900	90
4	900			789	71
5	950			550	55

танного антрацита (0.05-0.042 г г⁻¹), более чем в 2 раза превышает емкость АУ (0.022-0.018 г г⁻¹), полученных на основе необработанного антрацита при концентрации красителя 0.02 г л⁻¹.

Адсорбционная емкость активированных углей АН-К1, АН-К_П, АН-К_{ПВ} по МГ (с исходной концентрацией 1.5 г л⁻¹ по ГОСТ 4453-74) составляет 723, 873 и 1076 мг г¹ соответственно, а по ПА при такой же концентрации – 916, 1130 и 1904 мг г⁻¹ соответственно (табл. 1 и 5).

Отметим, что адсорбционная емкость промышленных активированных углей АУ-ОП, АГ-ЗИ, АГ-3-О, АЦБ-О, БАУ-А, ДАУ-А по МГ составляет 576.8; 200–300; 232.5; 445; 211 и 86 мг г⁻¹ соответственно, по данным работ [2 и 24]. Таким образом, адсорбционная емкость по МГ образцов АН-К_{ПВ} и АН-К_П, полученных на основе обработанного антрацита, более чем в 2–3 и даже 6 раз (по сравнению с АУ ДАУ-А) превышает емкости промышленных АУ (табл. 5).

Установлено, что максимальная сорбционная емкость по ${\rm I}_2$ по мере увеличения температуры

Таблица 5. Сравнение характеристик АУ АН-К1 и АН-К_{ПВ} с другими марками АУ

	S	1	?			Адс	орбцио	онная емко	ость	
АУ	З _{уд} , м ² г ⁻¹	W_0^1 , $CM^3 \Gamma^{-1}$	W_0^2 , $CM^3 \Gamma^{-1}$	<i>R</i> , Å	η, %	In. %	С ₆ Н ₆ ,	МΓ,	ΠА,	Технологический режим
						-2, , ,	мг г ⁻¹	мг г $^{-1}$	мг г ⁻¹	
АУ-ОП [2]	1740	Η	Ι	_	_	27.1	l	576.8*	Ι	Активация органопластиков при 850–900°С воздухом + + H ₂ O. Скорость подъема тем- пературы 10°С мин ⁻¹ . Степень обгара 36%
АГ—3И [2]	900–920	0.24–0.28	0.12	_	_	85–90	_	200-300*	_	На основе каменных углей и АУ АГ–3 и АГ–5. Активация парогазовой смесью при 850– 950°С
ΑΓ-3-O(6) [2]	800	0.319**	0.067**	_	_	85	_	232.5*	_	На основе АГ–3 (по ГОСТу 20464-75). Измельченный АГ– 3. Обработка 10% HCl с про- мывкой водой
БАУ–А [24]	400-500	0.21-0.24	_	_	_	73.6	104	211*	_	На основе березового угля- сырца. Активация парогазо- вой смесью при 850–900°С
ДАУ—А [24]	_	0.28-0.32	_	_	_	62	48	86*	_	На основе каменного угля СС Кузнецкого бассейна. Актива- ция водяным паром при 850– 980°С
CKT	990	0.414	0.130	12	63.5	63	56	225*	397*	Данные получены в УНЦ
ГИД-5	895	0.423	0.152	13	58.6	65	57	285*	412*	"Адсорбция" МИТХТ. Адсор-
Carbsorb	530	0.259	0.272	25	65.4	62	51	174*	200*	определена в статическом ре-
AH–K1	1450	0.55	0.22	2.4	71.6	71	65	723*	916*	жиме
$AH-K_{\Pi}$	1200	0.393	0.310	7–9	73.7	75	72	873*	1130*	
$\overline{AH}-K_{\Pi B}$	900	0.357	0.325	8-11	74.3	92	82	1076*	1904*	

* Адсорбционная емкость по МГ и ПА получена при исходной концентрации МГ и ПА 1.5 г л⁻¹ по ГОСТ 4453-74; η — механическая прочность при истирании по ГОСТ 16188-70.



Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции метиленового голубого (МГ) ($C_0 = 0.02$ г л⁻¹) углеродными сорбентами при 25°С: АН-К_{ПВА}, АН-К_{ПА} (необработанный антрацит); АН-К_{ПВ}, АН-К_П (обработанный антрацит).



Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции профлавинацетата (ПА) ($C_0 = 0.05$ г л⁻¹) на АУ АН-К_{ПВ} при 25°С. Необработанный (кривая I) и обработанный (кривая II) образцы антрацита при разных временах выдержки, ч.

активации имеет место при температуре 850° С (АН-К_{ПВ}, табл. 2–4). Это также свидетельствует об уменьшении объема микропор при высоких температурах (выше 850° С) активации с расширением супермикропор и, может быть, о начале образования мезопор с ростом температуры (табл. 5), что согласуется и с ростом сорбционной способности по МГ.

При изучении адсорбции профлавинацетата (ПА) наблюдался интересный эффект, не обнаруженный в случае МГ. При повторном измерении адсорбции ПА на образце, хранившемся в эксикаторе после первичного насыщения поверхности ПА, было установлено повышение адсорбционной емкости сорбента. В связи с этим наблюдением исследовали адсорбцию ПА на АН-К_{ПВ} подробнее, тем более, что активированные угли серии АН-К1 (см. табл. 5) в течение ряда лет применяли на пилотной установке Рублевской станции Мосводоканала для удаления фотокатализатора очистки воды – ПА. После достижения равновесия при первой адсорбции, удаления раствора и выдерживания отфильтрованного сорбента в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция для удаления влаги в течение 2, 4, 6, 8, 12, 48, 72 и 96 ч проводилась повторная адсорбция растворов ПА той же концентрации до достижения постоянных величин адсорбционной емкости. Было установлено, что адсорбционная емкость угля, уже насыщенного ПА, увеличивается по мере увеличения времени выдерживания сорбента после адсорбции первой порции красителя



Рис. 7. Изотермы адсорбции ПА на АУ АН-К_{ПВ}, насыщенном ПА при температуре 25°С: I – время сушки 72 ч; II – время сушки 96 ч; III – изотерма адсорбции на исходном АН-К^{*}_{ПВ} (без промежуточной сушки) для трех параллельных опытов (кривые I и II); погрешность измерения для трех опытов не превышает 3.7%.

(рис. 5). Увеличение адсорбционной емкости прекращается после 72 ч выдерживания сорбента в эксикаторе и превышает первоначальное значение в 4.6 раза. Величина a = 0.083 г г⁻¹ является максимальной величиной адсорбционной емкости и при построении изотермы адсорбции ПА с промежуточной сушкой и выдерживанием насыщенных ПА образцов в течение 72–96 ч при концентрации 0.05 г л⁻¹ (рис. 6). На рис. 7 приведены изотермы адсорбции ПА, полученные при различных режимах адсорбции: кривая I, АН-К_{ПВ} (время сушки 72 ч, равновесие адсорбции достигается за 15 мин при всех концентрациях $C_0 = 0.20$;

0.30; 0.40 и 0.50 г л⁻¹). Кривая II, АН-К_{ПВ} (время сушки 96 ч, равновесие адсорбции достигается примерно за 20 мин при тех же концентрациях ПА). Кривая III, исходный АН-К_{ПВ} (без промежуточной сушки, равновесие адсорбции достигается за 20 мин для трех параллельных опытов с четырьмя различными концентрациями на каждую новую порцию угля). Погрешность из трех опытов не выше 3-4%.

Оказалось, что фактор времени выдерживания образцов в случае ПА решающий и установлено, что адсорбционная емкость полученных АУ существенно повышается, если насыщенный профлавинацетатом после адсорбции первой порции красителя и осушенный сорбент выдерживали в эксикаторе еще 72 ч.

Так, построение изотерм адсорбции ПА на образце $AH-K_{\Pi B}$ по аналогии с адсорбцией МГ, т.е. без промежуточной сушки выдерживанием образцов в эксикаторе, приводит к совершенно другим показателям максимальной адсорбции (рис. 6, кривая III).

Можно предположить, что повышение адсорбционной емкости после определенного времени выдерживания насыщенного адсорбатом активного угля в эксикаторе связано с освобождением закупоренных устьев микро- и супермикропор молекулами ПА, вызванным последующим медленным процессом диффузии ПА с поверхности внутрь супермикропор и микропор, сопровождаемых частичным освобождением активных центров адсорбции. Нельзя исключить и возможность окислительной деструкции ПА, катализируемой поверхностью активного угля, полученного паровоздушной активацией, с участием активных форм кислорода на поверхности. Такая



Рис. 8. Изотермы сорбции ионов металлов из раствора активированными углями АН- K_{Π} и АН- $K_{\Pi B}$ при объемном отношении сорбент : раствор = 1 : 100. Исходные концентрации ионов, мг л⁻¹ : Cu⁺² = 200–500; Cd⁺² = 600–1300; Pb⁺² = 350–800.

деструкция также может привести к освобождению центров адсорбции или к появлению новых центров, содержащих фрагменты молекулы ПА. Не ясна и причина различного поведения МГ и ПА на одном и том же АУ. Для выяснения природы обнаруженного явления необходимы дополнительные исследования.

Адсорбция ионов переходных металлов. Сделанный ранее вывод о близости свойств АУ, полученных в результате паровоздушной активации антрацита, к свойствам катионообменников [10, 11], подтверждается исследованием адсорбционной емкости сорбента при сорбции ионов металлов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} из растворов солей $Cu(NO_3)_2 \cdot$ $\cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Pb(NO_3)_2$ в статических условиях. Установлено, что уголь AH-K_{ПВ} на основе антрацита обладает большей способностью сорбировать ионы тяжелых металлов, чем AУ AH-K_П (рис. 8).

Наблюдается крутой рост изотерм адсорбции ионов металлов на АН-К_{пв} при повышении концентрации ионов (рис. 8), что объясняется, вероятнее всего, обогащением поверхности сорбента в процессе окислительной паровоздушной активации активными в адсорбции ионов металлов карбоксильными группами. Процесс сорбции для всех изучаемых ионов протекает достаточно быстро – в течение примерно 5 мин достигается равновесие адсорбции. Контрольные анализы через 10 и 15 мин выдержки не приводили к изменению количества адсорбированных ионов. Максимальная адсорбционная емкость АУ АН-К_{ПВ} по ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} относится к равновесным концентрациям раствора по ионам металла 0.060 и 0.080 г π^{-1} . Сорбционная емкость АУ АН-К_{ПВ} по Cd^{2+} , Pb²⁺ и Cu²⁺ равна 5.85, 5.75 и 5.25 ммоль г⁻¹ соответственно, а для AH-K_П – 1.8; 1.75 и 1.28 ммоль г⁻¹ соответственно. Все изотермы адсорбции ионов Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ относятся к лэнгмюровскому типу и описываются уравнением

$$a = a_{\infty}bC/(1+bC),$$

где *а* – удельная адсорбция, ммоль г⁻¹; *a*_∞ – величина максимальной сорбции, ммоль г⁻¹; *b* – константа Ленгмюра, см³ ммоль⁻¹. Значения *b* для серии ионов Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ на образце AH-K_{ПВ} равны 0.16; 0.085 и 0.075 л г⁻¹ соответственно, т.е. константы равновесия сорбции *b* можно расположить по величине в ряду Cu²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺. В том же ряду располагаются значения констант устойчивости моноацетатных комплексов М (OCOCH₃)⁺ [32] с большей константой для иона меди и с близкими константами для ионов свинца и кадмия. Это обстоятельство может свидетельствовать, вероятно, в пользу образования карбоксилатных групп на поверхности АУ в ходе активации и их важной роли в процессе сорбции ионов металлов [33]. Отметим, что отношение величин

сорбционных емкостей для образцов АН-К_{ПВ} и АН-К_П, приведенных на рис. 8, располагается аналогично рядам *b* и констант устойчивости ацетатных комплексов: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ (4.10 > 3.28 > > 3.25).

В результате проведенной работы было установлено, что адсорбционные характеристики новой серии сорбентов (АН-К_{ПВ}), полученных в результате паровоздушной активации при температуре 850°С, скорости подъема температуры 27°С мин⁻¹ и скорости подачи водяного пара 3.5 нл мин⁻¹ и воздуха 3 нл мин⁻¹, превосходят по адсорбционным характеристикам активированный уголь АН-К1, полученный при активации только водяным паром и много лучше сорбентов [3], взятых в качестве образца сравнения (табл. 1). Найдено, что объем микропор АН-К_{ПВ} (0.36 см³ г⁻¹) в 1.5 раза меньше объема микропор АН-К1, а объем супермикропор АН-К_{ПВ} (0.32 см³ г⁻¹) примерно во столько же раз больше, чем у АН-К1.

Было установлено, что адсорбционная емкость $AH-K_{\Pi B}$ по I_2 , C_6H_6 и $M\Gamma$, примерно в 1.3 раза больше адсорбционной емкости AH-K1, из чего следует, что размер пор новой серии сорбентов соизмерим с размерами больших молекул адсорбатов. Варьирование технологических режимов процесса активации и использование оригинальной комбинации химических модификаторов для процедуры деминерализации антрацита показали важную роль скорости подъема температуры и значений скоростей расхода паровоздушной смеси в процессе активации антрацита.

выводы

Проведено исследование закономерностей активации антрацита паровоздушной смесью до разных степеней обгара в интервале температур 750—900°С. Показано, что оптимальная комбинация температуры (850°С), скорости подъема температуры (25-30°С мин⁻¹), продолжительности активации (3-4 ч) расхода водяного пара $V_{\text{пар}} =$ = 3.5 - 4.0 нл мин⁻¹ вместе с эффективной деминерализацией антрацита растворами HCl и NH₄OH приводит к существенному повышению объема сорбирующих пор по бензолу (до $0.32 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$), удельной поверхности сорбента (до 900 м² г⁻¹) при достаточно высоком выходе готового продукта (60-65%) и сорбционной активности активированного угля по тестовым веществам (I_2 , C_6H_6 , красители метиленовый голубой и профлавинацетат).

Показано, что в процессе активации смесью водяного пара и воздуха увеличивается реакционная способность антрацита, заключающаяся в повышении суммарного объема супермикропор до $0.32 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ по сравнению с другими методами активации, а также в увеличении сорбционной

активности по ионам Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} до 5.85, 5.75 и 5.25 ммоль г⁻¹ соответственно.

Активированный уголь, полученный в результате использования паровоздушной смеси для активации антрацита и выбора оптимальных технологических параметров (температуры активации, скорости подъема температуры активации и расхода пара и воздуха), обладает высокой адсорбционной емкостью по МГ (\approx в 2.5 раза), по ПА (в 4 раза) и по ионам тяжелых металлов (в 4–5 раз), превышающей адсорбционную емкость (при одинаковых концентрациях тестовых веществ) активированных углей, полученных при активации только водяным паром. АУ АН-К_{ПВ} может быть использован в качестве углеродного катионита в процессах водоочистки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (RFMEFI58015X0004, 2016 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хоанг Ким Бонг, Александров В.В. // Изв. АН УССР, Институт угля, Харьков. 1998. Вып. 2. С. 35.
- 2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. Гл. 2, Гл. 3. 352 с.
- 3. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Чесноков Н.В., Милошенко Т.П., Сафонова Л.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 521.
- 4. Parra J.B., Pis J.J., de Sousa J.C., Pajares J.A., Bansal R.C. // Carbon. 1996. V. 34. № 6. P. 783. https://doi.org/10.1016/0008-6223 (96)00030-9
- Lyubchik S.B., Benaddi H., Shapranov V.V., Beguin F. // Carbon. 1997. V. 35. P. 162. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.006
- Daulan C., Lyubchik S.B., Rouzaud J.-N., Beguin F. // Fuel. 1998. V. 77. № 6. P. 495. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97) 00273-1
- Bodoev N.V., Gruber R., Kucherenko V.A., Guet J.-M., Khabarova T.V., Cohaut N., Heintz O., Rokosova N.N. // Fuel. 1998. V. 77. № 6. P. 473. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00273-1
- 8. Тамаркина Ю.В., Хабарова В.А., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // ХТТ. 2005. № 3. С. 44.
- 9. Tamarkina Y.V., Shendrik T.G., Kurcherenko V.A. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2015. V. 1. № 8. P. 99.
- Hoang Kim Bong, Temkin O.N., Hoang Huu Binh, Yamandiy D.I. // J. Chem. Chem. Eng. (USA). 2011. V. 5. P. 473.
- Митракова Т.Н., Лозинская Е.Ф., Хоане Ким Боне, Темкин О.Н. // Вода: химия и экология. 2015. № 12. С. 56.

- Lyubchik S.B., Benoit R., Beguin F. // Carbon. 2002.
 V. 40. P. 1287. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00288-3
- Bratek K., Bratek W., Gerus-Piasecka I., Jasienko S., Wilk P. // Fuel. 2002. V. 81. P. 97. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00120-X
- 14. *Кураков Ю.И., Самофалов В.С. //* Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение. 2003. № 7. С. 96.
- 15. Бервено А.В., Бервено В.П. // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 189.
- 16. Стрелко В.В., Герасименко Н.В., Картель Н.Т. // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 6. С. 931.
- 17. Картель Н.Т., Сыч Н.В., Стрелко В.В. // ЖПХ. 2002. Т.75. Вып. 9. С. 1443.
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. et al. // Journal of Siberian Federal University, Chemistry. 2008. № 1. P. 3.
- Стрелко В.В., Герасименко (Сыч) Н.В., Картель Н.Т., Миронюк Т.И. // Химия твердого топлива. 2003. № 1. С. 77.
- 20. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Ковтун М.Ф. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 9. С. 1463.
- Hoang Kim Bong, Pestov S.M., Flid V.R., Karaeva A.R., Peshnev B.V. // Open J. Applied Sciences. 2017. V. 7. P. 720. https://doi.org/10.4236/OJAPPS 2017.712051
- 22. Волоскова Е.В., Полубояров В.А., Жданок А.А., Милошенко Т.П., Фетисова О.Ю., Меленевский В.Н. // XTT. 2010. Т. 4. С. 19.
- Тамамьян А.Н., Мухин В.М., Зубова И.Н., Макеева В.А., Полякова В.А., Яковлева Е.Н., Таратун М.Н. // Патент РФ № 2228293. 2004.
- Мухин В.М., Учанов П.В., Сотникова Н.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 1. С. 83.
- 25. *Мухин В.М., Учанов П.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. № 9. С. 35.
- 26. Гонцов А.А., Коссинский В.А., Черников А.Б. // Патент РФ № 2177906.
- Хоанг Ким Бонг, Тимофеев В.С., Темкин О.Н., Тимошенко А.В., Калия О.Л., Ворожцов Г.Н., Кузнецова Н.А. // Патент РФ № 2303569. Опубликован 27.07.2007.
- Хоанг Ким Бонг, Тимофеев В.С., Темкин О.Н., Валитова В.Э., Грешняева И.М., Черкасова О.А., Калия О.Л., Ворожцов Г.Н., Кузнецова Н.А. // Патент РФ № 2394760. Опубликован 27.07.2007.
- 29. Хоанг Ким Бонг, Темкин О.Н., Кузнецова Н.А., Калия О.Л. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2012. Т. 7. № 67. С. 20.
- 30. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А. // Изв. АН СССР, Серия химическая. 1985. № 12. С. 2680.
- Карнаухов А.П. Адсорбция, Текстура дисперсных и пористых материалов, Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН, 1999. Гл. 2-3. 470 с.
- Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1959. Гл. 3. 210 с.
- 33. *Русьянова Н.Д.* Углехимия. М.: Наука, 2000. Гл. 4. 320 с.

УДК 544.723.2;66.067.8.081.3;66.081.32;639.331.5;537.621.4

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД (*ОБЗОР*)

© 2021 г. М. Д. Веденяпина^{1,*}, А. Ю. Курмышева^{1,2,**}, Ю. Г. Кряжев^{3,***}, В. А. Ершова^{2,****}

¹ ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия
 ² ФГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет", 119454 Москва, Россия
 ³ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru **e-mail: aukurm@gmail.com ***e-mail: carbonfibre@yandex.ru ****e-mail: v.ershova@mail.ru Поступила в редакцию 14.01.2021 г. После доработки 01.03.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

В обзоре рассмотрены методы получения и основные характеристики поверхности магнитных углеродсодержащих сорбентов МУС, обобщены данные по применению МУС различного происхождения для извлечения некоторых фармацевтических препаратов, тяжелых металлов и красителей из водных сред. Обсуждены основные факторы, влияющие на адсорбционную эффективность МУС по отношению к данным загрязнителям. Показано преимущество извлечения отработанных МУС перед немагнитными адсорбентами за счет их магнитных свойств.

Ключевые слова: магнитный активированный уголь, магнитный биочар, адсорбция, характеристики сорбентов, очистка сточных вод, магнитная сепарация

DOI: 10.31857/S0023117721050078

введение

По мере развития промышленности растет доля токсичных отходов, попадающих в сточные воды и загрязняющих природные водоемы. Для очистки стоков в настоящее время используются несколько методов, таких как процесс мембранного разделения [1–3], коагуляция и флокуляция [4], фильтрация [5, 6], адсорбция [7–9], реагентная очистка [10]. Однако общегородские очистные сооружения зачастую не подготовлены для полного удаления всего спектра разнообразных загрязнителей, поэтому совершенствование методов водоподготовки с использованием недорогих очистных систем является постоянной целью исследователей [11, 12]. Адсорбционные процессы относятся к одним из наиболее изученных методов, при этом основное внимание уделяется поиску оптимального соотношения между их эффективностью и стоимостью [13-15].

Активированные угли (АУ), а также биочары (БЧ), как недорогие адсорбенты, обычно получают из отходов сельскохозяйственной, пищевой и других видов промышленности, где они доступны в больших количествах [16, 17]. Наиболее распространенной обработкой сырья органического происхождения является химическая или термическая активация [18].

АУ — эффективные адсорбенты для удаления неорганических и органических веществ благодаря их большой удельной площади поверхности и пористой структуре [19, 20]. БЧ — это уголь, получаемый в результате термохимического преобразования (пиролиза) биомассы. Несмотря на то что БЧ имеют меньшую удельную поверхность, чем АУ [21], они представляют значительный интерес в качестве адсорбентов для очистки промышленных стоков [22–25]. БЧ эффективны для удаления таких загрязнителей, как тяжелые металлы, органические соединения, фармацевтические препараты и красители [26–32].

Хотя углеродные адсорбенты обладают удовлетворительными адсорбционными характеристиками, их низкая плотность и склонность к образованию дисперсии в воде затрудняют их извлечение и повторное использование, что приводит к необходимости применения фильтрующего оборудования для удаления отработанного сорбента после процесса очистки. Альтернативой фильтрации является получение АУ или БЧ, содержащих магнитный материал, который позволяет использовать магнитную сепарацию для удаления отработанного адсорбента [33–40]. Придание магнитных свойств АУ и БЧ является эффективным способом для извлечения отработанных сорбентов из водных сред [41, 42]. В последнее время магнитный АУ (МАУ) и магнитный БЧ (МБЧ), приготовленные из сельскохозяйственных отходов, используются для удаления пищевых красителей [43], токсичных органических соединений, [44], тяжелых металлов [45– 47], антибиотиков [48] и As (V) [49].

Необходимое условие для придания магнитных свойств углеродсодержащим сорбентам — это нанесение на них наночастиц оксидов металлов [50]. Для этой цели можно использовать соединения на основе железа (Fe), никеля (Ni) и кобальта (Co). Из-за относительно низкой стоимости и большой доступности обычно используются соединения на основе железа, в частности соли железа [51].

Настоящая работа посвящена обзору имеющихся в литературе данных о влиянии придания магнитных свойств углеродным сорбентам на их характеристики и адсорбционные свойства по отношению к фармацевтическим препаратам ($\Phi\Pi$), тяжелым металлам и красителям. Обзор состоит из разделов и подразделов, в которых описаны основные опубликованные данные исследований: 1) получение магнитных углеродных сорбентов (МУС); 2) влияние включенных в структуру сорбента соединений железа на его поверхностные свойства (удельная площадь поверхности по БЭТ, поверхностные функциональные группы, магнитные свойства); 3) факторы, влияющие на адсорбционную способность МУС по отношению к ФП, тяжелым металлам и красителям.

1. ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Из рассмотренных в литературе способов нанесения оксидов железа на поверхность углеродсодержащих сорбентов наиболее часто используются следующие методы: соосаждение, термохимические методы (пиролиз и прокаливание), механическое перемалывание с соединениями железа. Также в литературе описаны методы нанесения соединений железа на углеродный сорбент методами ультразвука и окислительного гидролиза.

1.1. Метод соосаждения. Совместное осаждение оксидов металлов на углеродной поверхности – простой и эффективный метод, используемый для изготовления МУС. Магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ-Fe₂O₃) наиболее часто образуются на поверхности МУС [51–54]. Магнетит получают щелочным осаждением солей Fe(II) и Fe(III) на углеродных материалах.

Из-за нестабильности магнетита в окислительной среде этот процесс протекает в бескислородных условиях в инертной атмосфере (например, в токе азота) [55–59], согласно следующим реакциям (1-5) [48]:

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} = Fe(OH)_3(TB),$$
 (1)

$$Fe(OH)_3(TB) = FeOOH(TB) + H_2O,$$
 (2)

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} = Fe(OH)_2(TB),$$
 (3)

 $2FeOOH(тв) + Fe(OH)_2(тв) = Fe_3O_4 + 2H_2O,$ (4) в общем виде:

$$2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8OH^{-} =$$
(5)

 $= 2 \operatorname{Fe}(OH)_3 \operatorname{Fe}(OH)_2(TB) \to \operatorname{Fe}_3 O_4(TB) + 2 H_2 O.$

Первоначально происходит быстрая стадия осаждения гидроксидов трехвалентного и двухвалентного железа. Далее гидроксид трехвалентного железа разлагается до FeOOH. Наконец, происходит твердофазная реакция между FeOOH и Fe(OH)₂ в результате которой образуется магнетит. Данная реакция протекает от 10 до 30 мин при комнатной температуре. Общий механизм реакции может быть представлен уравнением динамического равновесия, в котором на количество и размер наночастиц Fe₃O₄ влияют концентрации Fe³⁺, Fe²⁺ и OH⁻ [48].

В присутствии кислорода и в слабокислой среде магнетит может быть окислен до маггемита [52], согласно уравнению (6):

$$4Fe_3O_4(TB) + 2H^+ \rightarrow 5Fe_2O_3(TB) + 2Fe^{2+} + H_2O.$$
 (6)

1.2. Термохимические методы. Среди термохимических методов для получения МУС чаще всего встречаются пиролиз (термообработка в бескислородной среде) и прокаливание.

Пиролиз заключается в обработке углеродного материала при температурах выше 400°С в бескислородной среде. Включение магнитных наночастиц в сорбент может быть выполнено до или после термической обработки [51]. Предварительное нанесение является наиболее часто используемым приемом и состоит из объединения соединений железа с углеродным материалом с последующим пиролизом [60–62]. Во втором случае сорбент сначала подвергается пиролизу, а затем пропитывается магнитным компонентом [63].

Прокаливание — термическое разложение углеродных сорбентов, обработанных солями железа, при постоянной температуре и в течение определенного периода в присутствии ограниченного количества воздуха или кислорода [52, 64]. Этот процесс способствует удалению воды, SO₂, CO₂ и других летучих компонентов из их состава и внедрению магнитных наночастиц в углеродную матрицу [65].

1.3. Механическое измельчение в шаровой мельниие. Механическое измельчение углеродного сорбента вместе с соединениями железа в шаровой мельнице – эффективный метод, позволяющий получать порошковые МУС [66-70]. В работе [71] магнитные частицы железа (Fe, α-Fe₂O₃ или Fe₃O₄) были равномерно диспергированы на углеродистой матрице активированного угля и биочара в шаровой мельнице. Было показано, что диаметр частиц, полученных с помощью этого процесса, зависит от времени измельчения. Кроме того, во время измельчения не только уменьшается размер частиц сорбента, но также значительно повышается однородность порошка адсорбента. Сообщалось [72], что данный способ позволяет включать частицы железа в матрицу сорбента без добавления каких-либо растворителей. Таким образом, шаровая мельница является перспективным и экологически более предпочтительным методом производства МУС.

1.4. Ультразвук. Метод ультразвукового нанесения частиц железа на углеродный материал является эффективным способом модификации углеродных сорбентов для получения МУС [73, 74]. Под действием ультразвуковой волны в растворе, содержащем соединения железа и углеродный материал, происходит образование, рост и схлопывание микропузырьков газа, что способствует массопереносу железа на поверхность сорбента [75–81].

Данный метод позволяет осаждать оксиды железа на поверхность углеродных материалов. Было показано, что методом ультразвуковой обработки раствора, содержащим наночастицы магнетита и активированный уголь, удалось эффективно осадить Fe₃O₄ на поверхности сорбента, что подтверждалось ИК-спектрами полученных МУС [43]. Кроме того, ультразвуковое осаждение оксидов железа на поверхность углеродного сорбента может быть дополнено прокаливанием с целью образования дополнительных микро- и мезопор на его поверхности [82]. Полученный таким образом в [82] образец показал большую адсорбционную способность к молекуле красителя, чем исходный активированный уголь.

1.5. Окислительный гидролиз солей двухвалентного железа. Приготовление МУС может осуществляться путем окислительного гидролиза раствора соли двухвалентного железа в щелочной среде [50, 83]. Магнетит образуется на поверхности углеродного материала согласно следующим реакциям [84, 85, 54]:

 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2(TB),$ 3Fe(OH)₂(TB) \rightarrow Fe₃O₄(TB) + 2H₂O + H₂. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021 Сначала идет осаждение ионов Fe(II) в щелочном растворе с образованием Fe(OH)₂. Затем, при добавлении окислителя, Fe(OH)₂ окисляется до Fe₃O₄. Условиями успешной реакции является постоянный pH, температура и инертная атмосфера [84, 86].

В табл. 1 приведены условия введения ферромагнитных соединений на поверхность сорбентов для различных областей применения. Как видно из данных таблицы, соосаждение является наиболее часто используемым способом получения МУС (около 40% рассмотренных работ). Этот метод прост в исполнении и обычно проводится при температурах ниже 100°С. Для других методов, таких как пиролиз, прокаливание, механическое измельчение и ультразвук, необходимо использование специального оборудования, что ограничивает их применение при изготовлении МУС. Тем не менее 35% МУС были получены термохимическими методами, 10% – механическим измельчением в шаровой мельнице, остальное приходится на ультразвук и окислительный гидролиз. Что касается исходного углеродного сырья, то для производства МУС в 70% рассмотренных работ используются АУ. Введение ферромагнитных соединений на поверхность БЧ происходит в основном с помощью термохимических методов. Это обусловлено тем, что для этих целей может быть использовано то же оборудование, которое было применено в процессе получения исходного сорбента.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ МУС

Придание магнитных свойств углеродным сорбентам соединениями железа приводит к изменению некоторых их характеристик (таких как удельная площадь поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), состав функциональных групп), а также к приобретению новых параметров, к которым относятся магнитные свойства.

2.1. Удельная площадь поверхности МУС. Удельная площадь поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) является ключевой характеристикой адсорбента. Как правило, высокое значение $S_{\text{БЭТ}}$ коррелирует с высокой эффективностью адсорбции, кроме того, важную роль играет распределение пор по размерам. Обработка углеродных сорбентов соединениями железа обычно приводит к снижению их $S_{\text{БЭТ}}$ [108–112]. По данным [113–115], одной из причин снижения удельной поверхности является уменьшение доли углеродной составляющей адсорбента, кроме того, в [116–118] показано, что соединения железа при нанесении их на углеродную поверхность приводят к блокировке на ней микропор.

Однако согласно [61], пиролиз БЧ с солью железа FeCl₃ позволил получить МБЧ, $S_{\text{БЭТ}}$ которого

²	Vглеролный материал лля		Условия получения МУС	Область	
ц/п	нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
			Соосаждение		
-	Коммерческий AV (Bravo Green Sdn. Bhd., Malaysia)	${ m FeSO_4}\cdot 7{ m H_2O}$	 Перемешивание, 80°С, 8 ч, КNО₃, NaOH 		[87]
5	АУ из полиэтилентерефталата (ПЭТ)	FeCl ₃	– Перемешивание, комн. темп., 2 ч, этанол, NaOH (до pH 8)	Адсорбцион- ное извлечение	[40]
Э	Коммерческий порошкообраз- ный АУ (Loba Chemie, India))	$FeCl_2 \cdot 4H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Получение Fe₃O₄: 80°С, 30 мин, N₂, NH₃ (25%); приготовление МУС: комн. темп., pH 4, 1 ч, N₂ 	ФП из водных сред	[88]
4	Коммерческий АУ Merck Com- pany (Germany)	$FeCl_2 \cdot 4H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	— Перемешивание в ультразвуковой ванне в атмосфере N $_2$. Затем в смесь добавляли NH $_3$ (25%)		[48]
Ŷ	АУ из кокосовой скорлупы	$FeCl_3 \cdot 6H_2O, FeSO_4 \cdot 7H_2O$	 Перемешивание, комн. темп. 4 ч; нагрев до 50°С, 1 ч, N₂; добавление NH₃ · H₂O до pH 10 	Адсорбцион- ное извлечение	[89]
9	Углеродный адсорбент из мезо- пористого кремнезема	FeCl ₃ · 6H ₂ O, FeSO ₄ · 7H ₂ O	– Перемешивание, NaOH (6 M), 12 ч	ламолы мотал- лов из водных сред	[06]
٢	АУ из яичной скорлупы	$FeCl_3 \cdot 6H_2O, FeCl_2 \cdot 4H_2O$	– Перемешивание с добавлением NH $_3$ (2 M), 25°С, 3 ч	[[91]
×	АУ из скорлупы желудей	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Перемешивание, 363 К, NaOH 		[92]
6	АУ из скорлупы желудей	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 — Перемешивание, 30 мин, №0Н, 70°С 		[93]
10	Коммерческий AV Merck (India)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$	— Перемешивание, 20 мин; — NaOH (5 M), 30 мин, 343 К	Адсорбцион- ное извлечение	[94]
11	АУ из водорослей	Соли Fe(II), Fe(III)	 — Перемешивание, 20 мин; — NaOH (3 M), 30 мин, 80–90°С 	красителей из водных сред	[95]
12	АУ из целлюлозы	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, FeSO ₄ · 7H ₂ O	 Получение Fe₃O₄: T = 30°C, 30 мин, N₂, с добавлением NH₃ (25%) приготовление MYC: комн. темп., 1 ч, N₂ 	•	[96]
		Te	рмохимические методы		
13	АУ из морских водорослей	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	 Перемешивание, комн. темп., 3 ч; высушивание при 150°С; нагрев до 727.09°С, 120 мин, N₂; перемешивание с HCl 0.1, комн. темп., 30 мин 	Адсорбцион- ное извлечение ФП из водных сред	[97]

Таблица 1. Способы получения МУС нанесением железа на углеродные материалы для извлечения загрязнителей из водных сред

18

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА Nº 5 2021

Таблица 1. Продолжение

Q V	Играноний истомияти		Условия получения МУС	OG TO CTT	
	нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
14	БЧ из травы	FeCI ₃	 Перемешивание, 120 мин; сушка при 373 К; натрев 1073, 15 К (8 К/мин), N₂ (2 л/мин) 		[98]
15	БЧ из кожуры помело	K_2FeO_4	 Перемешивание, измельчение; нагрев смеси в вакууме до 300°С (5°С/мин) 		[66]
16	АУ из биомассы	FeCl ₃	 Перемешивание, 100°С, 8 ч; нагрев 800°С, 4 ч 	Адсорбцион-	[100]
17	БЧ из арахисовой скорлупы	FeCl ₃ · 6H ₂ O	 Перемешивание, 30 мин; нагрев при 70°С, 30 мин; пиролиз, 650°С (5°С/мин), N₂ 	ное извлечение тяжелых метал- лов из водных	[101]
18	БЧ из кукурузных отходов	Нитрат железа	 Перемешивание, 3 ч; ультразвуковая обработка, 2ч; сушка, 100°С; прокаливание 800°С, 2 ч 	тэdo	[102]
19	Углеродные адсорбенты из фруктовой кожуры	FeCl ₃	 Перемешивание, 12 ч, 25°С; обработка водой и этанолом; сушка 4 ч, 60°С; прокаливание 1 ч, 600°С, N₂ 		[64]
20	Коммерческий AV Sigma Aldrich	Железо (II) глюконат гид- рат	 Перемешивание, 6 ч; нагрев 410°С, 10 мин 	Адсорбцион- ное извлечение	[103]
21	Коммерческий AV Tra Bac Joint Stock Company, Viet Nam	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	 Перемешивание, 8 ч, 100°С, НNО₃; нагрев 600°С, 1 ч, N₂ 	красителеи из водных сред	[104]
22	АУ из арахисовой скорлупы	FeCl ₃ · 6H ₂ O	 Перемешивание, 12 ч; нагрев 800°С (10°С/мин), СО₂, 90 мин 		[105]
23	Коммерческий АУ (Utchim)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	 Нагрев 400°С, С₆Н₈О₇, в отсутствие воздуха 		[106]
		Механич	еское нанесение измельчением		
24 25	БЧ кедрового и грецкого ореха Гранулированный АУ на ос- нове кокоса Zhengzhou Yedao Environ-mental Protection Co. (China)	$\mathrm{Fe},\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3,\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$	 В шаровую мельницу загружали смесь соединений железа и АУ (БЧ) 40:1; перемалывание 550 об/мин, 2 ч, в воздушной среде 	Адсорбцион- ное извлечение ФП из водных сред	[71]

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

19

Vo	Vглеропный материал пто		Условия получения МУС	Общасть	
п/п	и нанесения соединений железа	соединение железа для нанесения	условия нанесения	применения	Лит.
26	БЧ	e	 - В шаровую мельницу загружали смесь соединений железа и АУ (БЧ) 1,5: 1 - перемалывание 400 об/мин, 6-48 ч, N₂ 	Адсорбцион- ное извлечение тяжелых метал- лов из водных сред	[72]
27	Koммерческий AV (Fisher Sci- entific)	Fe ₃ O ₄	 Массовое соотношение БЧ (АУ)/шары мельницы = 1:100; массовое соотношение БЧ (АУ)/ Fe₃O₄ = 1:3; перемалывание 500 об/мин, 12 ч, в воздушной среде 	Адсорбцион- ное извлечение красителей из водных сред	[107]
		0	кислительный гидролиз		
28	БЧ из сосновых опилок	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	 Перемешивание, 24 ч; добавление КОН (3.33 М), КNO₃ (0.27 М), 90°С, 1 ч, N₂ 	Адсорбцион- ное извлечение	[83]
29	БЧ из сосновых опилок	FeCl ₂ · 4H ₂ O	 Перемешивание, 24 ч; добавление КОН (3.33 М), КNO₃ (0.27 М), 90°С, 1 ч, N₂ 	ФП из водных сред	[50]
		Ул	ьтразвуковое осаждение		
30	AY	Fe ₃ O ₄	 Перемешивание с этанолом при ультразвуковом воздей- ствии, 8 мин перемешивание без ультразвукового воздействия, 12 ч 	Адсорбцион- ное извлечение	[43]
31	Коммерческий АУ	Fe(NO ₃) ₃	 Обработка ультразвуком, 30 мин; сушка, 24 ч, 105°С; микроволновое прокаливание 	красителей из водных сред	[82]

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

Таблица 1. Окончание

была больше, чем у БЧ до пиролиза, так как хлорид железа является сильной кислотой Льюиса и способствует термическому растрескиванию углеродной матрицы. Следует отметить, что в рассматриваемой работе не указаны параметры сорбента, подвергнутого пиролизу без участия FeCl₃. Другие соли, включая $Fe(NO_3)_3$, FeC_2O_4 , $FeC_6H_5O_7$ и $Fe_2(SO_4)_3$, ингибируют развитие пор, что приводит к более низким значениям $S_{\text{БЭТ}}$. Кроме того, в [61] отмечается, что дальнейшее увеличение доли FeCl₃ по отношению к БЧ в процессе пиролиза приводит к блокированию пор и снижению S_{БЭТ}. По данным [99] окислительный пиролиз с использованием K₂FeO₄ также способен привести к развитию удельной поверхности биочара (с 1 до 36 м²/г).

Известно, что увеличение площади поверхности МБЧ по сравнению с необработанными образцами характерно для модификации их поверхности наночастицами оксидов железа путем их совместного механического измельчения в шаровой мельнице. В работе [71] удельная поверхность полученных МБЧ составляла 365 м²/г, что намного выше, чем у исходного образца (31 M^2/Γ). Примечательно, что общий объем пор МБЧ заметно увеличился, что, по-видимому, указывает на то, что некоторые частицы Fe₃O₄ были раздроблены на поверхности БЧ, что привело к дополнительному порообразованию [71]. Напротив, магнитный активированный уголь (МАУ), полученный таким же путем, имел меньшую удельную поверхность и объем пор, чем исходный АУ, что позволяет предположить, что некоторые поры в АУ могут быть заблокированы наночастицами Fe₃O₄ в процессе измельчения. Подобные результаты получены в [107], где БЧ и АУ модифицировали наночастицами оксида железа аналогичным образом – в шаровой мельнице. С добавлением магнетита удельная площадь поверхности полученных МУС увеличивалась в случае БЧ и снижалась для АУ. В [107] это объясняется тем, что по сравнению с биочаром активированный уголь имеет более жесткую матрицу и более открытую пористую структуру.

В большинстве рассмотренных литературных источников показано, что при модифицировании солями железа поверхности углеродных сорбентов значение их $S_{\text{БЭТ}}$ снижается. Однако данный результат справедлив не для всех способов обработки, большую роль может играть тип используемой соли железа и исходное углеродное сырье.

2.2. Поверхностные функциональные еруппы. ИК-спектры образцов углеродных сорбентов позволяют идентифицировать функциональные группы, присутствующие на их поверхности. Более того, анализ ИК-спектров углеродной поверхности служит для подтверждения включения модификаторов — соединений железа — в углеродную структуру. Согласно литературным данным, интервал полос поглощения $560-598 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям Fe–O-связи [119–122]. Кроме того, слабая полоса поглощения примерно при 448 см⁻¹ указывает на присутствие Fe₃O₄ в составе магнитного углеродного сорбента [123] и согласно [60] полосы поглощения при 449 и 455 см⁻¹ соответствуют валентным колебания связи Fe–O в октаэдрической структуре. Помимо функциональных групп, содержащих железо, для поверхности углеродных сорбентов характерно наличие гидроксильных (3470 см⁻¹) и карбоксильных групп (1642 см⁻¹) [124–126].

2.3. Магнитные свойства МУС. Ключевым параметром, определяющим чувствительность магнитных частиц к воздействию магнитного поля, является магнитная восприимчивость γ_{u} этих частиц [127]. Для определения этого параметра (в частности, для решения многих научно-прикладных задач магнитофореза и/или магнитоконтроля этих частиц) достаточно располагать данными о восприимчивости χ образца, содержащего указанные частицы. При этом необходимо обязательно соблюдать условие обеспечения сравнительно малых (допустимых) значений их объемной доли (концентрации) ү, когда для определения $\chi_{\rm q}$ справедлива простая связь: $\chi_{\rm q} = \chi/\gamma$ [128]. Данные об этом параметре приобретают принципиальное значение и играют важную роль в эффективности МУС [54].

Величина магнитной восприимчивости углеродных сорбентов сильно колеблется и зависит от многих факторов, в том числе от методов их получения и состава магнитных частиц (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄) [54]. Более высокие значения магнитной восприимчивости также достигаются путем увеличения массовой доли солей железа в углеродном материале [50, 54].

Простым и эффективным методом отделения отработанного магнитного углеродного сорбента МУС является магнитная сепарация [52, 129]. Магнитные частицы могут быть быстро и легко отделены магнитным воздействием, например, постоянными магнитами [54]. Это свойство имеет решающее значение для практического применения МУС при удалении загрязняющих веществ из большого объема сточных вод [129]. Результативность магнитной сепарации зависит от уровня магнитного воздействия на магнитоактивные частицы, находящиеся в образце [130].

3. АДСОРБЦИЯ ФП НА МУС

В последние десятилетия отмечается рост потребления различных фармацевтических препаратов, а вместе с этим наблюдается увеличение их концентраций в природных водоемах [131], что, в свою очередь, представляет серьезную угрозу для окружающей среды и, следовательно, для здоровья человека [132, 133]. На протяжении последних лет проводилось множество исследований по извлечению ФП из воды [134, 135]. Адсорбция с помощью эффективных и недорогих адсорбентов является одним из наиболее подходящих решений этой проблемы [136] и предметом большого числа научных публикаций [137]. Большой интерес представляет использование в качестве адсорбентов АУ и БЧ с нанесенными на них соединениями железа, поскольку данные материалы достаточно эффективны для извлечения ФП, а их магнитные свойства позволяют упростить процесс сепарации отработанных сорбентов [138-140]. Однако в литературе недостаточно освещен вопрос о том, как влияет природа углеродного материала на адсорбционные свойства МУС. В связи с этим представляет интерес исследование [71], в котором показано, что удельная адсорбционная емкость к лекарственному препарату карбамазепину была больше на образце, приготовленном с использованием АУ, чем у образца из БЧ (табл. 2, п. 3). Это было объяснено разницей в величине удельной площади поверхности полученных сорбентов, которая в случае МАУ была в 1.3 раза больше. В то же время адсорбционная емкость к другому ФП – тетрациклину, была больше у МБЧ. Поскольку тетрациклин имеет больший диаметр молекулы (1.4 нм), чем карбамазепин (0.9 нм), молекулы тетрациклина эффективнее адсорбируются на мезопористом МБЧ, чем на микропористом МАУ. Таким образом, полученный в [71] результат позволяет предположить, что ключевую роль в адсорбции ФП на МУС играют величина удельной поверхности и диаметр пор сорбента. Проанализируем другие факторы, влияющие на эффективность адсорбции ФП на МУС.

3.1. Факторы, влияющие на адсорбцию ФП на МУС

3.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. Как показано в [48, 97, 141-143] углеродные материалы, модифицированные частицами железа, являются эффективными адсорбентами для удаления ФП из водных сред. Однако в некоторых случаях включение оксидов железа на поверхность углеродных сорбентов может негативно сказаться на их сорбционной емкости по отношению к ФП. В [88] продемонстрировано, что адсорбционная способность МУС по отношению к карбамазепину снижалась за счет увеличения содержания Fe₃O₄ на поверхности сорбента (табл. 2, п. 1). Это происходит в результате закупорки некоторых пор адсорбента магнетитом [88]. То же самое наблюдали в работе [111], где уменьшение сорбционной емкости к карбамазепину происходило за счет увеличения

массовой доли у-Fe₂O₃ на поверхности АУ. Согласно [144], добавление Fe₃O₄ к БЧ приводило к снижению удельной площади поверхности S_{БЭТ} (по мере увеличения доли $Fe_3O_4S_{FOT}$ уменьшалась с $298 \text{ м}^2/\text{г}$ для МБЧ до 97 м²/г) и к уменьшению числа адсорбционных центров для сульфаметоксазола и, следовательно, к снижению сорбционной емкости биочара. В [50] также была показана обратная линейная зависимость алсорбшионной емкости МБЧ от процентного содержания Fe_3O_4 на его поверхности (табл. 2, п. 2). Было установлено, что активированный уголь может адсорбировать тетрациклин и карбамазепин за счет гидрофобного и л-л-взаимодействия [145, 146], но присутствие Fe₃O₄ на поверхности углеродного адсорбента по данным [71] приводило к снижению доступности гидрофобной поверхности адсорбента для ФП (табл. 2, п. 3). В [83] снижение сорбционной емкости МУС по сульфаметоксазолу по сравнению с исходным немагнитным сорбентом объяснялось уменьшением удельной площади поверхности сорбента за счет содержания на нем Fe₃O₄, который сам по себе практически не адсорбирует сульфаметоксазол (табл. 2, п. 4). Более низкая адсорбционная эффективность МУС по сравнению с немагнитными углеродными материалами также наблюдалась в других исследованиях [147, 148].

Показано, что на удельную адсорбционную емкость (q_e) активированного угля (AC) по отношению к фармацевтическим препаратам в равновесном состоянии влияет природа наночастиц в его структуре (Fe, Fe₃O₄ или α -Fe₂O₃) [71]. А именно: q_e (AУ-Fe₃O₄) > q_e (AУ-Fe₂O₃) > q_e (AУ-Fe). Для МБЧ в этом же исследовании наблюдалась аналогичная зависимость.

Однако в литературе также есть данные о том, что МУС могут обладать более высокой сорбционной емкостью к некоторым ФП, чем их немагнитные прекурсоры. В первую очередь это связано с увеличением удельной поверхности в процессе модификации соединениями железа [87, 98, 129, 141, 149]. В [141] увеличение S_{БЭТ} было объяснено как следствие измельчения магнитных образцов в процессе их изготовления (табл. 2, п. 5). В работе [98] при пиролизе биочара с солью FeCl₃, $S_{\text{БЭТ}}$ полученного сорбента увеличивалась по мере увеличения доли железа на его поверхности, что, по данным [98], было связано со свойством FeCl₃ способствовать развитию микропор на углеродной поверхности (табл. 2, п. 6). Рост содержания железа (FeCl₃/биочар, г/г) с 0.5 до 1 приводил к увеличению площади поверхности сорбента с 823 до 1014 м²/г, вместе с этим увеличивалась и сорбционная емкость по отношению к сульфаметоксазолу. Однако при росте соотношения FeCl₃/биочар (г/г) от 1 до 3, хотя и наблюдался

е сырье	Название образца МУС	Удельная площадь поверхности сор- бента ($S_{\rm E3T}$), ${\rm m}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	рН раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
кообраз-	MAY (MAC 1:8)	1241		Нет	182.9	1001
LICOL	AY (<i>AC</i>)	1378	Кароамазепин	данных	274	88
	MB4 (25-MPSB)	298		Г	12.56	1021
	E4 (0-MPSB)	252	Сульфаметоксазол	~	18.95	[nc]
	MEU (Riochar Fe-O.)	395	Карбамазепин		62.7	
кедрового		0	Тетрациклин	1	94.2	
	EU (Riochaw)	5	Карбамазепин		Нет	
		T,	Тетрациклин	~	данных	[11]
	MAV(4C/Fe ₂ O.)	486	Карбамазепин	F	135.1	[1/]
engzhou otection			Тетрациклин	1	45.3	
		700	Карбамазепин		Нет	
			Тетрациклин		данных	
	MB4 (MPSB)	126		~	13.83	1021
	E4 (PSB)	298	Сульфаметоксазол	t	17.49	[[[[[[[[[[[[[[[[[[[[
	MEU	83	Тетрациклин	y	70.63	
		0	Доксициклин	þ	89.5	[14]
	БЧ	02	Тетрациклин	у	46.21	Ē
			Доксициклин	>	59	
	MBY (1A-BC2.0)	1013	Теттопилин	۲	252.81	1901
	E4 (BC800)	86	тырацимин	C	14.45	0

Таблица 2. Характеристика МУС для адсорбции некоторых лекарственных препаратов

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

23

И Удельная площадь	Истина площадь	Удельная площадь					
Исходное сырье обр	eofp off	азвание азца МУС	поверхности сор- бента ($S_{\rm E3T}$), ${\rm M}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	<i>pH</i> раствора	Адсороционная емкость, мг/г	
				Карбамазепин	8	114.3	
MAY (MAV (MPPAC-TEPS)	960	Ибупрофен	2	166.7	
соммерческий активированный голт (<i>Вы</i> лю <i>Своов САв. Вь.д</i>				Клофибриновая кислота	2	78.7	[67]
Talib (blavo Green San. bha.) Malaysia)				Карбамазепин	~	107.6	[/0]
AV (PP4	AY (PPA	5	777	Ибупрофен	2	117.9	
				Клофибриновая кислота	2	58.1	
MAV (M-1)	MAY (<i>M</i> -1	PETAC)	289	Цефалексин	6.8	71.42	1011
AV (PETA	AV (PETA	5	660			21.27	
Метаболит, выделяемый микро- МБЧ (Fe ₃ C	MB4 (Fe ₃ C	M_4/MFX	49	Тетрациклин	6	56.04	[129,
ами (полисахариды, ослки, ву (MFX) ВЧ (MFX)	Eq (MFX)		Нет данных	Тетрациклин	6	36.27	149]
MB4 (IA-B	MBY (<i>IA-B</i>	C2.0)	1013		Э	252.81	
Грава БЧ (<i>BC</i> 800)	B4 (BC800)		86			14.45	[98]
				Тетрациклин			
Скорлупа миндаля МАУ (<i>МА</i> С	MAY (MAC	()	941	Эритромицин	6	248.909	[157]
Нет данных МУС (Мае	MVC (Mag	(FePC-700)	Нет данных	Тетрациклин	7.1	1301	[142]
Іревесный порошкообразный AV МА (1FON	MA (1FON	VP-PAC)	190	Тетрациклин	з	140.2	[162]
Морские водоросли MAV (AC,	MAV (AC,	/Fe-MC)	Нет данных	Аспирин	ю	68	[97]
коммерческий AV (Merck Ger- MAV (РА(nany)	MAY (PA	C-MNP)	Нет данных	Цефтриаксон	ю	29	[48]

Таблица 2. Окончание

24

ВЕДЕНЯПИНА и др.

незначительный рост удельной поверхности, но адсорбционная емкость не росла. В этом случае, по данным [98], происходило разрушение существующих пор и закупорка микропор МУС избытком железа. Аналогичные результаты наблюдались и в работах [150, 151]. Более высокая сорбционная способность МУС к ФП в [87] была объяснена предварительной обработкой МУС триэтоксифенилсиланом (табл. 2, п. 7). Такая обработка привела к увеличению удельной площади поверхности сорбента и образованию гидроксильных групп на магнетите через гидролиз органосилановых групп. Введенные ОН-группы, по предположению, выдвинутому в [87], усиливают гидрофобность поверхности сорбента, что способствует адсорбции ФП путем п-п-взаимодействий.

Имеются данные [40], что несмотря на уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ МУС в сравнении с его немагнитным прекурсором, сорбционная емкость МУС к цефалексину возрастала (табл. 2, п. 8). По результатам анализа ИК-спектров сорбентов до и после адсорбции было показано, что более высокая сорбционная емкость обусловлена наличием на поверхности МУС железосодержащих функциональных групп, которые взаимодействуют с молекулами цефалексина.

3.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. Электростатические взаимодействия в системе магнитный углеродный адсорбент-адсорбат играют важную роль в процессах адсорбции и зависят от pH раствора. Например, при pH > pH точки нулевого заряда поверхность углеродного сорбента, модифицированная частицами железа, заряжена положительно, а при pH < pH точки нулевого заряда — отрицательно [143]. Кроме того, pH раствора адсорбтива влияет на ионное состояние молекулы фармацевтических препаратов в зависимости от их pK_a (анионное, нейтральное и катионное) и, следовательно, это существенно сказывается на их взаимодействиях с углеродными сорбентами [129].

В работе [144] была исследована сорбционная емкость магнитных биочаров по отношению к антибиотику сульфаметоксазол. Благодаря своему р K_a (1.25 и 5.29) и в зависимости от pH раствора данный фармацевтический препарат может существовать в катионных, нейтральных неионизированных и анионных формах [152]. При сорбции сульфаметоксазола электростатическое притяжение может быть одним из основных механизмов сорбции, поскольку на эффективность извлечения влияет значение pH раствора. Подобно сульфаметоксазолу, тетрациклин также представляет собой амфотерную молекулу с множеством ионизируемых функциональных групп [153, 154]. В ряде работ [71, 153] было показано, что адсорбция тетрациклина снижалась при увеличении рН раствора с 3 до 10 и с 4 до 9.

Противоэпилептический препарат карбамазепин имеет $pK_{a1} = 2.3$ и $pK_{a2} = 13.9$ и в диапазоне рН от 3 до 13 основная форма этого ФП является нейтральной [54]. По данным [71], адсорбционная емкость МБЧ и МАУ по отношению к карбамазепину оставалась постоянной в пределах рН от 4 до 9, так как дзета-потенциал обоих образцов сорбентов имел отрицательные значения, что свидетельствовало об отсутствии электростатических взаимодействий между карбамазепином и отрицательно заряженными поверхностями адсорбентов. В этом случае механизм адсорбции может включать гидрофобные и $\pi - \pi$ -взаимодействия [71]. Эту же тенденцию наблюдали в [87] в диапазоне рН от 2 до 12, где сорбция карбамазепина на МУС была стабильной и, как показали результаты исследования, преобладали гидрофобные и п-п-взаимодействия между адсорбентом и карбамазепином.

В [87] максимальная сорбционная емкость МБЧ к ибупрофену наблюдалась при pH = 2, при котором молекула ибупрофена находится в нейтральной форме. Сорбционная емкость снижалась по мере увеличения pH, из-за электростатического отталкивания между молекулами ибупрофена и отрицательно заряженной поверхности МУС. Максимальное снижение адсорбции наблюдалось при pH = 12, при котором ибупрофен депротонирован, а поверхность биочара была заряжена отрицательно.

На адсорбцию эритромицина на МУС влияют pH и природа адсорбата [155, 156]. В работе [157] значение pH точки нулевого заряда для образца MУС составляло 3.0, а значение pK_a эритромицина — 8.5, следовательно, в кислой среде он находится в протонированной форме [158]. Таким образом, низкая адсорбционная способность МУС обусловлена по предположению, сделанному в работе, электростатическим отталкиванием между молекулами эритромицина и поверхностью MУС. При повышении pH от 3.0 до 8.3 дегидратация эритромицина усиливается, а вместе с тем усиливается его сродство к активным центрам сорбента, что аналогично выводам, сделанным в работах [159, 160].

Таким образом, на основе приведенных данных, для адсорбционного извлечения ФП из водных сред следует учитывать pH раствора и количество нанесенного на поверхность сорбента железа. Ключевую роль в процессе адсорбции ФП играет величина удельной поверхности сорбента [161]. В табл. 2 приведены данные по оптимальному значению pH для адсорбции различных ФП на МУС с указанием исходного сырья адсорбента и его максимальной сорбционной емкости для извлекаемого ФП.

4. АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Красители являются одними из распространенных загрязнителей воды и представляют собой химические соединения, большинство из которых имеют сложную органическую молекулярную структуру [163–165]. Некоторые из этих веществ не поддаются биологическому разложению, токсичны и являются канцерогенами, что угрожает здоровью живых организмов [165, 166]. С развитием промышленности производство и использование красителей становятся все более обширными, поэтому загрязнение воды этими веществами стало серьезной проблемой [167]. МУС относятся к эффективным сорбентам для извлечения красителей из водных сред [168, 169]. В данном разделе рассмотрены основные факторы, влияющие на адсорбционную емкость МУС по отношению к красителям.

4.1. Факторы, влияющие на адсорбцию красителей на МУС

4.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. При модификации углеродного сорбента соединениями железа состав его поверхностных групп и удельная площадь поверхности могут меняться, что, в свою очередь, влияет на параметры адсорбции различных веществ, в том числе красителей [170]. Как следует из [170], чем выше пористость углеродного материала, тем больше он содержит активных центров, что приводит к более высокой адсорбционной способности к красителям. Модифицирование железом углеродных сорбентов увеличивает число функциональных групп на их поверхности, но способствует уменьшению величины удельной поверхности адсорбента. Таким образом, существует зависимость между характеристиками адсорбции и количеством добавленного металла [104]. При небольших включениях железа в структуру углеродного сорбента некоторые его поры становятся занятыми частицами металла, но вновь образованные функциональные группы могут восполнить значение адсорбционной способности МУС [171]. При увеличении количества металла на МУС активационного эффекта становится недостаточно для восполнения потерянной части адсорбционной способности из-за уменьшения удельной поверхности и объема пор. В [172] адсорбционная емкость исходного АУ к метилоранжу (МО) составляла 384 мг/г (табл. 3, п. 1). Удельная адсорбционная емкость АУ после модификации соединениями железа снижалась до 324 мг/г, поскольку наночастицы Fe₃O₄ замещают поровые пространства, что аналогично результатам, полученным в [173, 174].

В [105] показано, что с увеличением количества железа на поверхности сорбента эффективность адсорбции красителя малахитовый зеленый сначала возрастала, а затем снижалась, когда количество железа достигало 10 мас. %. По данным [105] это связано с тем, что новые адсорбционные центры (после нанесения соединений железа) на МУС дополняют общие характеристики сорбентов и способствуют адсорбции. Когда количество металла превышало 10 мас. %, адсорбционная способность снижалась, что было вызвано уменьшением удельной поверхности и объема пор. Аналогичный результат был получен в [104] (табл. 3, п. 2). Однако МУС может показывать большую сорбционную емкость к красителям по сравнению с исходным углеродным сорбентом в следующих случаях: 1) увеличение его удельной поверхности при модификации железом [92]; 2) в результате возникновения электростатического притяжения между магнетитом и катионным красителем [175] (табл. 3, п. 3 и 4).

Следовательно, существует оптимальное соотношение количества железа на поверхности сорбента и свободной от металла углеродной матрицы, также следует учитывать природу исходного сырья и способ нанесения соединений железа на поверхность сорбента, что продемонстрировано на примере работы [107], в которой исследовали адсорбционную способность МБЧ, и МАУ по отношению к метиленовому синему (МС). Введение ферромагнитных соединений на исходные образцы сорбентов проводили путем измельчения их вместе с соединениями железа в шаровой мельнице. Удельная адсорбционная емкость МБЧ была почти в 27 раз выше, чем у исходного немодифицированного биочара. Было показано, что измельчение БЧ приводит к увеличению его удельной поверхности. А анализ ИК-спектров выявил увеличение количества кислородсодержащих групп и групп, содержащих С-С-связи, на поверхности МБЧ, что могло усилить адсорбцию за счет механизмов электростатического притяжения и/или ионного обмена, а также через π - π взаимодействия [107]. В отличие от БЧ введение ферромагнитных компонентов на АУ перемалыванием вместе с соединениями железа в шаровой мельнице не улучшило его адсорбционную способность к МС. Было сделано предположение [107], что это связано с уменьшением S_{БЭТ} МАУ по сравнению с исходным АУ и со снижением электроотрицательности его поверхности (табл. 3, п. 5).

4.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. Одним из основных механизмов адсорбции красителей на углеродных сорбентах является электростатическое притяжение [176], что во многом связано с pH раствора [177]. С одной стороны, pH влияет на строение молекул красителя, а с другой — на ионизацию кислородсодержащих функциональ-

Ис	ходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сор- бента (S _{БЭТ}), m ² /г	Сорбируемое вещество	рН раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
Коммер	ческий АУ	MAV (Fe ₃ O ₄ /AC)	705	Метиловый оранжевый	5	324	[172]
(Showa (Chemical Co., Japan)	AV (AC)	799			384	
Коммер	ческий AV (Tra Bac	MAY (10Fe ₃ O ₄ / <i>PAC</i> -HNO ₃)	1110	Метиловый оранжевый	34	303.03	[104]
Joint Sto	ck Comp., Vietnam)	AY (PAC-HNO ₃)	1365			384.62	
Скорлу	па желудей	MAY (Fe-AC)	940	Метиленовый синий	4	357.1	[92]
		AV (AC)	870			303.0	
Kommeț	эческий AV (Bravo	MAY (MPBAC)	424	Метиленовый синий	Нет данных	163.3	[175]
Green So Malaysio	thBhd, Kuching, 1)	AY (PBAC)	732			218.6	
Дерево		MB4 (MBM-BC)	362	Метиленовый синий	10	500.5	[107]
		E4 (BM-BC)	319			218.0	
		$\mathrm{E}\mathrm{H}\left(BC\right)$	277			18.3	
Kommej	рческий AV (Fisher	MAY (MBM-AC)	302			304.2	
Scientifi	<i>c</i>)	AY (BM-AC)	545			298.7	
		AV (AC)	744			111.9	
Коммер	уческий АУ	MAY (Fe-AC)	1013	Метиленовый синий	Нет данных	253.81	[82]
		AV (Raw-AC)	912			178.25	
Целлю	103a	MAV (m-Cell/Fe ₃ O ₄ /ACCs)	12	Конго красный	4	66	[96]
Komme Aldrich)	рческий AV (Sigma	MAY ($AC/\alpha Fe_2O_3$)	Нет данных	Желтый кислый 17	8	71.43	[103]
Бурые	морские водоросли	MB4 (M-BC)	337	Оранжевый кислый 7	5	38.48	[09]
Полукс)KC	MyC		Родамин б	6	526	[190]
			747	Метиловый фиолетовый		244.82	
				Метиленовый синий		262	
				Малахитовый зеленый		476	
Водорс	СЛИ	MAY (ACSO/Fe ₃ O ₄)	201	Метиленовый синий	7	9.09	[95]
			/71	Метиловый фиолетовый		59.88	



МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

27

Таблиц	а 3. Окончание						
л⊻п №	Исходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сорбента ($S_{\rm B3T}$), ${\rm m}^2/{\rm r}$	Сорбируемое вещество	<i>pH</i> раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
12	Арахисовая скорлупа	MAY (CO ₂ - <i>MAC10</i>)	722	Малахитовый зеленый	46	747.03	[105]
13	Скорлупа желудей	MAV (Fe ₃ O ₄ -AC)	389	Малахитовый зеленый	7	217.68	[93]
14	Коммерческий AV (Merck)	MAY (Fe ₃ O ₄ CC)	387	Метиленовый синий	9	127.51	[94]
15	Нет данных	MAV (Fe ₃ O ₄ -MNPs-AC)	Нет данных	Апельсиновый желтый s	4	76.37	[43]
				Метиленовый синий	9	78.76	
				Эозин b	5	102.0	
16	Кожура яблока	SI	Нет данных	Метиленовый синий	Нет данных	97.85	[64]
				Конго красный		500.55	
				Родамин б		254.77	
	Кожура банана	S2		Метиленовый синий		135.72	
				Конго красный		433.83	
				Родамин б		270.71	
	Кожура апельсина	S3		Метиленовый синий		183.05	
				Конго красный		337.98	
				Родамин б		196.14	
17	Нет данных	MAY (Fe ₃ O ₄ /AC)	1000	Родамин б	5	182.48	[176]
			0071	Метиловый оранжевый		150.35	
18	Коммерческий АУ (Utchim)	MAY (MNC4)	909	Оранжевый кислый	2.3	126.19	[106]
				Метиленовый синий		118.15	
19	Кукурузная оболочка	MBY (nZVI/BC)	80	Малахитовый зеленый	9	512.8	[191]

28

ВЕДЕНЯПИНА и др.

ных групп на поверхности адсорбента [163, 178, 179]. Таким образом, адсорбционная способность МУС может быть охарактеризована значением pH в точке нулевого заряда и pH раствора адсорбтива [180, 181]. Когда значение pH точки нулевого заряда выше, чем значение pH раствора, поверхностный заряд адсорбента является положительным, что способствует адсорбции анионных красителей. Напротив, когда значение pH точки нулевого заряда ниже, чем значение pH раствора, поверхностный заряд является отрицательным, что способствует адсорбции катионных красителей [163, 166, 178, 182].

Было показано [183, 184], что адсорбционная емкость МУС к МО больше при низком значении pH, так как MO – анионный краситель, и при низком значении рН механизм его адсорбции обусловлен электростатическим притяжением между положительно заряженной поверхностью адсорбента (в результате процесса протонирования) и отрицательно заряженной молекулой красителя. Важно отметить высокую эффективность адсорбции МО при нейтральном рН, что предполагает другой механизм, включающий неэлектростатические взаимодействия между делокализованными π-электронами на поверхности адсорбента и свободными электронами молекулы красителя, присутствующих в ароматическом кольце [185, 40]. Аналогичные результаты относительно влияния рН на адсорбцию МО были получены в [186].

Эффективность адсорбции катионных красителей, таких как метиловый фиолетовый (МФ) и МС, возрастает с увеличением рН, а максимальная эффективность адсорбции достигается при рН ≥ 7 [95]. Результаты анализа ИК-спектров показали, что на поверхности МУС присутствуют группы – СООН и Fe–OH [95]. Эти функциональные группы могут трансформироваться в -COO- и Fe-O- и взаимодействовать с катионными красителями. повышая эффективность процесса адсорбции. В кислой среде ион H⁺ конкурирует с катионным красителем за активные центры адсорбента, тем самым снижая его эффективность [187]. Кроме того, в кислых средах функциональные группы, такие как -СООН и Fe–OH, имеют положительный заряд. В результате между магнитным сорбентом и молекулой красителя возникает электростатическое отталкивание, и, таким образом, эффективность адсорбции снижается [188]. Несмотря на это при pH = 2 молекулы MC и M Φ были адсорбированы с эффективностью 62.43 и 67.53% соответственно. Это может быть обусловлено π-π-взаимодействиями между поверхностью МУС и катионными красителями. О схожих результатах сообщалось в [189].

Таким образом, исходя из рассмотренных данных для оптимальных условий адсорбции красителей на МУС, следует учитывать, во-первых, ионную форму самого красителя, во-вторых, наличие функциональных групп на поверхности сорбента, его удельную поверхность и рН точки нулевого заряда, в-третьих, рН раствора адсорбтива. Также немаловажную роль может сыграть особенность молекулы красителя. Например, в работе [64] сравнили адсорбционную способность МУС к трем органическим красителям (МС, конго красный (КК), родамин Б (РБ). Было показано, что удельная адсорбционная емкость КК была выше, чем у двух других красителей, так как КК, по данным [64], адсорбируется за счет солержания в его молекулах атомов азота, которые могут образовывать водородные связи с поверхностными функциональными группами адсорбента.

5. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, чрезвычайно токсичны для человека и природных экосистем [192–194]. Методы очистки стоков от данного вида загрязнителей, как правило, включают химическое осаждение, электрокоагуляцию, мембранную фильтрацию, адсорбцию, ионный обмен и т.д. Среди всего перечисленного адсорбция является наиболее простым, эффективным и недорогим методом во многом благодаря тому, что в качестве сорбентов для ионов тяжелых металлов широкое применение нашли АУ и БЧ, полученные из отходов различных областей промышленности [195-198]. Придание углеродным сорбентам магнитных свойств способно упростить процесс адсорбции, так как магнитные свойства позволяют легко удалять отработанные адсорбенты из водного раствора вместе с загрязняющими веществами, с помощью магнитной сепарации [39]. В данном разделе рассмотрены литературные данные о влиянии нанесения железа на поверхность углеродного сорбента на адсорбцию тяжелых металлов.

5.1. Факторы, влияющие на адсорбцию тяжелых металлов на МУС

5.1.1. Влияние содержания магнитных частиц на поверхности сорбента. В работе [199] исследовано влияние содержания Fe_3O_4 на поверхности биочара на его адсорбционную способность по отношению к ионам свинца. Адсорбция Pb^{2+} на МБЧ возрастала с увеличением содержания на его поверхности Fe_3O_4 до массового соотношения 1 : 3 (биочар: Fe_3O_4). При дальнейшем увеличении содержания Fe_3O_4 адсорбция Pb^{2+} не менялась. Дан-

ная зависимость, исходя из результатов ИК-спектроскопии, была объяснена координирующим влиянием Fe-O-групп. В ИК-спектрах наблюдалось смещение пика при 580 см^{-1} , соответствующего группе Fe-O [200, 201] исходного МБЧ, до 655 см⁻¹ в спектре того же образца сорбента после адсорбции ионов свинца. Пик при 655 см⁻¹ соответствует Рb-О-группе, что свидетельствовало об образовании связи Fe-O-Pb на поверхности МБЧ [202]. Этот результат подтверждает механизм координационной адсорбции Fe-O и объясняет увеличение адсорбционной емкости по отношению к Pb²⁺(табл. 4, п. 1). Аналогичный результат наблюдался в работе [99], где МБЧ получали путем окислительного пиролиза с использованием соли K₂FeO₄ (табл. 4, п. 2). Адсорбционная способность сорбента возрастала, когда дозировка K₂FeO₄ была увеличена с 1:5 г/г (K₂FeO₄: магнитный биочар) до 2:5 г/г, но уменьшалась при соотношении 3:5.

Показано, что S_{БЭТ} не является решающим фактором в адсорбции ионов тяжелых металлов на МУС. В работе [89] были изготовлены магнитные образцы углеродных сорбентов с разным массовым соотношением активированного угля (образец AC) к Fe₃O₄ 1 : 0.5, 1 : 1 и 1 : 2, обозначенные как AF1, AF2 и AF3 соответственно. Сорбционная способность образцов к ионам меди изменялась в следующем порядке: AF1 (23.9 мг/г) > $> AF2 (20.7 \text{ M}\Gamma/\Gamma) > AC (20.2 \text{ M}\Gamma/\Gamma) > AF3 (15.5 \text{ M}\Gamma/\Gamma).$ Удельная поверхность сорбентов при этом не пропорциональна адсорбционной способности (647, 516, 444, 202 м²/г для AC, AF1, AF2 и AF3 соответственно), а адсорбция Cu²⁺ в основном происходила в результате хемосорбции, а не физической адсорбции [89, 203]. В случае образца AF1 закупорка пор Fe₃O₄ менее значительна, и данный образец не только сохранял исходную структуру пор, но также приобретал дополнительные активные центры для хемосорбции за счет наночастиц магнетита [89]. Напротив, чрезмерная загрузка Fe_3O_4 (например, адсорбент *AF3*) способствовала закупорке пор адсорбента АС, затрудняя доступ к его поверхности для ионов Cu²⁺. Схожие результаты и выводы были получены в работе [199] для свинца, в [99, 101, 204] для шестивалентного хрома, в [102] для кадмия.

Согласно [205], удельная сорбционная емкость МАУ по отношению к ионам Cr(VI) была немного ниже, чем у исходного АУ (192.31 и 208.33 мг/г соответственно) (табл. 4, п. 3). Это по предположению, выдвинутому в [205], может быть связано с тем, что большое количество частиц Fe₃O₄, которые занимают некоторые активные центры на МУС, практически не способны адсорбировать Cr(VI), что приводило к снижению адсорбционной емкости. По результатам анализа рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов сорбентов до и после адсорбции было сделано заключение, что большая часть адсорбированного Cr(VI) восстанавливается до малотоксичного Cr(III) за счет окисления кислородсодержащих групп, таких как гидроксил, карбоксил и C=C, при низком pH, и далее адсорбируется на протонированной поверхности МУС, образуя комплексы с функциональными группами.

5.1.2. Влияние pH раствора адсорбтива. pH влияет на химический состав адсорбируемых ионов металлов и на поверхностные группы адсорбента [206]. Например, по данным [207] Pb(II) может быть представлен в виде Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)⁰₂ и Pb(OH)⁻₃, в зависимости от pH раствора. В случае более высоких значений pH (pH > 7) свинец обычно присутствует в нескольких формах с раз-

личным зарядом, включая $Pb(OH)^+$ и $Pb(OH)_2^0$. Было показано, что зависимость величины адсорбции ионов свинца от рН раствора была одинаковой как для углеродных сорбентов, модифицированных соединениями железа, так и для исходных образцов [199]. При рН = 2 адсорбционная способность образцов к Pb²⁺ была низкой. Это связано с тем, что поверхность образцов при более низком значении рН заряжена положительно, что создает электростатическое отталкивание по отношению к Pb²⁺. Кислородсодержащие функциональные группы, такие как -СООН и -ОН, присутствующие на поверхности МУС, протонируются и отталкивают Pb²⁺. С увеличением значения pH (2 < pH < 5) содержание H⁺ в растворе уменьшается, что ослабляет конкурентную адсорбцию, а кислородсодержащие функциональные группы МБЧ могут адсорбировать Pb²⁺ посредством реакции комплексообразования, что приводит к значительному увеличению адсорбируемого Pb²⁺ [199]. При pH выше 5 величина адсорбции Pb²⁺ немного снижалась, поскольку увеличение ОН- в растворе может способствовать образованию Pb(OH)⁺, который снижает количество адсорбированного Pb²⁺ на МУС [199].

Аналогично, повышение pH приводит к снижению адсорбционной способности углеродных сорбентов к ионам хрома. Эта зависимость связана с поверхностным зарядом магнитных углеродных материалов и образованием ионов Cr(VI) в соответствии с различными значениями pH [208– 210]. Влияние pH раствора на адсорбцию шестивалентного хрома схожее для магнитного и немагнитного образца углеродного сорбента [99]. И в том и в другом случае адсорбция была максимальной при низком значении pH. Было выдвинуто предположение [99], что это происходит в результате: 1) увеличения окислительной способности шестивалентного хрома; 2) образования

Таблица 4	. Характеристика МУС для адсорбции 1	некоторых тяжелых металл	OB				
№ п/п	Исходное сырье	Название образца сорбента	Удельная площадь поверхности сор- бента $(S_{\rm B3T}), {\rm m}^2/{ m r}$	Сорбируемое вещество	рН раствора	Адсорбционная емкость, мг/г	Лит.
1	Стебли пшеницы	MB4 (<i>WB</i> +Fe ₃ O ₄)	31	Свинец		179.85	[199]
		E4 (WB)	14		v	160.39	
	Коммерческий AV	MAV $(AC+ \text{Fe}_3 O_4)$	491		с Г	43.38	
		AV (AC)	459			39.15	
2	Кожура помело	MB4 (<i>MBC300</i>)	36	Xpom (VI)	~	147.02	[66]
		E4 (PBC300)			1	93.74	
3	Арахисовая скорлупа	MAY (MPAC)	2430	Xpom (VI)	0	192.31	[205]
		AV (PAC)	3051		0	208.33	
4	Кокосовая скорлупа	MAY (AFI)	516	Медь	v	23.9	[89]
		AV (AC)	647		с С	20.2	
5	Отходы жизнедеятельности термитов	MAY (MAC-800)	669	Xpom (VI)	~	99	[100]
		AV (AC-600)	351		t	67	
9	Мезопористый кремнезем	MYC (<i>M-0-MC</i>)	179	Медь	v	50.5	[06]
		YC (0-MC)	503		с	Нет данных	
7	Арахисовая скорлупа	MB4 (BC650mag)	145	Xpom (VI)	v	77.54	[101]
		E4 (BC650)	145		٦ ر	~	
8	Стебли хлопка, железный шлам	MB4 (Fe-CS)	129	Xpom (VI)	-	67.44	[204]
		E4 (OCS)	17		-	40.91	
6	Солома из кукурузных отходов	MBY (MBC800)	314	Кадмий	y	46.9	[102]
		BY (BC800)	94		þ	14.32	
10	Koммерческий AV (Calgon WPH)	MAY	790	PTyTb	4.5	91%	[219]
11	Дубильная кислота	MYC (Fe-TA)	512	Xpom (VI)	2	336.7	[211]
12	Яичная скорлупа	MAY (IOM-ESCFC)		Кадмий		76.3	[91]
				Медь		56.5	
			668	Свинец	5.5	113.3	
				Никель		32.6	
				Цинк		45.5	
13	Углеродная нанотрубка	MyC(MWCNT/ironoxide)	89	Никель	8	9.18	[220]

МАГНИТНЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

31

 $HCrO_4^-$; 3) формирования положительного заряда поверхности углеродного сорбента. Полученная зависимость адсорбции ионов шестивалентного хрома от pH раствора согласуется с результатами [100]: при pH в диапазоне 2–6 преобладает $HCrO_4^-$. По мере увеличения pH $HCrO_4^-$ превращается в CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$. Следовательно, адсорбция Cr(VI) максимальна в кислом диапазоне pH, так как это приводит к увеличению концентрации ионов H⁺ и к электростатическому притяжению между положительно заряженной поверхностью адсорбента и ионами хрома. С увеличением pH адсорбция ионов Cr(VI) уменьшается, что связано с более высокой концентрацией ионов OH⁻, присутствующих в растворе, которые конкурируют с ионами CrO_4^{2-} на поверхности сорбента. Данные результаты подтверждаются в [211].

Аналогичные зависимости величины алсорбции от рН раствора применимы к другим металлам [212-214]. В частности, в [89] было установлено, что адсорбционная способность МУС к ионам Cu²⁺ может быть значительно повышена с увеличением значения рН. При адсорбции в низких значениях рН конкуренция между высокой концентрацией ионов H⁺ и Cu²⁺ за адсорбционные центры на поверхности сорбента усиливается, приводя к низкой адсорбционной способности к ионам металла. Увеличение значения рН приводит к уменьшению количества Н⁺ в водном растворе, что дает больше активных центров для адсорбции ионов Cu²⁺, тем самым повышая адсорбционную способность МУС. Подобные результаты были опубликованы в [215-217].

Таким образом, pH раствора оказывает влияние на сорбционную емкость углеродных сорбентов вне зависимости от того, модифицирована ли поверхность сорбентов частицами железа или нет. Как было отмечено в предыдущем разделе, адсорбция металлов на поверхности сорбентов обусловлена в основном комплексообразованием между ионами металлов и поверхностными функциональными группами сорбента, а также электростатическим взаимодействием ион металла—поверхность угля, тогда как площадь поверхности и структура пор образца сорбента играют второстепенную роль [218].

Влияние исходного сырья для изготовления МУС на адсорбцию тяжелых металлов в литературе описано недостаточно. Представляет интерес работа [199], в которой была исследована адсорбция ионов свинца на МБЧ и МАУ, модифицированных соединениями железа в одинаковых условиях. Было показано, что наибольшей сорбционной емкостью обладал МБЧ (несмотря на значительно меньшую удельную поверхность). Это, по-видимому, обусловлено большим количеством различных функциональных групп на поверхности исходного БЧ, приготовленного из стеблей пшеницы (включающих Са, K, Si) [199].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены и обобщены литературные данные по применению магнитных углеродных адсорбентов для извлечения фармацевтических препаратов, красителей и тяжелых металлов из водных сред.

Было показано, что способ модификации соединениями железа в некоторых случаях способен оказывать влияние на поверхностные характеристики углеродного материала и, следовательно, на его сорбционную емкость по отношению к загрязнителям. В целом нанесение соединений железа на углеродный сорбент приводит к уменьшению его удельной площади поверхности посредством блокировки микропор оксидами железа (в большей степени это характерно для АУ в качестве прекурсора МУС, чем для БЧ). Однако в некоторых случаях, например, при дополнительном измельчении или при пиролизе углеродного сорбента с солью FeCl₃ это способно привести к увеличению S_{БЭТ}. Исходя из данных работ, рассмотренных в обзоре, удельная площадь поверхности играет ключевую роль в адсорбции фармацевтических препаратов, а ее снижение или увеличение в результате придания ферромагнитных свойств сорбенту может сказаться на сорбционной емкости МУС по отношению к данным загрязнителям, соответственно, отрицательно или положительно.

Нанесение соединений железа на углеродные сорбенты приводит к появлению на их поверхности дополнительных функциональных групп, таких как Fe-O и Fe-OH, которые могут также участвовать в процессах адсорбции и способствовать ее эффективности, в особенности для ионов тяжелых металлов и красителей. Количество функциональных групп на МУС напрямую зависит от количества включенного в его структуру соединений железа, а также от природы исходного углеродного сырья и метода его обработки. До определенных соотношений включение железа способствует образованию новых функциональных групп, а избыток железа приводит к блокировке уже существующих пор и, соответственно, к недоступности поверхностных функциональных групп, что затрудняет адсорбцию ионов тяжелых металлов и красителей на МУС.

МУС представляют большой интерес для исследований по очистке воды благодаря их магнитным свойствам, которые позволяют эффективно отделить сорбент от отработанной водной фазы путем приложения внешнего магнитного поля. Для немагнитных адсорбентов разделение обычно достигается фильтрацией или центрифу-

гированием, что увеличивает стоимость всего процесса очистки. Таким образом, МУС являются хорошей альтернативой другим сорбентам для очистки стоков. Тем не менее важно установить баланс между преимуществами магнитных свойств МУС и соответствующими последствиями введения ферромагнитных соединений на их поверхность, влияющими на их адсорбционную способность по отношению к загрязнителям. Кроме того, в литературе все еще недостаточно освещены вопросы эффективности МУС в многокомпонентных системах и в реальных сточных водах. И, хотя во многих рассмотренных в настоящем обзоре работах магнитные свойства сорбентов изучены, а также показана возможность их магнитного извлечения из водных растворов, все еще отсутствуют данные о целесообразности использования МУС в промышленных масштабах. Таким образом, техническую и экономическую применимость МУС еще предстоит оценить.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН и ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы по направлениям V.46 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117040310050-4) и V.45, проект V.45.2.8 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере науки – проект № 0706-2020-0024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2010. V. 48. I. 15. P. 1685.
- Bruggen B.V., Vandecasteele C., Gestel T.V., Doyen W., Leysen R. // Environ. Prog. 2003. V. 22. I. 1. P. 46–56.
- 3. *Madsen H.T.* // Chemistry of Advanced Environmental Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. Elsevier. 2014. P. 199–248.
- 4. *Bratby J.* Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2006. 2nd Edition, 450 p.
- Ratnayaka D.D., Brandt M.J., Johnson K.M. // Water Supply. Elsevier. 2009. P. 315–350.
- 6. *Scholz M*. Rapid filtration Wetland Systems to Control Urban Runoff. Elsevier. 2006. P. 73–79.
- 7. *Gupta V., Ali I.* Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. Elsevier. 2013. P. 29–91.
- Gupta V., Ali I. Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling. Elsevier. 2013. P. 93–116.

- 9. Karanfil T. // Int. Sci. Technol. 2006. V. 7. P. 345-373.
- 10. *Yargeau V.* Water and wastewater treatment: chemical processes, in: *F. Zeman* (Ed.), Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment, Elsevier, 2012. P. 390–405.
- Lim A.P., Aris A.Z. // Environ. Sci. Biotechnol. 2014. V. 13. P. 163.
- Lytras G., Lystras C., Argyropoulou D., Dimopoulos N., Malavetas G., Lyberatos G. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 336. P. 41–51.
- Uddin T., Rahman A., Islam A. // Appl. Water Sci. 2017. V. 7. P. 2831–2842.
- 14. *Habineza A., Zhai J., Ntakirutiman T., Qiu F.P., Li X., Wang Q. //* Desal. Water Treat. 2017. V. 78. P. 192–214.
- Tavares D.S., Lopes C.B., Coelho J.P., Sanchez M.E., Garcia A.I., Duarte A.C., Otero M., Pereira E. // Water Air Soil Poll. 2012. V. 223. P. 2311–2321.
- Yahya M.A., Al Qodah Z., Ngah C.W.Z. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 46. P. 218–235.
- Wong S., Lim Y., Ngadi N., Mat R., Hassan O., Inuwa I.M., Mohamed N.B., Hor J. // Powder Technol. 2018. V. 338. P. 878–886.
- Anastopoulos I., Bhatnagar A., Hameed B.H., Ok Y.S., Omirou M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 179–188.
- Weidemann E., Niinipuu M., Fick J., Jansson S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. P. 15793–1580.
- 20. Romantsova I.V., Burakov A.E., Neskoromnaya E.A., Tkachev A.G., Kucherova A.E., Babkin A.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 5. P. 782–785.
- Falco C., Marco-Lozar J.P., Salinas-Torres D., Morallon E., Cazorla-Amoros D., Titirici M.M., Lozano-Castello D. // Carbon. 2013. V. 62. P. 346–355.
- Inyang M.I., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A., Mosa A., Pullammanappallil P., Ok Y.S., Cao X. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. V. 46. P. 406–433.
- 23. *Li Y., Liu X., Zhang P., Wang X., Cao Y., Han L. //* Bioresour. Technol. 2018. V. 270. P. 545–553.
- 24. Yek P.N.Y., Liew R.K., Osman M.S., Lee C.L., Chuah J.H., Park Y.K., Lam S.S. // J. Environ. Manag. 2019. V. 236. P. 245–253.
- 25. Zhang T., Zhu X., Shi L., Li J., Li S., Lu J., Li Y. // Bioresour. Technol. 2017. V. 235. P. 185–192.
- Ding Z., Wan Y., Hu X., Wang S., Zimmerman A.R., Gao B. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 37. P. 261–267.
- Ouyang J., Zhou L., Liu Z., Heng J.Y.Y., Chen W. // Separation and Purification Tech. 2020. V. 253. P. 117536.
- Silos-Llamas A.K., Duran-Jimenez G., Hernandez-Montoya V., Montes-Moran M.A., Rangel-Vazquez N.A. // J. Molecular Liquids. 2020. V. 298. P. 112069.
- Yao X., Ji L., Guo J., Ge S., Lu W., Chen Y., Cai L., Wang Y., Song W. // Bioresour. Technol. 2020. V. 318. 124082.
- 30. Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhou C., Zhang S., Chen J. // Bioresour. Technol. 2014. V. 154. P. 209–214.
- Zhang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Inyang M. // Sci. Total Environ. 2012. 435–436. P. 567–572.

- Shan R., Shi Y., Gu J., Wang Y., Yuan H. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. V. 28. I. 5. P. 1375–1383.
- Benzigar M.R., Talapaneni S.N., Naidu N., Joseph S., Ramadass K., Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahilyc K., Vinu A. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2680–2721.
- Mehtaa D., Mazumdar S., Singha S.K. // J. Water Process Eng. 2015. V. 7. P. 244–265.
- Thines K.R., Abdullah E.C., Mubarak N.M., Ruthiraan M. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 67. P. 257–276.
- 36. Zhu Z.Q., Zhu Y.N., Qin H., Li Y.H., Liang Y.P., Deng H., Li H.L. // Mater. Manuf. Processes. 2015. V. 3. P. 285–291.
- Qu X.L., Alvarez P.J.J., Li Q.L. // Water Res. 2013. V. 12. P. 3931–3946.
- Srivastava N.K., Majumder C.B. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 151. P. 1–8.
- Cazetta A.L., Pezoti O., Bedin K.C., Silva T.L., Paesano Junior A., Asefa T., Almeida V.C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 1058–1068.
- Rai P., Singh K.P. // J. Environ. Manag. 2018. V. 207. P. 249–261.
- Ifthikar J., Wang J., Wang Q., Wang T., Wang, H., Khan A., Jawad A., Sun T., Jiao X., Chen Z. // Bioresour. Technol. 2017. V. 238. P. 399–406.
- Zhou Z., Liu Y., Liu S., Liu H., Zeng G., Tan X., Yang C., Ding Y., Yan Z., Cai X. // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 223–231.
- Bagheri A.R., Ghaed M., Asfaram A., Bazrafshan A.A., Jannesar R. // Ultrason. Sonochem. 2017. V. 34. P. 294–304.
- 44. Bhatia D., Datta D., Joshi A., Gupta S., Gote Y. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 436–445.
- 45. Zhang S., Wang Z., Chen H., Kai C., Jiang M., Wang Q., Zhou Z. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 1277–1285.
- 46. Gong K., Hu Q., Yao L., Li M., Sun D., Shao Q., Qiu B., Guo Z. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 7283–7291.
- Parlayici S., Pehlivan E. // Powder Technol. 2017. V. 317. P. 23–30.
- Badi M.Y., Azari A., Pasalari H., Esrafili A., Farzadkia M. // J. Mol. Liq. 2018. V. 261. P. 146–154.
- 49. Wen T., Wang J., Yu S., Chen Z., Hayat T., Wang X. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4371–4380.
- Reguyal F., Sarmah A.K. // Environ. Pollut. 2018. V. 233. P. 510–519.
- Siddiqui M.T.H., Nizamuddin S., Baloch H.A., Mubarak N.M., Al-Ali M., Mazari S.A., Bhutto A.W., Abro R., Srinivasan M., Griffin G. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7.
- Thines K.R., Abdullah E.C., Mubarak N.M., Ruthiraan M. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 67. P. 257–276.
- Yazdani F., Seddigh M. // Mater. Chem. Phys. 2016.
 V. 184. P. 318–323.
- Rocha L.S., Pereira D., Sousa E., Otero M., Esteves V.I., Calisto V. // Sci. Total Environ. 2020. V. 718. 137272.

- Bandhu A., Mukherjee S., Acharya S., Modak S., Brahma S., Das D., Chakrabarti P. // Solid State Communications. 2009. V. 149. P. 1790–1794.
- Valenzuela R., Fuentes M.C., Parra C., Baeza J., Duran N., Sharma S., Knobel M., Freer J. // J. Alloys Compd. 2009. V. 488. P. 227–231.
- Gnanaprakash G., Philip J., Jayakumar T., Raj B. // The Journal of Physical Chemistry B. 2007. V. 111. P. 7978– 7986.
- Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T., Kalyanasundaram P., Philip J., Raj B. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 103. P. 168–175.
- Vereda F., de Vicente J., Hidalgo-Alvarez R. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 3581–3589.
- Jung K.W., Choi B.H., Song K.G., Choi J.W. // Chemosphere. 2019. V. 215. P. 432–443.
- Qian F., Zhu X., Liu Y., Hao S., Ren Z.J., Gao B., Zong R., Zhang S., Chen J. // J. Mater. Chem. 2016. A 4. 18942– 18951.
- 62. Wang B., Jiang Y., Song Li, Yun F., Yang D. Yue // Bioresour. Technol. 2017. V. 233. P. 159–165.
- 63. Singh K.P., Gupta S., Singh A.K., Sinha S. // Chem. Eng. J. 2010. V. 165. P. 151–160.
- 64. *Ma J., Sun S., Chen K.* // Bioresour. Technol. 2017. V. 233. P. 110–115.
- Saucier C., Karthickeyan P., Ranjithkumar V., Lima E.C., dos Reis G.S., de Brum I.A.S. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 5918–5932.
- Ramanujan R.V., Purushotham S., Chia M.H. // Mater. Sci. Eng. 2007. V. C 27. P. 659–664.
- 67. *Choi H., Wang L., Cheon D., Lee W. //* Compos. Sci. Technol. 2013. V. 74. P. 91–98.
- Matsui Y., Yoshida T., Nakao S., Knappe D.R.U., Matsushita T. // Water Res. 2012. V. 46. P. 4741–4749.
- Ellerie J.R., Apul O.G., Karanfil T., Ladner D.A. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 261. P. 91–98.
- Lemine O.M., Ghiloufi I., Bououdina M., Khezami L., M'hamed M.O., Hassan A.T. // J. Alloys Compd. 2014. V. 588. P. 592–595.
- Shan D., Deng S., Zhao T., Wang B., Wang Y., Huang J., Wiesner M.R. // J. Hazard. Mater. 2016. V. 305. P. 156– 163.
- 72. Wang K., Sun Y., Tang J., He J., Sun H. // Chemosphere. 2020. V. 241. 125044.
- 73. *Bennici S., Gervasini A., Ragaini V. //* Ultrason. Sonochem. 2003. V. 10. P. 61–64.
- 74. Dou J.X., Yu J.L., Tahmasebi A., Yin F., Gupta S., Li X.C., Lucas J., Na C., Wall T. // Fuel Processing Technology. 2015. V. 135. P. 187–194.
- Fernandes J.P.d.S., Carvalho B.S., Luchez C.V., Politi M.J., Brandt C.A. // Ultrason. Sonochem. 2011. V. 18. P. 489–493.
- Asfaram. A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A., Bazrafshan A.A. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 145. P. 203– 212.
- Jamshidi M., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S., Bazrafshan A.A. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 32. P. 119– 131.

- Dashamiri S., Ghaedi M., Dashtian K., Rahimi M.R., Goudarzi A., Jannesar R. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 31. P. 546–557.
- 79. Dil E.A., Ghaedi M., Asfaram A., Goudarzi A. // New J. Chem. 2015. V. 39 (4727). P. 815–818.
- Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 72300–72320.
- Li K., Kobayashi T. // Ultrason. Sonochem. 2016. V. 28. P. 39–46.
- Cheng S., Zhang L., Xia H., Peng J., Shu J., Li C. // RSC Advances. 2016. V.6 (82). P. 78936–78946.
- Reguyal F., Sarmah A.K., Gao W. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 321. P. 868–878.
- 84. Burstein G.T. // Corros. Sci. 1992. V. 33. I. 7. P. 1189.
- Olowe A.A., G., J.M.R. // Corros. Sci. 1991. V. 32 (7). P. 965–984.
- Cornell R.M., Schwertmann U. // Synthesis. 2003. 2nd Ed.
- Wong K.T., Yoon Y., Snyder S.A., Jang M. // Chemosphere. 2016. V. 152. P. 71–80.
- 88. Baghdadi M., Ghaffari E., Aminzadeh B. // J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 3309–3321.
- Gu S.-Y., Hsieh C.-T., Gandomi Y.A., Yang Z.-F., Li L., Fu C.-C., Juang R.-S. // Molliq. 2018. V. 277. P. 499– 505.
- 90. Yi I.-G., Kang J.-K., Lee S.-C., Lee C.-G., Kim S.-B. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 45–52.
- Rahmani-Sani A., Singh P., Raizada P., Claudio Lima E., Anastopoulos I., Giannakoudakis D.A., Sivamani S., Dontsova T.A., Hosseini-Bandegharaei A. // Bioresour. Technol. 2019. V. 297. P. 122452.
- 92. Altintig E., Altundag Huseyin, Tuzen M., Sari A.// Chemical Engineering Research and Design. 2017. V. 122. P. 151–163.
- 93. Altintig E., Muge O., Sari A., Altundag Huseyin, Tuzen M. // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 220. P. 313–321.
- 94. *Md. Juned K. Ahmed, Ahmaruzzaman M., //* Journal of Environmental Management. 2015. V. 163. P. 163–173.
- 95. Foroutan R., Mohammadi R., Razeghi J., Ramavandi B. // Algal Research. 2019. V. 40. 101509.
- Zhu H.-Y., Fu Y.-Q., Jiang R., Jiang J.-H., Xiao L., Zeng G.-M., Zhao S.-L., Wang Y. // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 173. I. 2. P. 494–502.
- Jung K.-W., Choi B.H., Song K.G., Choi J.-W. // Chemosphere. 2019. V. 215. P. 432–443.
- 98. Zeng S., Choi Y.-K., Kan E. // Sci. Total Environ. 2021. V. 750.
- Yin Z., Xu S., Liu S., Xu S., Li J., Zhang Y. // Bioresour. Technol. 2020. V. 300. 122680.
- 100. Demarchi C.A., Michel B.S., Nedelko N., Slawska-Waniewska A., Duzewski P., Kaleta A., Minikayev R., Strachowski T., Lipinska L., Dal Magro J., Rodrigues C.A. // Powder Technol. 2019. V. 354. P. 432– 441.
- 101. Han Y., Cao X., Ouyang X., Sohi S. P., Chen J. // Chemosphere. 2016. V. 145. P. 336–341.
- 102. Khan Z.H., Gao M., Qiu W., Islam M.S., Song Z. // Chemosphere. 2019. 125701.

- 103. Ranjithkumar V., Sangeetha S., Vairam S. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 273. P. 127–135.
- 104. Do M.H., Phan N.H., Nguyen T.D., Pham T.T.S., Nguyen V.K., Vu T.T.T., Nguyen T.K.P. // Chemosphere. 2011. V. 85 (8). P. 1269–1276.
- 105. Feiqiang G., Xiaolei L., Xiaochen J., Xingmin Z., Chenglong G., Zhonghao R. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. V. 555. P. 43–54.
- 106. Ianos R., Pacurariu C., Muntean S.G., Muntean E., Nistor M.A., Niznansky D. // J. Alloys Compd. 2018. V. 741. P. 1235–1246.
- 107. Li Y., Zimmerman A.R., He F., Chen J., Han L., Chen H., Hu X., Gao B. // Sci. Total Environ. 2020. V. 722. 137972.
- 108. Jiang Y., Xie Q., Zhang Y., Geng C., Yu B., Chi J. // International J. of Mining Sci. and Technol. 2019. V. 29. I. 3. P. 513–519.
- 109. Xu Z., Zhou Y., Sun Z., Zhang D., Huang Y., Gu S., Chen W. // Chemosphere. 2020. V. 241. 125120.
- Kakavandi B., Esrafili A., Mohseni-Bandpi A., Jafari A.J., Kalantary R.R. // Water Sci. Technol. 2014. V. 69. P. 147–155.
- 111. Lompe K.M., Vo Duy S., Peldszus S., Sauve S., Barbeau B. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 349–355.
- 112. Chen B., Chen Z., Lv S. // Bioresour. Technol. 2011. 102 (2). P. 716–723.
- 113. Zhuqing Feng, Huilun Chen, Haiqing Li, Rongfang Yuan, Fei Wang, Zhongbing Chen, Beihai Zhou // Science of The Total Environment. 2020 V. 713. 136423.
- 114. Luo H., Zhang Y., Xie Y., Li Y., Qi M., Ma R., Yang S., Wang Y. // Bioresour. Technol. 2019. V. 282. P. 310– 317.
- Moaca E.-A., Mihali C.-V., Ioana-Macasoi G., RacoviceanuBabuta R., Soica C., Dehelean C.-A., Pacurariu C., Florescu S. // Molecules. 2019. V. 24. P. 2–18.
- 116. Lompe K.M., Menard D., Barbeau B. // Water Res. 2017. V. 123. P. 30–39.
- 117. Huang C., Ju Y., Zhu H., Qi Y., Yu K., Sun Y., et al. // Minerals. 2019. V. 9. 356.
- Dewage N.B., Liyanage A.S., Pittman C.U., Mohan D., Mlsna T. // Biores. Technol. 2018. V. 263. P. 258–265.
- 119. *Han X., Chen J., Li Z., Qiu H. //* Analytica Chimica Acta. 2019. V. 1078. P. 78–89.
- 120. Frohlich A.C., Foletto E.L., Dotto G.L. // J. Clean. Prod. 2019. V. 229. P. 828–837.
- 121. Ji J., Chen G., Zhao J., Wei Y. // Fuel. 2020. V. 282. 118715.
- 122. Wu Y., Yang X.-T., Fang X., Cheng X.-R., Hu A., Lin L.-F., Yu C.-P. // J. of Colloid and Interface Sci. 2020. V. 578. P. 717–725.
- 123. Danalioglu S.T., Bayazit S., KerkezKuyumcu O., Salam M.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 589–596.
- 124. Ji Y.B., Li T.H., Zhu L. // Applied Surface Science. 2007. V. 254. P. 506–512.
- 125. Moniruzzaman M., Ono T. // Bioresour. Technol. 2013. V. 127. P. 132–137.
- 126. *Kong J.J., Yue Q.Y., Huang L.H.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 221. P. 62–71.

- 127. Sandulyak A.A., Sandulyak D.A., Polismakova M.N., Sandulyak A.V., Kiselev D.O., Ershova V.A. // J. Eng. Phys. Thermophy. 2017. V. 90, V. 4. P. 845–850.
- 128. Sandulyak A.A., Polismakova M.N., Kiselev D.O., Sandulyak D.A., Sandulyak A.V. // Fine chemical technologies. 2017. V. 12. I. 3. P. 58–64.
- 129. Pi S., Li A., Wei W., Feng L., Zhang G., Chen T., Ma F. // Bioresour. Technol. 2017. V. 245. P. 471–476.
- 130. Sandulyak A.V., Polismakova M.N., Sandulyak A.A., Snedkov A.B., Ershova V.A., Sandulyak D.A., Pamme N. // Glass and Ceramics. 2020. V. 77. I. 7–8. P. 67–72.
- 131. Maldonado-Torres S., Gurung R., Rijal H., Chan A., Acharya S., Rogelj S., Piyasena M., Rubasinghege G. // Environ. Health Insights. 2018. 12. 117863021879583.
- 132. Zenker A., Cicero M.R., Prestinaci F., Bottoni P., Carere M. // J. Environ. Manag. 2014. V. 133. P. 378– 387.
- 133. Ebele A.J., Abou-Elwafa Abdallah M., Harrad S. // Emerg. Contam. 2017. V. 3. P. 1–16.
- 134. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-garcia M., Prados-joya G., Ocampo-Perez R. // Chemosphere. 2013. V. 93. P. 1268–1287.
- 135. Yang Y., Ok S.Y., Kim K., Kwon E.E., Fai Y. // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. P. 303–320.
- 136. Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. // DES. 2009. V. 239. P. 229–246.
- 137. Quesada H.B., Takaoka A., Baptista A., Cusioli L.F., Seibert D., Bezerra C.D.O. // Chemosphere. 2019. V. 222. P. 766–780.
- 138. Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S., Pittman C.U. // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 191–202.
- 139. Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X. // Chem. Eng. J. 2011. V. 170. P. 395–410.
- 140. Chowdhury S., Balasubramanian R. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 2014. P. 35–56.
- 141. Wei J., Liu Y., Li J., Zhu Y., Yu H., Peng Y. // Chemosphere. 2019. V. 236. 124254.
- 142. Gu W., Huang X., Tian Y., Cao M., Zhou L., Zhou Y., Lu J., Lei J., Zhou Y., Wang L., Liu Y., Zhang J. // Applied Surface Science. 2021. V. 538. 147813.
- 143. Xie A., Cui J., Chen Y., Lang J., Li C., Yan Y., Dai J. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 76–87.
- 144. *Reguyal F., Sarmah A.K.* // Sci. Total Environ. 2018. 628–629. 722–730.
- 145. Choi K.J., Kim S.G., Kim S.H. // Environ. Technol. 2008. V. 29. P. 333–342.
- 146. *Li X., Hai F.I., Nghiem L.D.* // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 5319–5324.
- 147. Oliveira L.C., Rios R.V., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2177–2183.
- 148. Mohan D., Kumar S., Srivastava A. // Ecol. Eng. 2014. V. 73. P. 798–808.
- 149. *Li A., Pi S., Wei W., Chen T., Yang J., Ma F.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23 (24). P. 25084–25092.
- 150. Fu K., Yue Q., Gao B., Wang Y., Li Q. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2017. V. 529. P. 842–849.
- 151. Zhang X., Li Y., Li G., Hu C. // RSC Adv. 2015. V. 5 (7). P. 4984–4992.
- 152. Wu M., Pan B., Zhang D., Xiao D., Li H., Wang C., Ning P. // Chemosphere. 2013. V. 90 (2). P. 782–788.

- 153. Rattanachueskul N., Saning A., Kaowphong S., ChumhaNawapongChuenchom L. // Bioresour. Technol. 2017. V. 226. P. 164–172.
- 154. Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhou C., Zhang S., Chen J. // Bioresour. Technol. 2014. V. 154. P. 209–214.
- 155. Khanday W., Hameed B. // Fuel. 2018. V. 215. 499.
- 156. Acosta R., Fierro V., YusoA.M.d., Nabarlatz D., Celzard A. // Chemosphere. 2016. V. 149. 168.
- 157. Gholamiyan S., Hamzehloo M., Farrokhnia A. // Sustain. Chem. Pharm. 2020. V. 17. 100309.
- Caserta F, Brown M., McAuley W. // Eur. J. Pharmaceut. Sci. 2019. V. 132. 55.
- 159. Hamzehloo M., Karimi J., Aghapoor K., Sayahi H., Darabi H.R. // J. Porous Mater. 2018. V. 25. 1275.
- 160. Ou H., Chen Q., Pan J., Zhang Y., Huang Y., Qi X. // J. Hazard Mater. 2015. V. 289. 28.
- 161. Vedenyapina M.D., Kurmysheva A.Y., Rakishev A.K., Kryazhev Yu. G. // Solid Fuel Chem. 2019. V. 53. P. 382–394.
- 162. Zhou J., Ma F., Guo H. // Chem. Engineering J. 2020. V. 384. 123290.
- 163. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 209. P. 172–184.
- 164. Brillas E., Martínez Huitle C.A. // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 166–167. P. 603–643.
- 165. Leon O., Munoz-Bonilla A., Soto D., Perez D., Rangel M., Colina M., Fernandez-García M. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 194. P. 375–383.
- 166. Xiao W., Garba Z.N., Sun S., Lawan I., Wang L., Lin M., Yuan Z. // J. Clean. Prod. 2020. V. 253.
- 167. Sen T.K., Afroze S., Ang H.M. // Water Air Soil Pollut. 2011. V. 218. P. 499–515.
- 168. Saleh T.A., Al-Absi A.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 248. P. 577–585.
- 169. Tuzen M., Sari A., Saleh T.A. // J. Environ. Manage. 2018. V. 206. P. 170–177.
- 170. Kang D., Yu X., Ge M., Xiao F., Xu H. // J. Environ.Sci. (China). 2017. V. 54. P. 1–12.
- 171. Tan P., Jiang Y., Sun L.B., Liu X.Q., Albahily K., Ravon U., Vinu A. // J. Mater. Chem. 2018. V. A 6. P. 23978–24012.
- 172. Juang R.-S., Yei Y.-C., Liao C.-S., Lin K.-S., Lu H.-C., Wang S.-F., Sun A.-C. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2018. V. 90. P. 51–60.
- 173. Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. // Carbon. 2002. V. 40. I. 12. P. 2177–2183.
- 174. *Ma F., Zhou J.H., Guo H.J., Yang L.* // J Harbin Inst Technol. 2016. V. 48. P. 50–60.
- 175. Wong K.T., Eu N.C., Ibrahim S., Kim H., Yoon Y., Jang M. // J. Cleaner Production. 2016. V. 115. P. 337– 342.
- 176. Liu X., Tian J., Li Y., Sun N., Mi S., Xie Y., Chen Z. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 373. P. 397–407.
- 177. Xiao W., Jiang X., Liu X.// Journal of Cleaner Production. 2020. In press.
- 178. Garba Z.N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. // J. Environ. Manag. 2019. V. 241. P. 59–75.
- 179. Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 42. P. 583–590.
- 180. Babic B.M., Milonjic S.K., Polovina M.J., Kaludierovi B.V. // Carbon N. Y. 1999. V. 37. P. 477–481.
- 181. Tran H.N., Wang Y.F., You S.J., Chao H.P. // Process Saf. Environ. Protect. 2017. V. 107. P. 168–180.
- 182. *Kim J.R., Santiano B., Kim H., Kan E. //* Am. J. Anal. Chem. 2013. V. 4. P. 115–122.
- 183. Istratie R., Stoia M., Pacurariu C., Locovei C. // Arabian Journal of Chemistry. 2019. V. 12. I. 8. P. 3704– 3722.
- 184. Asuha S., Gao Y.W., Deligeer W., Yu M., Suyala B., Zhao S. // J. Porous Mater. 2011. V. 18. P. 581–587.
- 185. Belhachemi M., Addoun F. // Appl. Water Sci. 2011. V. 1. P. 111–117.
- 186. Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 192. P. 246–254.
- 187. Bayat M., Javanbakht V., Esmaili J. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 116. P. 607–619.
- 188. Rahimi K., Mirzaei R., Akbari A., Mirghaffari N. // J. Clean. Prod. 2018. V. 178. P. 373–383.
- 189. Liu S., Ge H., Wang C., Zou Y., Liu J. // Sci.Total Environ. 2018. V. 628. P. 959–968.
- 190. *Gao X., Zhang Y., Dai Y., Fu F., Li W.* // J. Solid State Chem. V. 239. P. 265–273.
- 191. Eltaweil A.S., Mohamed H.Ali, El-MonaemE.M.Abd., El-Subruiti G.M. // Advanced Powder Technol. 2020. V. 31. I. 3. P. 1253–1263.
- 192. *Muhammad S., Shah M.T., Khan S. //* Microchem. J. 2011. V. 98. P. 334–343.
- 193. *Luo X., Lei X., Cai N., Xie X., Xue Y., Yu F.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. P. 3960–3969.
- 194. Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasser M., AtiehKhraisheh M.A. // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 157. P. 141–161.
- 195. Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. V. 286. I. 1. P. 43.
- 196. He Z.-Y., Nie H.-L., Branford-White C., Zhu L.-M., Zhou Y.-T., Zheng Y. // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. I. 17. P. 7954.
- 197. Li Y., Du Q., Wang X., Zhang P., Wang D., Wang Z., Xia Y. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 183. I. 1–3. P. 583.
- 198. Foroushani F.T., Tavanai H., Hosseini F.A. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 230. p. 39.
- 199. *Li Y., Zhang X., Zhang P., Liu X., Han L. //* Journal of Cleaner Production. 2020. V. 262. 121350.
- 200. Hoseini S.J., Nasrabadi H., Azizi M., Beni A.S., Khalifeh R. // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 1683–1691.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

- 201. Zhao Y., Zhang R., Liu H., Li M., Chen T., Chen D., Zou X., Frost R.L. // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. 122011.
- 202. Rajput S., Pittman Jr. C.U., Mohan D. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 334–346.
- 203. Chen R., Chai L., Li Q., Shi Y., Wang Y., Mohammad A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. P. 7175–7185.
- 204. *Duan S., Ma W., Pan Y., Meng F., Yu S., Wu L.* // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. V. 80. P. 835–841.
- 205. *Cai W., Li Z., Wei J., Liu Y. //* Chemical Engineering Research and Design. 2018. V. 140. P. 23–32.
- 206. Fu R. et al. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. V. 62. P. 247–258.
- 207. Weng C.H. // J Colloid Interf Sci. 2004. V. 272. P. 262– 70.
- 208. Li Y., Zhu S.M., Liu Q.L., Chen Z.X., Gu J.J., Zhu C.L., Lu T., Zhang D., Ma J. // Water Res. 2013. V. 47. P. 4188–4197.
- 209. Zhao J., Li Z.Y., Wang J.F., Li Q.X., Wang X.G. // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. P. 15124–15132.
- 210. Gao G., Nie L.J., Yang S.J., Jin P.K., Chen R.Z., Ding D.H., Wang X.C.C., Wang W.W., Wu K., Zhang Q.H. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 457. P. 1208–1217.
- Wang G., Gao G., Yang S., Wang Z., Jin P., Wei J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 310. 110623.
- 212. Tan P., Wen J., Hu Y., Tan X. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 79641–79650.
- 213. Dichiara A.B., Webber M.R., Gorman W.R., Rogers R.E. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 7. P. 15674– 15680.
- 214. Handley-Sidhu S., Mullan T.K., Grail Q., Albadarneh M., Ohnuki T., Macaskie L.E. // Sci. Reports. 2016. V. 6. P. 23361.
- 215. Barczak M., Michalak-Zwierz K., Gdula K., Tyszczuk-Rotko K., Dobrowolski R., Dąbrowski A. // Micro. Meso. Mater. 2015. V. 211. P. 162–173.
- 216. Guo W., Meng X., Liu Y., Ni L., Hu Z., Chen R., Meng M., Wang Y., Han J., Luo M. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 340–349.
- 217. Hamad H., Ezzeddine Z., Lakis F., Rammal H., Srour M., Hijazi A. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 178. P. 57–64.
- 218. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А., Кряжев Ю.Г. // ХТТ. 2021. № 2 [Solid Fuel Chemistry. 2021. V. 2] в печати
- Faulconer E.K., Hoogesteijn von Reitzenstein N.V., Mazyck D.W. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 199–200. P. 9– 14.
- 220. Chen C., Hu J., Shao D., Li J., Wang X. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. I. 2–3. P. 923–928.

УДК 620.953

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ БИОУГЛЯ ИЗ ТОРФА И ОПИЛА НА ЕГО СОСТАВ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2021 г. К. О. Крысанова^{1,*}, А. Ю. Крылова^{1,**}, Я. Д. Пудова^{2,***}, М. В. Куликова^{1,****}

¹ ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

² ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

*e-mail: k_krysanova@ips.ac.ru **e -mail: aykrylova@yandex.ru ***e-mail: pudova.y.d@mail.ru ****e-mail: m_kulikova@ips.ac.ru Поступила в редакцию 17.02.2021 г. После доработки 19.04.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизациии торрефакции на свойства биоугля, полученного из опила и торфа. Установлено, что для обоих процессов с повышением температуры снижается выход биоугля, возрастают степень деоксигенации, количество углерода в биоугле и его теплотворные способности. В процессе термической обработки биомассы обоими способами полностью разрушаются гемицеллюлозы и частично целлюлоза, вследствие чего в биоугле преобладает лигнин. При этом гидротермальная карбонизация оказывает большее воздействие на сырье, о чем свидетельствует большая степень разрушения целлюлозы в сырье, а также более высокие теплотворные способности получаемого биоугля.

Ключевые слова: *биоуголь*, *опил*, *торф*, *гидротермальная карбонизация*, *торрефакция* **DOI**: 10.31857/S0023117721050030

введение

Начало XXI века ознаменовалось бурным развитием технологий переработки вторичной биомассы – различных органических отходов, прежде всего отходов сельского хозяйства (соломы, рисовой и подсолнечной шелухи, багассы и т.д.), а также деревообрабатывающей промышленности (опил) и торфа. Этот всплеск объясняется необходимостью утилизации постоянно возрастающих многотонных отходов и жесткими требованиями к снижению выбросов оксидов углерода. Для переработки биомассы широко используются термические методы (сжигание, газификация, пиролиз и т.п.). Хорошо известно, что топливо, полученное из биомассы, в отличие от ископаемого, не нарушает общий баланс углекислого газа в атмосфере, что в будущем позволит сдерживать интенсивный рост концентрации СО₂.

Перспективными методами переработки биомассы являются торрефакция и гидротермальная карбонизация (ГТК), использующиеся как способы облагораживания биомассы с целью улучшения условий ее хранения и транспортировки, а также теплотехнических характеристик. Особенностью этих процессов являются мягкие условия, что позволяет благоприятно влияет на общую экономику термической обработки.

Торрефакция — низкотемпературный пиролиз, протекающий при температурах от 200 до 300°С, используется в основном для обуглероживания растительного сырья (в частности, топливных пеллет) [1]. Как и все виды пиролиза, процесс протекает в анаэробных условиях при давлении чуть выше атмосферного. Однако для реализации процесса требуется предварительная сушка сырья до 10–15%-ной влажности, что является затруднительным с экономической точки зрения, учитывая высокую изначальную влажность биомассы, которая может достигать 80 и даже 90%.

Гидротермальная карбонизация — современный способ облагораживания различных видов биомассы, направленный на достижение теплотехнических показателей, сравнимых с характеристиками бурых углей [2]. Процесс протекает при температурах от 180 до 280°С в присутствии воды и без доступа воздуха [3]. Основным преимуществом гидротермальной карбонизации в отличие от торрефакции является возможность перерабатывать биомассу, имеющую высокую

Сырье	Зольность %	Эл	ементн	ый сост	гав, мас	. %	Теплота сгора	Теплота сгорания, МДж/кг		
Сырыс	50,1BH0C1B, 70	С	Н	N	S	0	низшая	высшая		
Торф	25.5	27.28	3.31	1.57	0.25	42.09	8.09	8.84		
Опилки	0.54	48.78	5.85	0.11	0.25	44.47	17.74	19.06		

Таблица 1. Теплотехнические характеристики исследуемого сырья

влажность, в том числе осадки сточных вод и отходы животноводства [4].

Биоуголь, полученный как торрефакцией, так и гидротермальной карбонизацией, отличается высокими теплотехническими показателями и гидрофобностью. Последнее положительно влияет на условия хранения и транспортировку получаемого топлива, что делает его пригодным для длительных перевозок и экспорта.

В настоящей работе представлены результаты исследования по влиянию температуры на состав и свойства биоугля, полученного торрефакцией и гидротермальной карбонизацией древесных опилок и низинного торфа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения биоугля были использованы низинный торф и опилки деревьев лиственных пород, предварительно высушенные в сушильном шкафу при 105°С до влаж-



Рис. 1. Схема лабораторной установки для осуществления процесса гидротермальной карбонизации опила: *1* – реактор, *2* – муфельная печь, *3* – датчик давления, *4* – термопара, *5* – считывающее устройство, *6* – ЛАТР, *7* – вентиль.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

ности 5 \pm 0.5%. В табл. 1 представлены теплотехнические характеристики сырья.

Принципиальная схема лабораторной установки для изучения гидротермальной карбонизации представлена на рис. 1.

Перед началом эксперимента 30 г сырья смешивали с водой в пропорции 1:5 (по объему) и загружали в реактор, который продували азотом для создания инертной среды. Реактор нагревали до заданной температуры (190–230°С), выдерживали в изотермическом режиме 4 ч и охлаждали. Полученный твердый остаток (биоуголь-карбонизат) отфильтровывали и высушивали до постоянной массы.

Принципиальная схема лабораторной установки для исследования процесса торрефакции представлена на рис. 2.

В чашу реактора помещали сырье массой 9 г. Реактор продували азотом для создания инертной среды, нагревали до заданной температуры со скоростью 10 град./мин, выдерживали в изотермическом режиме 1 ч и охлаждали. Полученный биоуголь (торрефикат) взвешивался и собирался для дальнейших исследований.

Зольность веществ определяли по ГОСТ 11022-95.

Элементный анализ проводили на приборе *Vario MICRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах.



Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования процесса торрефакции: *1* – трубчатая печь, *2* – электронный регулятор, *3* – цилиндрический реактор, *4* – чаша с материалом, *5* – термометр.

Кислород (О, мас. %) определяли из материального баланса:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A),$$
(1)

где C, H, N, S, A – содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое вещество.

Теплотворные способности материалов (высшая и низшая) были рассчитаны по уравнению Менделеева на основе элементного состава:

$$BTC = 0.339[C] + 1.256[H] + 0.109[S] - 0.109[O], (2)$$
$$HTC = 0.339[C] + 1.256[H] + (3)$$

$$+ 0.109[S] - 0.109[O] - 0.0252[9H + W],$$

где ВТС, НТС – соответственно, высшая и низшая теплотворные способности, кДж/кг.

Для определения структурных компонентов в исходной биомассе и биоуглях применяли следующие методы количественного анализа:

• экстракцию этиловым спиртом (для экстрактивных);

 метод Комаровского – кислотный гидролиз 72%-й серной кислотой (для определения лигнина);

• метод Кюршнера—Хоффера — обработка смесью концентрированной азотной кислоты и этилового спирта в объемном отношении 1 : 4 (для определения целлюлозы);

• метод последовательного гидролиза салициловой и соляной кислотами (для определения гемицеллюлоз).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования были выбраны два типа сырья, распространенного на территории РФ – опилки деревьев лиственных пород и низинный торф. Выбор был обусловлен различным содержанием структурных компонентов в материалах. В составе торфа преобладал лигнин (61%) и практически отсутствовали гемицеллюлозы (0.85%), доля целлюлозы составляла 34.46%, а экстрактивных веществ – 3.4%. Опилки имели более равномерный структурный состав с некоторым преобладанием целлюлозы: 21.81% гемицеллюлоз, 26.83% лигнина, 48.83% целлюлозы, 2.65% экстрактивных веществ. Поскольку условия осуществления гидротермальной карбонизации и торрефакции несколько отличаются, температуру для проведения реакций выбирали из разных температурных интервалов. Однако одна температура (230°С) была все же одинаковой, что позволяет более детально сравнить результаты обеих термообработок.

В табл. 2 данные по влиянию температуры на выход получаемых биоуглей. При использовании обоих способов термообработки наблюдали за-

метное снижение выхода биоугля при повышении температуры внутри каждого температурного интервала. При повышении температуры с 190 до 230°С выход биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией ("карбонизата") из опилок, снижался с 70 до 58% (на 17%), для торфа на 20%. Выход биоугля, полученного торрефакцией ("торрефиката") из опилок, при повышении температуры с 230 до 290°С уменьшался на 20%, для торфа всего на 14%. При выбранных условиях термообработки выход карбонизата был заметно ниже выхода торрефиката. Максимальный выход карбонизата был зафиксирован для торфа (86%), а торрефиката – для опилок (93%). При одинаковой температуре (230°С) выход карбонизата из опилок составлял всего 58%, а из торфа 68%, в то время как выход торрефиката из обоих видов сырья в этих условиях превышал 90%. Ранее авторами были получены похожие зависимости для торфа при его обработке как методом торрефикации [5], так и гидротермальной карбонизацией [6]. Уменьшение выходов биоуглей определяется протекающими химическими реакциями в процессах. При торрефакции основными реакциями, влияющими на выходы биоугля, являются дегидратация и декарбоксилирование (элиминирование молекулы диоксида углерода из карбоксильной группы или карбоксилатной группы органических соединений) [7]. Обе реакции влияют не только на выходы биоугля, но и являются основными механизмами деоксигенации сырья. При гидротермальной карбонизации на потерю массы оказывают влияние гораздо больше процессов: термическая деструкция, дегидратация, декарбоксилирование и особенно гидролиз, который заметно усиливается при повышении температуры [8].

Низкотемпературная термообработка биомассы оказывает заметное влияние на состав полученного материала. Элементный состав биоуглей, полученных при разных температурах в процессах ГТК и торрефакции, представлен в табл. 3.

Гидротермальная обработка опилок при относительно низкой температуре (190°С) привела к увеличению доли углерода в материале до 57%, а повышение температуры до 230°С позволило увеличить ее до 70% (табл. 3). В то же время наблюдалось снижение содержания кислорода в карбонизате почти на 49% в сравнении с исходным сырьем. Обработка торфа гидротермальной карбонизацией при температуре 230°С позволила увеличить количество углерода в биоугле вдвое (с 27 до 56%). Воздействие температуры на торф не оказало значительного влияния на количество углерода в материале: его доля повысилась всего на 5% при повышении температуры с 190 до 230°С. Однако при этом наблюдали весьма заметное уменьшение содержании кислорода: при 190°С почти вдвое, а при 230°С уже в 4 раза.

Сырье	Обработка	<i>T</i> , °C	Выход, мас. %
Торф	ГТК	190	85.87
		210	77.27
		230	68.08
	Торрефакция	230	91.38
		260	85.05
		290	78.18
Опилки	ГТК	190	70.31
		210	66.31
		230	57.85
	Торрефакция	230	92.8
		260	76.34
		290	74.31

Таблица 2. Влияние температуры ГТК и торрефакции на выход биоугля

После торрефакции опилок наибольшим количеством углерода (59%) обладал образец, полученный при 290°С (табл. 3). Количество кислорода в торрефикатах заметно снижалось с повышением температуры: наименьшим значением (24%) обладал образец, полученный при 290°С. Для торфа также наблюдали значительное увеличение углерода в биоугле: оно достигало 54% при 290°С, что вдвое больше, чем у исходного сырья. В этом случае деоксигенация происходила более активно: уже при 230°С содержание кислорода в торрефикате уменьшилось на 60%.

Сравнение двух низкотемпературных способов обработки биомассы позволяет сделать заключение, что карбонизаты содержат больше углерода, а в случае их получения из опилок и значительно меньше кислорода. Однако деоксигенация торфа протекает более интенсивно при торрефакции.

При гидротермальной карбонизации, в отличие от процесса торрефакции, в биоуглях наблюдается снижение зольности, особенно при обработке сырья при низких температурах (табл. 3). Это обусловлено вымыванием минеральных компонентов, попавших в биомассу вместе с грязью в процессе ее сбора. Кроме того, происходит выделение в реакционную воду минеральных компонентов, содержащихся в гемицеллюлозах, при термической деградации последних. (Известно [9], что гемицеллюлозы содержат в своем составе наибольшее количество минеральных компонентов.) Наименьшую зольность (почти в двое меньшую, чем у исходного сырья) демонстрировали карбонизаты, полученные при 190°С. Возрастание зольности при более высоких температурах может быть объяснено большей потерей органической массы и более глубоким разрушением целлюлозы, в матрице которой также могут находиться минеральные компоненты.

В случае торрефакции увеличение зольности биоуглей (табл. 3) также обуславливается деградацией структурных компонентов биомассы, что приводит к потере части органической массы и увеличению концентрации минеральных составляющих в материале.

Хорошо известно, что при термическом воздействии на биомассу происходит разрушение ее структурных компонентов, глубина которого зависит от температуры.

Основными структурными компонентами растительной биомассы являются гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин [10]. Целлюлоза (гомопо-

Таблица 3. Элементный состав биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой биомассы при разных температурах

Cupie	Οδραδοτκα	T°C		Эле	ментный	анализ,	мас. %	
Сырыс	Oopaoorka	<i>I</i> , C	С	Н	Ν	S	0	А
Торф	ГТК	190	53.96	4.85	2.56	0.29	23.7	14.64
		210	55.93	5.03	2.72	0.33	19.19	16.8
		230	56.42	3.36	1.23	0.38	11.69	26.92
	Торрефакция	230	49.46	4.63	3.05	0.59	15.42	26.24
		260	51.12	4.44	3.05	0.39	12.04	26.04
		290	53.95	4.02	3.16	0.38	11.09	26.49
Опилки	ГТК	190	57.36	5.67	0.09	0.23	36.38	0.27
		210	65.09	5.22	0.1	0.22	28.84	0.53
		230	69.73	5.54	0.12	0.24	23.05	1.32
	Торрефакция	230	54.26	6.72	0.15	0.04	38.24	0.58
		260	58.36	6.37	0.22	0.04	34.31	0.71
		290	59.25	6.46	0.12	0.03	33.41	0.83

				Компоне	нт, мас. %	
Сырье	Обработка	<i>T</i> , °C	гемицеллюлоза	целлюлоза	лигнин	экстрактивные вещества
Торф	ГТК	190	0	23.90	68.76	5.80
		210	0	17.81	75.00	6.62
		230	0	13.97	76.77	10.81
	Торрефакция	230	0	22.67	74.54	4.16
		260	0	19.77	76.28	4.68
		290	0	14.05	81.93	5.54
Опилки	ГТК	190	0	47.95	46.82	6.35
		210	0	36.54	55.33	7.25
		230	0	20.99	71.37	9.08
	Торрефакция	230	0	36.01	60.95	3.43
		260	0	31.42	63.65	4.73
		290	0	27.80	65.68	7.66

Таблица 4. Содержание структурных компонентов и экстрактивные вещества биомассы в биоуглях, полученных низкотемпературной обработкой

лисахарид глюкозы) описывается общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, она построена из мономерных звеньев — остатков β -глюкопиранозы. Целлюлоза сформирована в линейные цепочки, содержащие до 15000 молекул глюкозы. Она нерастворима в воде, относительно устойчива к ферментативному разложению и ответственна за волокнистую природу биомассы.

Гемицеллюлозы — нецеллюлозные полисахариды, макромолекулы которых построены из остатков различных моносахаридов (пентоз и гексоз), которые условно их подразделяют на пентозаны ($C_5H_8O_4$)_n и гексозаны ($C_6H_{10}O_5$)_n. Основными гексозанами являются маннаны (глюкоманнан, галактоглюкоманнан). Гемицеллюлозы проявляют более низкую химическую и термическую стабильность, чем целлюлоза. Они содержат боковые цепи, которые делают их частично растворимыми в воде, и имеют важное значение для поглощения растением влаги.

Ароматическая часть биомассы (лигнин) – смесь полимеров родственного строения ароматической (фенольной) природы. Макромолекулы лигнина построены из мономерных звеньев ("фенилпропановых структурных единиц"). Лигнин образует сложную взаимосвязанную структуру – трехмерные сети ароматических компонентов и отвечает за жесткость материала. Он является самым термостабильным среди структурных компонентов биомассы. Лигнин имеет наибольшую теплотворную способность среди полимеров биомассы, поскольку обладает самым высоким содержанием углерода. В отличие от целлюлозы лигнин не может быть деполимеризован на исходные мономеры. Экстрактивные вещества представляют собой алифатические и ароматические углеводороды, кислоты, терпены, фенолы, смоляные и жирные кислоты, эфирные масла, смолы, жиры, стерины [11]. Состав экстрактивных веществ зависит от природы сырья.

В табл. 4 представлены данные по влиянию температуры на структурные компоненты биомассы.

Следует отметить, что в процессе обоих типов термообработки биомассы гемицеллюлозы полностью разрушаются (табл. 4). Также частичному разрушению подвергается целлюлоза, степень деградации которой напрямую зависит от температурного воздействия на биомассу. Экстрактивные вещества и лигнин, напротив, имеют тенденцию к накоплению в биоуглях.

Протекания гидролиза, ключевой реакции гидротермальной карбонизации, проясняют большую деградацию целлюлозы в этом процессе ввиду разрушения межкомпонентных связей, удерживающих ее в сырье. В условиях ГТК вода приобретает необычные свойства [12]: повышение температуры приводит к снижению ее диэлектрической постоянной и к существенному увеличению константы диссоциации. Как следствие, в реакционной среде значительно повышается концентрация ионов гидроксония - катализатора гидролиза. Под воздействием воды разрываются связи (в основном бета-(1-4)-гликозидные) простых и сложных эфиров гемицеллюлоз и целлюлозы. В результате образуется большое число продуктов, в том числе растворимые олигомеры, что объясняет большее образование экстрактивных веществ в сравнении с торрефакцией, при которой гидролиз не протекает. Кроме того, ди-

Clipte	Οδραδοτκα	T °C	Теплотворная спо	собность, МДж/кг
Сырыс	Oopaoorka	<i>I</i> , C	высшая	низшая
Торф	ГТК	190	21.83	20.73
		210	23.22	22.08
		230	22.11	21.35
	Торрефакция	230	20.96	19.91
		260	21.64	20.63
		290	22.17	21.26
Опилки	ГТК	190	22.62	17.74
		210	25.50	21.34
		230	28.11	24.32
	Торрефакция	230	22.67	21.15
		260	24.04	22.60
		290	24.56	23.10

Таблица 5. Теплотворные способности биоуглей, полученных низкотемпературной обработкой биомассы

электрическая проницаемость воды уменьшается при температурах проведения реакции гидротермальной карбонизации так, что она действует, скорее, как неполярный растворитель.

Лигнин, как наиболее термостабильное вещество, подвергается меньшей деструкции. Как уже было сказано выше, при увеличении температур протекания реакций процентное соотношение лигнина в полученном материале возрастает, что свидетельствует о малой деструкции лигнина и разрушении целлюлозы и гемицеллюлоз. Процентное возрастание лигнина в биоуглях определяет повышение топливных характеристик полученных материалов. Биоугли, полученные торрефакцией, обладали меньшим количеством лигнина, что объясняется более высокими температурами проведения реакции, поскольку небольшая часть лигнина реагирует при температуре 260°С с высвобожлением фенола и фенольных производных, что также приводит к увеличению экстрактивных веществ в биоуглях, полученных торрефакцией при 290°С.

В табл. 5 приведены величины теплотворных способностей биоуглей, полученных низкотемпературной термообработкой биомассы.

Как и следовало ожидать, усиление температурного воздействие на сырье приводило к увеличению доли углерода в связи с деоксигенацией материала, что положительно влияло на высшую (BTC) и низшую (HTC) теплотворные способности полученных биоуглей (табл. 5). При повышении температуры гидротермальной карбонизации опилок с 190 до 230°С теплотворные способности заметно возрастали: на 24% BTC и на 27% HTC. Самые высокие значения этих показателей (HTC = 28 МДж/кг, BTC = 24 МДж/кг) наблюдали для карбонизата, полученного из опилок при 230°С. Однако теплотворные способности карбонизата, полученного из торфа при 230°С, имели довольно низкие значения (HTC = = 22 MДж/кг, BTC = 21 MДж/кг), что, вероятно, объясняется значительным возрастанием зольности в этом биоугле.

В случае торрефакции опилок повышение температуры приводило к меньшему увеличению теплотворных способностей биоугля: значения ВТС и НТС возросли всего на 8 единиц (табл. 5). Усиление температурного воздействия на торф, как и на опилки, оказывало незначительное повышение теплотворных способностей (на 6–7%). В общем, торрефикаты отличались несколько меньшей калорийностью, чем карбонизаты, полученные из того же вида биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение биоуглей из отходов растительного происхождения и условно возобновляемых ресурсов, таких как торф, — перспективное направление в альтернативной энергетике в настоящее время. Процессы торрефакции и гидротермальной карбонизации — это подающее большие надежды термические методы переработки растительной биомассы в высококачественное энергетическое сырье, пригодное для топливных целей.

При осуществлении обоих процессов термообработки температура играет определяющую роль и непосредственно влияет на теплотехнические характеристики, состав и выход получаемых биоуглей. При использовании торрефакции биоуголь образуется с большим выходом. Однако он обладает меньшей теплотворной способностью, чем биоуголь, полученный методом гидротермальной карбонизации. В обоих случаях значительно меняется элементный состав сырья: с повышением температуры усиливаются карбонизация и деоксигенация материала. В случае использования гидротермальной карбонизации имеет место снижение зольности, что объясняется растворением части минеральных компонентов в реакционной воде.

При термическом воздействии на биомассу происходит полное разрушение наиболее нестабильных компонентов биомасс — гемицеллюлоз. Доля целлюлозы в биоугле снижается с повышением температуры термообработки, что свидетельствует о ее частичном разрушении. В случае гидротермальной карбонизации этот эффект проявляется в большей степени. Доли лигнина и экстрактивных веществ, напротив, возрастают при усилении термического воздействия. В случае лигнина это обуславливается его большей термической стабильностью по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозами.

Сравнение двух видов низкотемпературной термообработки биомассы с получением биоугля позволяет сделать вывод, что гидротермальная карбонизация оказывает более глубокое воздействие на сырье, о чем свидетельствуют не только более высокие теплотворные способности биоугля, но и большая степень разрушения целлюлозы в сырье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00862 А и в рамках госзадания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Matali S., Abdrahman N., Idris S., Yaacob N., Alias A. // Proc. Engng. 2016. V. 148. P. 671.
- 2. *Reza M.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. Ph.D. thesis. 2013.
- 3. Wilk M., Magdziarz A. // Energy. 2017. V. 140. P. 1292.
- 4. Zhai Y., Peng C., Xu B., Wang T., Li C., Zeng G., Zhu Y. // Energy. 2017. V. 127. P. 167.
- 5. Зайченко В.М., Крылова А.Ю., Крысанов О.Н., Крысанова К.О., Сычев Г.А. // ХТТ. 2018. № 2. С. 14. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 2. Р. 70. https://doi.org/10.3103/S0361521918020143]
- 6. Зайченко В.М., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Сычев Г.А. // XTT. 2018. № 6. С. 30. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. № 6. Р. 370. https://doi.org/10.3103/S0361521918020143]
- Zhai Y.// Renewable Sustainable Energy Rev. 2018. V. 90. P. 223.
- 8. Prins M., Ptasinski K., Janssen F.J.J.G. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 77. P. 35.
- 9. Sevilla M., Fuertes A.// Carbon. 2009. V. 47. P. 2281.
- Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P., Froling M., Antal M.J., Tester J.W. // Energy Environ Sci. 2008. V. 1. P. 32.
- Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л. Практические работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 414 с.
- Funke A., Ziegler F. // Biofuels, Bioproducts&Biorefining. 2010. V. 4. P. 160.

УДК 665.7.032.56

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА БИТУМОИДОВ ПРИ О-АЛКИЛИРОВАНИИ БУРОГО УГЛЯ

© 2021 г. К. М. Шпакодраев^{1,*}, С. И. Жеребцов^{1,**}, Н. В. Малышенко^{1,***}, К. С. Вотолин^{1,****}, З. Р. Исмагилов^{1,*****}

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

*e-mail: shpakodraevkm@mail.ru **e-mail: sizh@yandex.ru ***e-mail: profkemsc@yandex.ru ****e-mail: kostvot@mail.ru *****e-mail: zinfer1@mail.ru Поступила в редакцию 17.02.2021 г. После доработки 16.03.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

Исследовано влияние ультразвукового воздействия при проведении процесса О-алкилирования органической массы бурого угля Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна. Показано положительное влияние данного способа обработки на выход битумоидов. Приведены данные о групповом и компонентном составе битумоидов, экстрагированных из О-алкилированного под воздействием ультразвука бурого угля. Методом хромато-масс-спектрометрии в составе исследуемых битумоидов идентифицирован ряд биологически активных веществ, среди которых: *Octacosanoic acid, Oleic acid, Ferruginol, n-Tetracosanol-1* и др.

Ключевые слова: бурые угли, битумоиды твердых горючих ископаемых, экстракция, ультразвуковое воздействие, О-алкилирование

DOI: 10.31857/S0023117721050054

введение

В настоящее время основной способ переработки бурых углей – это сжигание для получения тепла и электроэнергии, при этом колоссальный химический потенциал, который в них сконцентрирован, безвозвратно теряется [1]. Наиболее перспективным методом, способным раскрыть этот потенциал, является экстракция, посредством которой из углей выделяют битум и гуминовые вещества (ГВ), которые применяются в сельском хозяйстве и других отраслях. Битум, или сырой горный воск, – ценнейший продукт, импортируется из-за рубежа. Горный воск и продукты его переработки [2, 3] применяются в точном литье, полирующих и смазочных композициях, косметике и других отраслях. Наряду с этим в битумах, как в восковой, так и в смоляной составляющей в существенных концентрациях обнаружены различные биологически активные вешества (БАВ) [3-5], которые могут быть выделены и найти свое применение в косметике, медицине, сельском хозяйстве, среди них: Ferruginol, *β-Sitos*terin, n-Tetracosanol-1, Betulin и др.

При этом особо актуальны исследования, направленные на изучение способов увеличения деполимеризации органической массы бурых углей в условиях экстракции. Один из наиболее перспективных методов – деструктивное О-алкилирование органической массы твердых горючих ископаемых (ТГИ) алифатическими спиртами C_4-C_5 в присутствии минеральной кислоты [5–7], который в зависимости от параметров процесса позволяет увеличить выход битумов в 2–3 раза, при этом улучшая качества получаемого горного воска.

Данная работа направлена на изучение возможности интенсификации процесса О-алкилирования посредством ультразвукового воздействия на реакционную смесь, а также его влияния на выход, групповой и компонентный состав экстракционных битумов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали образцы бурого угля марки 1Б Тюльганского месторождения Южно-Уральского бассейна (табл. 1).

Образец	W^{a}	A^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	Н/Сатомн.	$(O + N + S)^{daf}$ по разности	
e opword					Ма	ac. %		
Тюльганский бурый уголь	9.1	21.5	65.9	57.3	6.3	1.3	36.4	

Таблица 1. Характеристики исследуемого угля

Примечание. W^a – аналитическая влага; A^d – зольность на сухую пробу; V^{daf} – выход летучих; C^{daf} – содержание углерода; C, H, O, N, S – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы; H^{daf} – содержание водорода; daf – сухое беззольное состояние.

Процесс О-алкилирования под воздействием ультразвука проводился на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Навеска бурого угля 5 г помещалась в круглодонную колбу объемом 500 мл, в колбу заливалось 100 мл н-гептана (попутный растворитель), 50 мл алкилирующего спирта (*н*-бутанол) и катализатор – ортофосфорная кислота 5% (ОФК). К колбе с раствором подключался обратный холодильник, она устанавливалась в емкость, выполняющую роль водяной бани (нагретую до 93–98°), в емкость опускался палец ультразвуковой (*УЗДН-2T*) установки, включалась генерация ультразвука (22 *kHZ*) и при постоянном перемешивании реакционная смесь выдерживалась в течение 30 мин.



Рис. 1. Установка для деструктивного О-алкилирования органической массы углей под воздействием ультразвука: 1 – привод электромешалки; 2 – регулятор оборотов мешалки; 3 – обратный холодильник; 4 – круглодонная колба; 5 – мешалка; 6 – металлическая емкость для теплоносителя; 7 – нагревательный элемент; 8 – регулятор температуры; 9 – теплоноситель; 10 – палец ультразвуковой установки; 11 – ультразвуковая установка; 12 – регулятор частоты ультразвука.

Выделившиеся битумоиды отфильтровывали от угля, который в дальнейшем промывался смесью исходных растворителей и высушивался. Затем проводилась дополнительная экстракция битумоидов (5 ч) этанол-бензолом (1 : 1) по методу Грефе [5, 7].

Полученные битумоиды разделялись на восковую и смоляную составляющую с применением методики, основанной на растворении смол в ацетоне [5–9]. Затем полученный воск и смола фракционировались на омыляемую и неомыляемую составляющую по схеме, представленной на рис. 2.

Для еще более узкого фракционирования все полученные образцы дополнительно разделялись методом колоночной жидкостной хроматографии (ЖХ), которая проводилась на стеклянных колонках диаметром 10 мм, длиной 500 мм. Колонки были заполнены силикагелем с размером зерен 0.2–0.5 мм (ГОСТ 3956-76). Последовательное элюирование проводилось следующими растворителями: толуол, этилацетат, бутанол, этанол, смесь этанол-муравьиная кислота (1 : 1). Остаточная фракция извлекалась горячим бутанолом. Выход фракций контролировался по показателю преломления используемого элюента [10].

Групповой и компонентный составы исследуемых образцов буроугольных битумоидов и их фракций изучали с привлечением методов ИК (*FTIR*), ¹³С ЯМР (*CPMAS*) спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии (XMC).

Запись ИК-спектров проводилась на ИК-фурье-спектрофотометре "Инфралюм- $\Phi T \ 801$ " при разрешении 4 см⁻¹ с накоплением 16 сканов в диапазоне 4000–500 см⁻¹ в сухом КВг.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на хроматографе *Agilent 6890N* с масс-селективным детектором *Agilent 5973* при условиях: капиллярная колонка *HP-5ms*; температура испарителя – 290°С; удаление растворителя – 4 мин; деление потока – 50 : 1; скорость газа-носителя гелия – 1 мл/мин; объем пробы для анализа – 5.0 мкл; программируемое повышение температуры колонки от 50°С с выдержкой 3 мин до 280°С со скоростью 5°С мин; выдержка при 280°С – 60 мин. Содержание индивидуальных соединений регистрировалось по полному ионному току.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021



Рис. 2. Схема процесса разделения на омыляемую и неомыляемую составляющую.

Идентификация компонентного состава исследуемых образцов осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST-11 и Wiley.

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе Avance III 300 фирмы Bruker на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS). Производилось накопление 1024 сканов при комнатной температуре. Химический сдвиг отсчитывался от ТМС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения процесса О-алкилирования под воздействием ультразвука в сравнении с результатами О-алкилирования при аналогичных условиях, но без ультразвукового воздействия [7], средний выход битумоидов возрос на 15.7% (табл. 2).

Средний выход воска — на 6.1%, средний выход смол — на 9.6%. При разделении полученных фракций воска и смолы на омыляемую и неомыляемую составляющую наблюдается: у воска алкилированного под воздействием ультразвука возрастает количество неомыляемых соединений, при этом количество омыляемых соединений в смоляной фракции увеличивается (табл. 3).

ИК-спектры образцов восковой фракции (ВФУО) углеводородов и ее омыляемой (ВФУ) и неомыляемой (ВФУН) составляющей, а также смоляной фракции (СмФУ) углеводородов и ее омыляемой (СмФУО) и неомыляемой (СмФУН) составляющей, полученных при О-алкилирова-

No		Условие прог	1ecca	Воски	Смолы	Сумма %	E ^{daf} 0%
J 1-	бутанол, мл	ОФК, %	продолжительность, ч	DOCKI	CMOID	Cymmu, 70	<i>L</i> _{сред.} , /0
			О-алкилировани	e			
1				17.1	19.2	36.3	
2	50	5	0.5	17.0	19.1	36.1	36.3
3				17.3	19.2	36.5	
		О-алки	илирование под воздейств	ием ультра	звука		
4				23.3	28.2	51.5	
5	50	5	0.5	23.3	29.1	52.4	52.0
6				23.0	29.1	52.1	

Таблица 2. Выход битумоидов из О-алкилированного угля

№ п/п	Фракция	Омыляемые, мас. %	Неомыляемые, мас. %	Потери, мас. %	Всего, %
		0-	алкилирование		
1	Воск	72.5	25.4	2.1	100
2	Смола	76.8	17.3	5.9	100
		О-алкилирование	е под воздействием ультра	азвука	
3	Воск	68.6	28.5	2.9	100
4	Смола	85.9	10.2	3.9	100

Таблица 3. Выход омыляемой и неомыляемой составляющей

нии под ультразвуковым воздействием, представлены на рис. 3. Отнесение полос поглощения ИК-спектров осуществлялось на основе литературных источников [11–14]. Как видно, они имеют идентичный групповой состав с образцами восков и смол, полученных при О-алкилировании без ультразвукового воздействия [8]. На спектрах воска и смол присутствуют полосы поглощения в области 3650–3200 см⁻¹ – валентные колебания О–Н-групп спиртов и фенолов, обладающие наибольшей интенсивностью на спектрах смолы и ее составляющих. Полосы поглощения в области 3000–2800 см⁻¹ – валентные колебания СH₂- и CH₃-групп, а также в области 1475–1450 см⁻¹ – деформационные колебания CH₂-групп. В области 3000–2800 см⁻¹ наибольшая интенсивность наблюдается у неомыляемой составляющей воска и смолы. Полосы поглощения в области 1750–1710 см⁻¹, присутствующие на спектрах образцов, характерны для валентных колебаний С=О-групп алифатических сложных эфиров карбоновых кислот. В ВФУН и СмФУН присутствуют полосы поглощения в области ≈1562 см⁻¹ – валентные колебания группы С=С-ароматиче-



Рис. 3. ИК- спектры: (*a*) – воска (ВФУ) *1*, его омыляемой (ВФУО) *2* и неомыляемой (ВФУН) *3* составляющей; (*b*) – смолы (СмФУ) *4*, ее омыляемой (СмФУО) *5* и неомыляемой (СмФУН) *6* составляющей.

Образец	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5	f	f.	f /f .
Образец	C=O	СООН	C _{ar} –O	C _{ar}	C _{O-alk-O}	Calk-O	C _{alk}	Ja	Jal	J a/J al
			О-ал	ікилиров	зание					
Исходный битумоид	1.62	2.06	1.37	4.93	2.15	8.16	78.52	6.3	88.83	0.07
Воск	2.3	2.11	1.63	5.92	2.28	9.65	74.89	7.55	86.82	0.086
Воск, омыляемые	1.18	2.37	1.30	4.14	2.43	8.17	79.89	5.44	90.49	0.06
Воск, неомыляемые	2.31	1.36	1.84	7.91	2.21	12.38	71.19	9.75	85.78	0.11
Смола	5.24	6.13	4.98	15.96	4.19	17.9	40.97	20.94	63.06	0.332
Смола, омыляемые	4.99	7.15	5.76	17.65	4.08	17.79	40.79	23.41	62.66	0.37
Смола, неомыляемые	2.74	2.31	2.02	8.24	2.17	15.16	66.04	10.26	83.37	0.12
	0	-алкилир	ование г	юд возде	йствием у	льтразв	ука			
Исходный битумоид	3.08	4.02	2.94	9.24	3.25	13.78	61.8	12.18	78.83	0.154
ВФУ	1.92	2.83	1.85	5.59	2.8	10.49	72.92	7.44	86.21	0.086
ВФУО	1.40	3.00	1.60	5.03	2.51	8.54	77.17	6.63	88.22	0.07
ВФУН	1.18	1.65	1.22	4.77	2.25	9.17	79.28	5.99	90.70	0.06
СмФУ	6.48	7.29	7.84	23.56	4.71	16.32	31.13	31.4	52.16	0.601
СмФУО	5.58	7.39	6.73	20.51	4.37	17.42	35.77	27.24	57.56	0.47
СмФУН	1.65	2.41	1.80	7.33	2.07	11.25	73.10	9.13	86.42	0.10

Таблица 4. Интегральные интенсивности (%) спектральных областей на спектрах ¹³С ЯМР в твердом теле (*CPMAS*)

ских систем. В области 1475-1450 см⁻¹ на спектрах образцов присутствуют полосы поглошения. характерные для деформационных колебаний СН₂-групп. Полосы поглощения в спектральных данных исследуемых образцов в области 1440-1400 см⁻¹ характерны для деформационных колебаний группы СН₂- в –СН₂–СО-алкановых цепочек. Полосы поглощения на спектрах образцов смолы в области 1275-1150 см⁻¹ – валентные колебания группы С-О- в спиртах и фенолах. Полосы поглощения на спектрах образцов воска в области 1175-1125 см⁻¹ характерны для плоских деформационных колебаний 1-, 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5ароматических соединений. На спектрах образцов воска в области ≈719 см⁻¹ имеются пики, характерные для маятниковых колебаний метиленовых групп длинных алкановых цепочек. На спектре исходной смолы присутствует интенсивный пик в области ≈1002 см⁻¹, характерный для валентных колебаний группы С–О- в первичных и вторичных спиртах, отсутствующий на спектрах смолы, полученной при О-алкилировании без ультразвукового воздействия. Данный пик не просматривается в СмФУО и СмФУН. Предположительно данные вещества были удалены вместе с водной фазой при удалении избыточной HCl из органической фазы.

Данные ¹³С ЯМР (*CPMAS*) исследования (табл. 4) показывают, что битумоиды, полученные при алкилировании с ультразвуковым воздействием, имеют аналогичный групповой состав

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

с образцами битумоидов, полученными при алкилировании без ультразвукового воздействия. Для ВФУ при сравнении с воском, полученным при алкилировании без ультразвука, наблюдается увеличение интегральной интенсивности в области 187-145 и 108-48 ррт. При этом интегральная интенсивность для образца ВФУ в области 220-187 *ppm* (карбонильная группа), 145–108 *ppm* (ароматическое кольцо) и 48-5 ррт (прямые алкановые цепи и алкильные группы) снижается. Сопоставляя результаты ¹³С ЯМР (*СРМАS*) СмФУ (табл. 4) с результатами для смолы, полученной в результате алкилирования без ультразвукового воздействия, наблюдаем увеличение интегральной интенсивности в диапазоне 220-90 ррт, при этом в области 90-48 ррт (вещества группы спиртов) и 48-5 ррт (прямые алкановые цепи и алкильные группы) интегральная интенсивность снижается.

Рассчитанные структурно-групповые параметры для исследуемых образцов показали, что в битумоидах, полученных при О-алкилировании под ультразвуковым воздействием, в сравнении с данными О-алкилирования без применения ультразвукового воздействия происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера — показатель f_a увеличивается в 2 раза.

Где показатели ароматичности (f_a) и алифатичности (f_{al}) рассчитываются как [15]:

$$f_a = \mathbf{C}_{ar} - \mathbf{O} + \mathbf{C}_{ar};$$

Образец	Название вещества* [16, 17]	Относительное содержание в образце, %	Совпадение по базе NIST, %
Омыляемая фрак-	Octanedioic acid	0.19	96
ция воска (ВФУО)	Docosanoic acid	2.99	90
	Hexacosanoic acid	16.89	85
	Octacosanoic acid	21.03	90
	Triacontanoic acid	9.48	82
	Hexadecanoic acid	1.24	99
	9-Hexadecenoic acid	2.23	70
Неомыляемая фрак-	Ferruginol	1.74	83
ция воска (ВФУН)	n-Tetracosanol-1	7.31	90
	Octacosanoic acid	14.02	91
	Behenic alcohol	6.04	95
	9(1H)-Phenanthrenone, 2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-6-hydroxy- 1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-(Sugiol)	1.2	94
	Docosanoic acid	3.27	91
	Hexacosanoic acid	17.21	90
	9-Hexadecenoic acid	3.93	70
Неомыляемая фрак- ция смолы (СмФУН)	9(1H)-Phenanthrenone, 2,3,4,4a,10,10a-hexahydro-6-hydroxy- 1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-(Sugiol)	0.35	86
	Octacosanoic acid	9.08	83
	Hexacosanoic acid	6.29	80
	Oleic acid	16.4	90
	Docosanoic acid	1.78	75
	Hexadecanoic acid	12.59	99

Таблица 5. Биологически активные вещества, обнаруженные в образцах методом ХМС

* Карбоновые кислоты обнаружены в виде бутиловых эфиров.

$$f_{al} = \mathcal{C}_{\mathcal{O}-alk-\mathcal{O}} + \mathcal{C}_{alk-\mathcal{O}} + \mathcal{C}_{alk}.$$

При этом вещества ароматического характера концентрируются в омыляемых составляющих смол (см. табл. 4). Сопоставляя структурно-групповые параметры для ВФУ и воска, полученного при алкилировании без ультразвукового воздействия, наблюдается незначительное уменьшение f_a , при этом отношения $f_a/f_{al} = 0.086$ остаются равными.

При хромато-масс-спектрометрическом (ХМС) исследовании в составе битумоидов, полученных в результате О-алкилирования под воздействием ультразвука, был идентифицирован ряд индивидуальных соединений, среди которых [16]: *Нерtanedioic acid; Hexadecanoic acid; Podocarpa-8,11,13triene-7* β , *13-diol, 14-isopropyl-; Ferruginol; 1-Heneicosanol; Pentacosanoic acid* и др. Среди идентифицированных индивидуальных соединений обнаружены биологически активные вещества (БАВ), некоторые из которых представлены в табл. 5. Проанализировать фракцию смолы и ее омыляемую составляющую в исходном виде методом XMC не удалось, ввиду того, что температура испарения образцов выше максимальной рабочей температуры прибора.

С целью выделения более узких фракций веществ и увеличения доли идентифицируемых индивидуальных соединений проводилось ЖХ-разделение образцов восков, смолы и их омыляемых и неомыляемых составляющих. Вещества с наибольшим относительным содержанием, идентифицированные в полученных фракциях методом ХМС, представлены для образцов воска и смолы в табл. 6. Основная часть соединений, относящихся к терпенам, стеринам и спиртам, концентрировалась в неомыляемых составляющих и при ЖХ-элюировались толуолом, среди которых: 1-Heptacosanol, Betulin, Ferruginol и др. В табл. 7 приведено групповое отнесение соединений, обнаруженных при ХМС исследовании во фракциях, полученных в результате ЖХ-разделения образцов.

Ввиду того, что фракции, полученные при элюировании смесью этанол—муравьиная кисло-

Таблица 6. Вещества с наибольшим	относительным содер	ожанием во фрак	циях после ЖХ-раздел	ения воска, смолі	ы и их составляющих,	по данным ХМС
Элюент	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %
	BOCK (BG	ФУ)	Воск, омыляем	ые (ВФУО)	Воск, неомыляем	ые (ВФУН)
Толуол	Octacosanoic acid	17.98	Octacosanoic acid	17.64	Tetracosanoic acid	16.53
	Tetracosanoic acid	14.81	Tetracosanoic acid	12.83	Hexacosanoic acid	13.98
	Hexacosanoic acid	14.53	Hexacosanoic acid	12.73	Octacosanoic acid	13.21
					n-Tetracosanol-1	9.77
Этилацетат	Hexadecanoic acid	27.38	Hexadecanoic acid	18.22	Tetracosanoic acid	17.03
	9-Hexadecenoic acid	15.61	9-Hexadecenoic acid	15.78	Hexadecanoic acid	14.63
	Oleic acid	8.71			Hexacosanoic acid	10.77
					Oleic acid	5.5
Бутанол	Hexadecanoic acid	24.68	Hexadecanoic acid	22.22	Hexadecanoic acid	21.62
	9-Hexadecenoic acid	21.73	9-Hexadecenoic acid	20.15	9-Hexadecenoic acid	20.01
	Oleic acid	10.28	Tetradecanoic acid	7.46	Oleic acid	9.47
	Tetradecanoic acid	6.87				
	Pentadecanoic acid	5				
Этанол	Oleic acid	72.23	Hexadecanoic acid	24.17	Tetracosanoic acid	27.55
			9-Hexadecenoic acid	22.9	Hexacosanoic acid	20.57
			Oleic acid	9.79		
Этанол + муравьиная кислога (1:1)	I	I	I	1	I	I
Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	Octacosanoic acid	14.19	Octacosanoic acid	23.26	Octacosanoic acid	24.09
	Hexacosanoic acid	10.01	Triacontanoic acid	15.75	Hexacosanoic acid	17.81
	Hexadecanoic acid	8.72			Hexadecanoic acid	15.27
					Tetracosanoic acid	9.89
	CM0.IIbI (C	MΦУ)	Смолы, омыляем	ые (СмФУО)	Смолы, неомыляем	ые (СмФУН)

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

Таблица 6. Окончание						
Элюент	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %	Название вещества*	Относительное содержание в образце, %
Толуол	Hexadecanoic acid	24.8	9-Hexadecenoic acid	20.34	Oleic acid	17.73
	9-Hexadecenoic acid	22.2	Hexadecanoic acid	19.31	Hexadecanoic acid	11.15
	Oleic acid	19.19	Oleic acid	16.2		
Этилацетат	Hexadecanoic acid	32.6	Hexadecanoic acid	19.66	Hexadecanoic acid	21.98
			9-Hexadecenoic acid	17.26	Hexadecanoic acid	16.01
					Oleic acid	13.43
Бутанол	9-Hexadecenoic acid	26.66	Hexadecanoic acid	25.09	Hexadecanoic acid	23.88
	Hexadecanoic acid	24.69			9-Hexadecenoic acid	21.33
	Oleic acid	11.51			Tetradecanoic acid	7.12
	Tetradecanoic acid	8.7				
Этанол	9-Hexadecenoic acid	22.43	Oleic acid	46.91	Hexadecanoic acid	17.78
	Hexadecanoic acid	21.93			9-Hexadecenoic acid	13.06
	Oleic acid	14.64				
Этанол + муравьиная кислота (1:1)	I	I	I	I	I	I
Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	Hexadecanoic acid	36.53	Hexadecanoic acid	60.37	Hexadecanoic acid	36.33
	Octadecanoic acid	25.19	Octadecanoic acid	25.89		
* Карбоновые кислоты обнаружены в в	иде бутиловых эфиров.			-		

ШПАКОДРАЕВ и др.

52

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5

2021

					Γp	уппа веще	CTB		~		
Ž	Элюент	Алканы	Карбоновые	Сложные эфиры	Спирты	Стерины	Терпены	Простые	Амины	Другие	Не иденти-
			KUCJIOTBI	природные				эфиры			фицировано
						Воск (ВФУ	$\langle $				
1	Толуол	0.6	82.91	I	6.58	I	1.09	I	I	0.17	8.65
7	Этилацетат	I	74.85	Ι	Ι	I	I	I	I	I	25.15
З	Бутанол	I	74.45	Ι	I	I	I	I	I	Ι	25.55
4	Этанол	I	92.43	Ι	I	I	I	I	I	3.74	3.38
5	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	I	I	Ι	I	I	I	I	I	Ι	100
9	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	Ι	68.77	Ι	1.48	I	Ι	I	Ι	1.97	22.78
•	·				Bock, o	мыляемые	(ВФУО)				
7	Толуол	I	66.87	I	2.43	Ι	I	I	I	1.49	29.21
8	Этилацетат	Ι	74.28	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	I	2.42	23.3
6	Бутанол	I	65.66	I	Ι	I	I	I	Ι	2.14	32.2
10	Этанол	2.28	75.95	I	Ι	I	I	I	Ι	4.07	17.2
11	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Ι	Ι	I	Ι	Ι	I	Ι	Ι	Ι	100
12	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	1.64	70.01	I	9.08	I	I	I	I	3.21	16.06
					Воск, не	омыляемы	е (ВФУН)				
13	Толуол	0.6	58.77	1	21.39	1.21	4.83	I	I	2.43	10.77
14	Этилацетат	Ι	65.69	I	5.2	Ι	I	Ι	Ι	2.58	26.54
15	Бутанол	2.35	77.00	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	3.19	17.46
16	Этанол	Ι	79.91	Ι	Ι	Ι	I	I	Ι	1.53	18.56
17	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Ι	Ι	I	Ι	Ι	I	Ι	Ι	Ι	100
18	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	I	73.56	I	Ι	I	I	l	I	1.91	24.53
					C	иолы (Смб	þy)				

Таблица 7. Групповой состав восковой и смоляной фракции битумоидов по данным ЖХ- и XMC (относительное содержание, %)*

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА

53

Ta6	блица 7. Окончание										
					Γþ	уппа веще	CTB				
Ŝ	Элюснт	Алканы	Карбоновые кислоты**	Сложные эфиры природные	Спирты	Стерины	Терпены	Простые эфиры	Амины	Другие	Не иденти- фицировано
19	Толуол	Ι	80.08	I	I	I	Ι	Ι	Ι	1.02	18.9
20	Этилацетат	I	80.89	Ι	Ι	2.72	Ι	Ι	Ι	I	16.39
21	Бутанол	I	85.16	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	Ι	1.48	13.36
22	Этанол	I	80.74	Ι	Ι	0.42	Ι	Ι	Ι	9.17	9.67
23	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	I	Ι	Ι	Ι	I	I	I	Ι	I	100
24	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	2.6	79.04	Ι	1.09	I	0.61	I	Ι	1.19	15.47
	_				CMOJIM, OI	яыляемые	(СмФУО				
25	Толуол	I	84.88	1	I	0.83	0.95	I	I	3.55	9.79
26	Этилацетат	I	63.59	Ι	I	I	Ι	I	I	26.37	10.04
27	Бутанол	I	39.89	Ι	I		I	I	I	14.83	45.28
28	Этанол	Ι	80.93		Ι	I	Ι	Ι	Ι	8.43	10.64
29	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Ι	Ι	Ι	Ι	I	Ι	Ι	Ι	I	100
30	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	I	86.26	Ι	Ι	I	Ι	I	Ι	I	13.74
				C	молы, нес	ыляемы	е (СмФУ]	(H			
31	Толуол	3.79	52.93	I	6.13	I	2.56	I	I	2.41	32.18
32	Этилацетат	0.44	79.56	Ι	I	I	Ι	I	I	3.49	16.51
33	Бутанол	I	61.96	Ι	I		I	I	I	2.34	35.7
34	Этанол	Ι	69.69		Ι	I	Ι	I	Ι	3.06	26.98
35	Этанол + муравьиная кислота (1:1)	Ι	Ι		Ι	I	I	I	Ι	Ι	100
36	Бутанол ($t = 118^{\circ}$ С)	l	47.48		I	l	l	I	I	4.23	47.93
Ŭ *	овпадение по базам NIST более 70%. сарбоновые кислоты обнаружены в виде бу	TUJIOBBIX 3	фиров.								

54

ШПАКОДРАЕВ и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5

²⁰²¹

та (1 : 1), представляют из себя сложные многокомпонентные смеси веществ с температурой испарения более высокой, чем максимальная рабочая температура прибора, получить данные об их составе не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения способов увеличения деполимеризации органической массы бурых углей в условиях экстракции воска и смол была проведена интенсификация процесса О-алкилирования органической массы бурого угля ультразвуковым воздействием. Данный способ позволил существенно увеличить выход битумоидов с 36.3% при алкилировании до 52% при алкилировании под воздействием ультразвука.

Групповой состав экстрагированных битумоидов идентичен составу битумоидов, полученных в результате О-алкилирования без ультразвукового воздействия. При О-алкилировании под ультразвуковым воздействием происходит увеличение экстрагируемости соединений ароматического характера — показатель *fa* увеличивается в 2 раза. При разделении воска и смол, полученных с применением ультразвукового воздействия, на омыляемую и неомыляемую составляющую в смолах наблюдается увеличение доли омыляемой составляющей.

В составе битумоидов идентифицирован ряд индивидуальных соединений: 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl; Oxacycloheptadecan-2-one; Hexadecanoic acid; 9-Hexadecenoic acid; Tricosanoic acid; Tetracosanoic acid; Hexacosanoic acid; 1-Heptacosanol; n-Tetracosanol-1 и др. Среди идентифицированных соединений в существенных концентрациях присутствуют биологически активные вещества [16, 17]: Octanedioic acid, Docosanoic acid, Behenic alcohol, Sugiol, Hexacosanoic acid и др.

Таким образом, описанный способ интенсификации деполимеризации ОМУ бурых углей в "мягких" технологических условиях может быть востребован в экстракционных процессах углепереработки. Идентифицированные БАВ могут найти применение в косметике, медицине, сельском хозяйстве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90079 и в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500124-2).

The reported study was funded by RFBR, project number 19-33-90079, and within the framework of the state assignment of ICCMS FRC CCC SB RAS (project 121031500124-2).

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ИУУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жеребцов С.И., Моисеев А. И. Комплексные технологии и продукты переработки торфов, бурых и некондиционных углей Кузбасса // ГИАБ. 2008. № S7. C. 114.
- Жеребцов И.П., Лобзин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом // Депонированная рукопись. 1990. № 1523-В90. 26 с.
- 3. *Белькевич П.И.* Битумы торфа и бурого угля. Минск: Наука и техника, 1989. 125 с.
- 4. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Структурно-групповой и компонентный состав фракций битумов тюльганского бурого угля // ХИУР. 2018. № 6. С. 707.
- 5. Жеребцов С. И. Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации: дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2017. 317 с.
- 6. Жеребцов С.И., Моисеев А.И. Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей // ХТТ. 2009. № 2. С. 12. [Solid fuel chemistry, 2009. V. 43. № 2. Р. 71. https://doi.org/10.3103/S0361521909020037].
- Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1960. 371 с.
- 8. Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Исмагилов З.Р. Влияние О-алкилирования н-бутанолом бурого угля на выход и состав битумоидов // XTT. 2020. № 4. С. 34. [Solid fuel chemistry, 2020. V. 54. № 4. Р. 19.

https://doi.org/10.3103/S0361521920040059].

- 9. *Тайц Е.М., Андреева И.А.* Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1984. 301 с.
- 10. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Москва: Высшая школа, 1968. 279 с.
- 11. Родэ В.В., Папирова Е.А. Исследование строения и состава восковой части буроугольных битумов. XTT. 1981. № 6. С. 52.
- 12. *Pretsch E., Bihlmann P., Affolter C.* Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Berlin Heidelberg: Springer, 2009. 431 p.
- Interpreting Infrared, Raman, and NMR Spectra / Ed. Nyquist R.A. San Diego: Academic press, 2001. V. 1. 448 p.
- Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition / *Silverstein R.M.* et al. Hoboken: John Wiley & Sons. Inc. 2005. 502 p.
- Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 16. PubChem (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)
- 17. PubMed (https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov)

УДК 579.8:543.51:543.54

Н-АЛКАНЫ И *Н*-АЛКАН-2-ОНЫ — ЛИПИДНЫЕ БИОМАРКЕРЫ ВЕРХОВЫХ ТОРФОВ И БОЛОТНЫХ РАСТЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2021 г. Е. Б. Стрельникова^{1,*}, И. В. Русских^{1,**}, Ю. И. Прейс^{2,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия ² ФГБУН Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, 634055 Томск, Россия

*e-mail: seb@ipc.tsc.ru **e-mail: rus@ipc.tsc.ru ***e-mail: preisyui@rambler.ru Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии проведен сравнительный анализ состава липидных биомаркеров *н*-алканов и *н*-алкан-2-онов в сфагновых мхах, травяных растениях, вересковых кустарничках и торфах верховых болот Западной Сибири. Показано, что различные виды растений болот отличаются соотношением длинноцепочечных *н*-алканов, что позволяет диагностировать источник этих соединений в торфе. Выявлено, что сфагновые торфа, залегающие в верховых болотах, формирующихся в разных природно-климатических условиях, отличаются распределением *н*-алкан-2-онов, что дает возможность использовать эти соединения для реконструкции палеоклиматических условий.

Ключевые слова: *торф*, *болотные растения*, *биомаркеры*, *н-алканы*, *н-алкан-2-оны* **DOI:** 10.31857/S0023117721050066

Болота представляют собой естественный природный архив данных, в котором можно почерпнуть сведения об эволюции палеоэкологической среды. Данные исследований происхождения и трансформации болот используются для реконструкции изменений климата и оценки влияния человеческой деятельности на региональном и глобальном уровнях. Одним из наиболее широко используемых методов изучения истории торфяников является метод определения ботанического состава торфа. Однако в случае высокой степени разложения торфов реконструкция структуры и видового состава растительных сообществ, отложивших торфа, является сложной задачей, так как содержание остатков растений, наиболее подверженных деструкции. может значительно понизиться, вплоть до полного их исчезновения. В настоящее время для реконструкции палеофитоценозов также используется метод липидных биомаркеров, который хорошо зарекомендовал себя для верховых торфов. Верховой торф содержит широкий спектр сложных углеводородных молекул, в том числе биомаркеров, в высоких концентрациях. Биомаркеры – это устойчивые к разложению соединения, для которых известен их природный источник. Наличие и соотношение биомаркеров определяется вкладом в торф той или иной группы торфообразующих растений, факторами окружающей среды, такими как температура и pH, и диагенетическими процессами, протекавшими при разложении торфа. Биомаркеры в торфяных залежах дают информацию об изменениях, происходивших с растительностью и климатом за длительный период времени, что способствует разработке на их основе ряда палеоклиматических показателей. В настоящее время для реконструкции и количественной оценки изменений климата используется широкий спектр биомаркеров, начиная от *н*-алканов до тетраэфиров глицерина и диалкилглицерина [1–5].

Западная Сибирь — один из крупнейших мировых торфяных регионов. Половина болот Западной Сибири — верховые (омбротрофные), расположенные обычно на водоразделах, питающиеся только за счет атмосферных осадков с низким содержанием минеральных веществ. Типичные растения верховых болот: олиготрофные сфагновые мхи, вересковые кустарнички, пушица, шейхцерия, сосна. Развитие верховых болот напрямую зависит от температуры окружающей среды и количества осадков, поэтому они очень чувствительны к изменению климата. Особый интерес представляет то, что западно-сибирские болота расположены преимущественно в зоне отрицательных среднегодовых температур, гораздо менее изученной по сравнению с болотами других регионов в плане влияния палеоэкологических условий на состав и содержание липидов. Это обуславливает новизну и актуальность исследований.

Цель исследования заключалась в изучении и оценке характера взаимосвязей между молекулярным распределением *н*-алканов и *н*-алкан-2онов в болотных растениях и верховых торфах Западной Сибири, формирующихся в разных природно-климатических условиях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Растения из болота, включая мхи и сосудистые растения, для анализа липидов были отобраны в Томской области (ТО), а также в Ханты-Мансийском (ХМАО) и Ямало-Ненецком (ЯНАО) автономных округах (табл. 1). Данные среднегодовой температуры приведены по метеостанциям, ближайшим к местам отбора проб (http://www.pogodaiklimat.ru). Перед анализом растения были промыты. В пределах южной тайги исследованы образцы растений болот Томской области. Образцы мха Sphagnum fuscum отобраны с болот Темное, Бакчарское и Большое, мхов Sphagnum magellaniсит и Sphagnumbalticum- с топяных участков болот Темное и Бакчарское соответственно. Кроме того, исследованы характерные для растительности болот южной тайги Пушица влагалищная (Eriophorum vaginatum), Шейхцерия болотная (Scheuchzeria palustris), Осока шаровидная (Carex globularis) и вересковые кустарнички: Багульник болотный (Ledum palustre) и Хамедафна обыкновенная (Chamaedaphne calyculata). Два вида мха (топяной Sphagnum papillosum и Sphagnum subsecundum) представляют растительность болот среднетаежной зоны (Кондинский район ХМАО), а мох Sphagnum fuscum – северной тайги (Надымский район ЯНАО). Два вида мха, Sphagnum fuscum и Sphagnum balticum, отобраны на плоскобугристом болоте лесотундры (Газ-Сале, ЯНАО), а Пушица Шейхцера (Eriophorum scheuchzeri), Водяника черная (*Empetrum nigrum*) и Багульник болотный (Ledum palustre) – в тундре полуострова Ямал, на хасырее. Проведен анализ состава липидов 9 мхов, 4 травянистых растений, 4 вересковых кустарничков.

Образцы торфа отобраны в пределах шести природно-климатических зон/подзон (ПКЗ/ПЗ) от лесостепи до тундры в Новосибирской области (НСО), ТО, ХМАО и ЯНАО (табл. 2). Керны были отобраны пробоотборочным буром БТГ-1 с диаметром челнока 5 см. Керн был разрезан на образцы толщиной 5 см. Пробы торфа для анализа взяты с глубин, не превышающих 60 см. Ботанический состав и степень разложения (*R*) образцов торфа анализировали микроскопическим методом [6]. Перед анализом липидов образцы сушили при комнатной температуре. Анализ состава липидов проводили для 18 образцов фускум-торфа, 7 — мочажинного, 3 — пушицевого и 1 — кустарничкового.

Липидные компоненты выделены из высушенного торфа и растений (3-5 г) экстракцией 7% раствором метанола в хлороформе при 60°С в течение 2 ч. Экстракт сконцентрирован на роторном испарителе и проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы Thermo Scientific (Германия). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы "Agilent" DB-5MS $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$; газ-носитель — гелий, внутренний стандарт – дейтероаценафтен. Температура печи была запрограммирована от 80 до 300°С (выдержка 30 мин) при скорости 4°С/мин, а температура инжектора поддерживалась при 270°С. Компоненты были идентифицированы с помощью компьютерной программы анализа данных и библиотеки NIST-05.

В образцах были идентифицированы *н*-алканы и *н*-алкан-2-оны. Распределение *н*-алканов было получено из масс-фрагментограмм по характеристическому иону *m*/*z* 57, *н*-алкан-2-онов – *m*/*z* 58 + 59. По распределению *н*-алканов рассчитаны: индекс средней длины углеродной цепочки (*ACL* = $\sum_{odd}(C_n n)\sum_{odd}(C_n)$, n = 21-33) [2]; коэффициент нечетности (*CPI* = $[\sum_{odd}(C_{21-33}) + \sum_{odd}(C_{23-35})]/(2\sum_{even}C_{22-34})$, n = 21-35) и индекс влажности (*Paq* = $(C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$] [7]. По распределению *н*-алкан-2-онов рассчитан коэф-фициент *KET* = $(C_{23} + C_{25})/(C_{27} + C_{29} + C_{31})$ [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ботанический состав и степень разложения торфа. Фускум-торф на 70-95% сложен остатками S. fuscum, примесь образуют остатки вересковых кустарничков, пушицы (Eriophorum vagina*tum*), сосны, иногда гипнового мха (*Polytrichum sp.*). Мочажинный торф образован остатками S. fallax, S. balticum, S. majus или S. magellanicum, с примесью шейхцерии, клюквы, осок, а в северных регионах – и S. lindbergii, S. squarrosum, пушицы (Eriophorum scheihzeri), карликовой березки (Betula nana), осок. Пушицевый торф на 65-85% состоит из остатков пушицы влагалишной. примесь образуют S. magellanicum, S. fuscum, S. angustifolium, вересковые кустарнички, кора и корешки сосны. Пушицево-сфагновый торф отличается меньшим содержанием остатков пушицы (35%). Кустарничковый торф содержит 75% остатков вересковых кустарничков и морошки (Rubus chamaemorus), примесь дают S. fuscum и пушица влага-

СТРЕЛЬНИКОВА и др.

	iku puerennin bepa	овых облот банадне		ырп					
Наименование	Группа видов	Место отбора	<i>Т</i> , °С	ПКЗ/ПЗ	Координаты точки отбо- pa (с.ш., в.д.)	ACL	Paq	CPI	KET
Sphagnum magellanicum	Сфагновые мхи					24.59	0.94	5.80	0.82
Scheuchzeria palustris	Травяные	ТО (болото	0.3		56010' 81038'	26.91	0.51	7.86	1.01
Eriophorum vaginatum	Травяные	Темное)	0.5		50 49,84 58	28.61	0.32	7.96	0.69
Carex globularis	Травяные					27.02	0.51	3.71	0.84
Sphagnum fuscum	Сфагновые мхи					25.60	0.82	6.50	0.27
Sphagnum balticum	Сфагновые мхи			Южная		25.01	0.84	5.77	0.59
Ledum palustre	Вересковые кустарнички	ТО (болото Бакчарское)	-0.3	тайга	56°58', 82°37'	30.52	0.02	22.24	0.22
Chamaedaphne calycu-	Вересковые					20 00	0.10	10.73	0.16
lata	кустарнички					20.00	0.10	10.75	0.10
Sphagnum fuscum	Сфагновые мхи	ТО (болото Большое)	-1.1		58°47', 81°11'	25.31	0.88	7.54	0.28
Sphagnum papillosum	Сфагновые мхи	ХМАО, Кондин-	0.7	Средняя	60053' 63038'	25.09	0.85	3.62	0.64
Sphagnum subsecundum	Сфагновые мхи	ский район	-0.7	тайга	$00^{\circ}33, 03^{\circ}38$	26.32	0.63	3.34	0.69
Sphagnum fuscum	Сфагновые мхи	ЯНАО, Надым (плоскобугристое болото)	-5.4	Северная тайга	65°17', 72°53'	25.88	0.76	6.02	0.42
Sphagnum fuscum	Сфагновые мхи	ЯНАО, Газ-Сале		Песо-		25.79	0.81	6.32	0.70
Sphagnum balticum	Сфагновые мхи	(плоскобугристое болото)	-8.4	тундра	67°20', 78°45'	25.47	0.78	5.47	0.75
Eriophorum scheuchzeri	Травяные					26.86	0.51	8.12	0.33
Ledum palustre	Вересковые кустарнички	ЯНАО, Ямал, оз. Сохонто (хасырей)	-7.7	Тундра	69°08', 70°15'	30.06	0.02	19.27	1.14
Empetrum nigrum	Вересковые кустарнички					29.73	0.01	35.96	0.96

Таблица 1. Характеристика растений верховых болот Западной Сибири

лищная. Степень разложения торфа для большинства образцов составляет 5–10%.

Биомаркеры в болотных растениях. Как известно, *н*-алканы являются одними из наиболее представительных классов соединений, обнаруженных в торфе. Они синтезируются высшими растениями и мхами в составе их эпикутикулярных восков [9, 10]. Распределение *н*-алканов часто используется для определения источника органического вещества в отложениях — из водорослей, водных или наземных растений, каждый из которых характеризуется преобладанием структур с определенной молекулярной массой.

Среди торфообразующих растений распределение *н*-алканов у сфагновых мхов, которые обычно связаны с более влажными условиями, и у других видов, не относящихся к *Sphagnum*, явно различается. Согласно литературным данным, в большинстве сфагновых мхов преобладает *н*-алкан C_{23} , в то время как у других растений, таких как злаки, ситниковые и вересковые, самым распространенным является гомолог C_{31} [1–3, 11–13,

16]. Есть данные [14, 15], что в пушице, шейхцерии, некоторых видах осок среди *н*-алканов преобладают гомологи $C_{27}-C_{29}$, в древесных растениях – C_{27} . Другие (например, бриевые) мхи, в максимальном количестве содержат длинноцепочечные *н*-алканы $C_{27}-C_{31}$ [16, 17]. Кроме того, у некоторых видов *Sphagnum* (например, *S. capillifolium, S. magellanicum, S. cuspidatum*) наблюдалось бимодальное распределение: наряду с первым максимумом на C_{23} присутствовал второй на C_{31} [1, 2, 11].

Распределение *н*-алканов торфообразующих растений приведено в табл. 3. Во всех образцах преобладают нечетные *н*-алканы в основном от C_{15} до C_{33} с унимодальным распределением, максимальным либо при C_{23} – C_{25} , либо C_{27} – C_{33} . Среди вересковых кустарничков у хамедафны максимальное содержание приходится на *н*-алкан C_{29} , у багульника на C_{31} , тогда как у травяных растений наиболее распространены гомологи C_{31} и C_{27} . У мха вида *S. fuscum* максимум приходится на

Глубина			_			Координаты				
отбора,	R,	Место отбора	T, °C	ПКЗ/ПЗ	Вид торфа	точки отбора	ACL	Paq	CPI	KET
СМ	%					(с.ш., в.д.)				
24	7				Фускум		27.31	0.54	4.62	0.16
13-20	3	НСО (болото Убинское)	0	Лесостепь	Мочажинный	55º19', 79º42'	26.61	0.60	3.69	0.15
10	12				Пушицевый		27.59	0.44	7.30	0.20
6	22		0.2		Фускум	56040' 04020'	27.26	0.52	2.09	0.39
10-15	5	10 (облото темное)	0.5		Фускум	30 49, 84 38	28.26	0.32	2.45	0.26
40-60	7				Фускум	57°01', 82°04'	27.67	0.47	2.99	0.29
30-60	5	ΤΟ (δοποτο Γανμαρανος)	03		Фускум	56°58', 82°36'	28.05	0.40	10.09	0.22
30-60	10		-0.5	Юунал	Мочажинный	56°58', 82°37'	26.36	0.62	8.69	0.30
16	5			тайга	Мочажинный	56º51', 82º41'	26.45	0.60	5.18	0.27
30-60	5	ТО (болото Центральное)			Фускум	58°18', 84°55'	26.94	0.59	8.84	0.22
36	5		-04		Фускум		27.07	0.58	3.35	0.23
24	5	ТО (болото Небига)	0.1		Пушицево-сфаг-	58º20', 85º01'	28 39	0 34	6 22	0.23
21	5				новый		20.37	0.51	0.22	0.23
30-60	10	ТО (болото Большое)	-1.1		Фускум	58°47', 81°11'	26.80	0.59	7.68	0.20
2	0				Фускум	59°13' 78°14'	26.73	0.59	6.11	0.41
57	10	ТО (Средне-Васюганское)	-0.9		Фускум	57 15,70 11	27.05	0.58	2.48	0.32
18	5			Средная	Пушицевый	59º15', 78º16'	28.05	0.38	6.20	0.18
20	5	ХМАО (Конлинские озера)	_0 7	средняя тайга	Фускум	60º51' 63º31'	29.17	0.16	3.71	0.27
24	7	Min to (Rondiniekie osepa)	0.7	141114	Мочажинный	00 51,05 51	27.43	0.41	4.77	0.28
40-50	5	ХМАО (Мухрино)	_11		Фускум	60°53' 68°42'	28.48	0.38	8.21	0.33
40-50	5	Min to (myxpino)	1.1		Фускум	00 55,00 42	26.80	0.62	3.59	0.36
30-40	7	ХМАО/ЯНАО (Тету-	-5.4		Фускум	63°07', 75°41'	26.30	0.70	6.28	0.48
10.20	-	Мамонтотяи)		Северная		-	25.20	0.70	5 5 4	0.47
10-20	/	ЯНАО (Надым)	-5.4	таига	Мочажинныи	65°17', 72°53'	25.28	0.79	5.54	0.4/
10-20	8				Кустарничковыи		28.07	0.30	4.73	0.33
10-20	0	ЯНАО (Пангоды)	-5.6	_	Фускум	65°50', 74°29'	27.63	0.49	7.00	0.39
30-40	10	· · · ·		Лесо-	Фускум	-	28.23	0.33	6.16	0.32
15-20	15	ЯНАО (Газ-Сале)	-8.4	тундра	Фускум	67°20', 78°45'	26.48	0.64	6.67	0.57
15-20	10	, ,			Мочажинный		25.32	0.79	5.32	0.61
10-14	20	ЯНАО (Ямбург)	-8.0	Тундра	Фускум	67º55', 74º51'	26.84	0.58	2.39	0.57
4-8	5	ЯНАО (Ямал, оз. Сохонто)	-7.7	2 · 11 ···	Мочажинный	69°08', 70°15'	26.37	0.68	4.79	0.68

Таблица 2. Характеристика верховых торфов

н-алкан C_{25} , у *S. subsecundum* доля C_{23} и C_{25} равны, у остальных сфагновых мхов преобладает гомолог C_{23} , что совпадает с результатами предыдущих исследований [17]. Таким образом, наши данные по изучению торфообразующих растений Западной Сибири показывают, что преобладающими *н*-алканами у мхов *Sphagnum* являются C_{23} и C_{25} , тогда как у других растений наиболее распространены *н*-алканы с более длинной цепью.

Распределение *н*-алкан-2-онов в болотных растениях приведено в табл. 4. Концентрация *н*-алкан-2-онов во мхах Западной Сибири существенно ниже, чем *н*-алканов (от 2 до 20 раз), а их

ряд простирается в основном от C_{21} до C_{33} с преобладанием нечетных гомологов (табл. 3). У всех видов сфагновых мхов максимум в распределении *н*-алкан-2-онов приходится на C_{27} . Такое распределение *н*-алкан-2-онов зафиксировано у различных видов сфагновых мхов, произрастающих в таких странах, как Великобритания, США, Испания, Китай [11, 12, 18, 19].

Сведения о присутствии *н*-алкан-2-онов ряда $C_{21}-C_{33}$ в составе других торфообразующих растений ограничены. Так, эти соединения с преобладанием гомологов C_{27} и C_{29} были обнаружены в травяных растениях Китая [19]. В вересковых ку-

СТРЕЛЬНИКОВА и др.

				Н	-Алка	ан (мі	кг/г с	ухого	расти	тельн	ого ма	териа	ала)			
Вид растения	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	Сум- ма
S. magellanicum	0.14	0.24	0.77	0.32	2.62	0.33	1.79	0.14	0.75	0.09	0.21	0.06	0.08	0.02	0.03	7.59
Scheuchzeria palustris	0.31	0.48	2.14	1.16	4.79	1.11	7.53	1.35	17.84	1.39	9.76	0.29	1.90	0.12	0.56	50.71
Eriophorum vaginatum	0.14	0.16	0.58	0.21	0.72	0.26	1.10	0.16	0.97	0.10	1.31	0.10	2.63	0.04	0.63	9.08
Carex globularis	0.16	0.25	0.32	0.18	0.47	0.13	0.40	0.11	0.37	0.06	0.52	0.04	0.32	0.01	0.07	3.41
S. fuscum	0.03	0.06	1.02	0.29	2.46	0.36	3.38	0.45	1.67	0.22	0.70	0.13	0.54	0.03	0.10	11.46
S. balticum	0.04	0.07	1.35	0.26	2.99	0.49	1.64	0.37	0.94	0.14	0.70	0.05	0.16	0.01	0.05	9.27
Ledum palustre	0	0	0.12	0.14	0.35	0.21	0.86	0.31	2.13	0.65	19.99	1.02	38.93	0.96	10.64	78.80
Chamaedaphne calyculata	0	0	0.12	0.11	1.09	0.22	1.07	0.17	2.88	0.78	13.28	0.92	5.97	0.16	0.40	27.17
S. fuscum	0.04	0.06	2.00	0.35	4.77	0.70	6.49	0.70	3.01	0.31	0.79	0.25	0.70	0.04	0.14	20.36
S. papillosum	0.28	0.23	1.23	0.52	3.59	0.96	2.76	0.67	1.23	0.32	0.66	0.12	0.43	0.05	0.03	13.09
S. subsecundum	0.11	0.15	1.52	0.46	1.76	0.72	1.77	0.65	1.03	0.34	1.24	0.17	0.81	0.05	0.05	10.84
S. fuscum	0.27	0.32	1.81	0.53	5.52	0.69	7.09	0.39	3.25	0.63	2.31	0.91	1.61	0.53	0.44	26.30
S. fuscum	0.07	0.17	2.31	0.46	4.54	0.67	8.52	0.68	4.98	0.80	2.01	0.83	0.98	0.36	0.24	27.61
S. balticum	0.17	0.19	3.60	0.44	5.77	0.49	2.70	0.38	1.55	0.66	1.40	0.68	1.01	0.37	0.34	19.76
Eriophorum scheuchzeri	1.24	0.57	0.99	0.46	1.99	0.57	2.68	0.50	7.64	0.27	3.83	0.09	0.75	0.02	0.06	21.67
Ledum palustre	1.96	1.00	0.84	0.58	0.91	0.43	0.97	0.39	2.41	1.05	38.88	1.05	44.76	1.21	6.07	102.52
Empetrum nigrum	1.90	1.15	0.90	0.43	0.63	0.42	0.79	0.25	3.51	0.37	60.81	0.68	39.73	0.49	3.49	1.90

Таблица 3. Содержание н-алканов в растениях болот (максимальные значения выделены жирным шрифтом)

старничках [12] и злаковых растениях [16] северной Испании максимум в распределении *н*-алкан-2-онов приходился на $C_{27}(C_{29})$ и $C_{27}(C_{31})$ соответственно. В составе *н*-алкан-2-онов стеблей бобовых и ситниковых *U. europaeus* и *J. effusus* северной Испании преобладали структуры C_{27} и C_{29} [12], а в этих же растениях, отобранных и проанализированных в другое время, был наиболее распространен гомолог C_{31} [16]. Такие различия могут быть связаны с сезонными изменениями температуры и/или влажности, которые влияют на распределение липидов у растений, что зафиксировано, по крайней мере, у *н*-алканов [20].

Концентрация *н*-алкан-2-онов в вересковых кустарничках и травяных растениях болот Западной Сибири значительно ниже, чем *н*-алканов (в 20–200 раз). В составе *н*-алкан-2-онов вересковых кустарничков южной тайги преобладают гомологи C_{27} , C_{29} , тундры – C_{25} , C_{27} (табл. 4). У Пушицы влагалищной из южной тайги преобладает гомолог C_{33} , в то время как у Пушицы Шейхцера в тундре максимальные значения у C_{29} , C_{31} . Гомологи *н*-алкан-2-онов C_{25} и C_{27} наиболее распространены в шейхцерии.

Распределение *н*-алканов традиционно используется для реконструкции условий торфообразования, таких как температура и влажность [2]. Некоторые исследователи (например, [20]) показали, что современные растения синтезируют соединения с более длинными углеродными цепочками в более теплом климате. Индекс средней длины углеродной цепочки *ACL* был предложен как показатель для различия преобладания *н*-алканов с низкой и высокой молекулярной массой [2].

Коэффициент нечетности *CPI* отражает преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода в молекулах. Индекс *CPI* в растениях имеет высокие значения, но в захороненном в осадке органическом веществе вследствие диагенеза и микробного поступления со временем снижается, приближаясь к единице в зрелых породах и нефтях [21].

Индекс средней длины углеродной цепочки (ACL) для всех образцов растений колеблется от 24.6 до 30.5 (табл. 1, рис. 1, а), тогда как индекс нечетности (СРІ) находится в пределах от 3.3 до 36.0 (табл. 1, рис. 1, в). Сфагновые мхи имеют минимальные значения ACL и CPI, причем распределенные в узком диапазоне - от 25 до 26 и от 4.3 до 6.9 для большинства образцов соответственно. Коэффициент *CPI* у травяных растений (4.8–9.0) чуть выше, чем у мхов, в то время как у вересковых кустарничков этот показатель характеризуется высокими значениями и широким диапазоном данных (от 10.7 у хамедафны до 36.0 у водяники), т.е., различия в значениях СРІ значимы между вересковыми и двумя другими группами растений. Таким образом, невысокие значения СРІ могут

	1															
				н-Ал	кан-2	-он (м	икг/г	сухого	э раст	титель	ного	матер	иала)			
Вид растения	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	сум- ма
S. magellanicum	0.02	0.01	0.02	0	0.03	0.01	0.14	0.03	0.17	0.01	0.03	0	0	0	0	0.47
Scheuchzeria palustris	0.03	0.01	0.11	0.01	0.14	0.02	0.20	0.03	0.19	0.02	0.11	0.01	0.03	0	0.01	0.91
Eriophorum vaginatum	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.04	0	0.02	0	0.04	0	0.11	0.35
Carex globularis	0.01	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.07	0.01	0.05	0	0.05	0	0.03	0	0.02	0.35
S. fuscum	0.03	0	0.08	0	0.28	0.06	1.09	0.39	2.97	0.24	0.60	0.03	0.09	0	0	5.86
S. balticum	0.02	0	0.05	0	0.07	0.02	0.26	0.09	0.45	0.04	0.09	0	0.01	0	0	1.10
Ledum palustre	0	0	0.03	0	0.08	0.01	0.45	0.01	0.82	0.05	1.40	0.01	0.22	0.01	0.04	3.13
Chamaedaphne calyculata	0	0	0.01	0	0.01	0	0.14	0.01	0.67	0.02	0.21	0.02	0.09	0.01	0.03	1.21
S. fuscum	0.11	0	0.07	0	0.35	0.11	1.66	0.70	6.16	0.48	0.98	0.05	0.09	0	0	10.76
S. papillosum	0	0	0.02	0	0.05	0.01	0.14	0.04	0.26	0.01	0.03	0	0.01	0	0	0.57
S. subsecundum	0	0	0.02	0	0.04	0.01	0.11	0.03	0.17	0.01	0.03	0	0.01	0	0	0.43
S. fuscum	0	0	0.06	0.01	0.32	0.06	0.46	0.12	1.43	0.10	0.38	0.01	0.07	0	0.01	3.04
S. fuscum	0	0.	0.01	0	0.21	0.04	0.42	0.10	0.69	0.05	0.17	0.01	0.04	0	0	1.72
S. balticum	0	0	0.05	0	0.17	0.02	0.23	0.05	0.37	0.03	0.12	0.01	0.04	0	0.01	1.09
Eriophorum scheuchzeri	0	0	0.02	0	0.02	0	0.02	0	0.03	0	0.05	0	0.05	0.	0.01	0.20
Ledum palustre	0	0	0.06	0.02	0.21	0.02	0.49	0.05	0.38	0.03	0.21	0.01	0.03	0	0.01	1.52
Empetrum nigrum	0.03	0	0.11	0	0.39	0	0.47	0	0.45	0	0.45	0	0.14	0	0.01	0.03

Таблица 4. Содержание *н*-алкан-2-онов в болотных растениях Западной Сибири (максимальные значения выделены жирным шрифтом)

являться не только следствием эффекта микробной деградации органического вещества в отложениях, но и определяться видовой принадлежностью растений. Индекс *ACL* также максимален у вересковых кустарничков (29–35), травяные растения показывают промежуточные значения (26.5–28.2). Различия в значениях *ACL* у разных видов растений, возможно, в большей мере являются следствием их разной видовой принадлежности, чем воздействия факторов окружающей среды [13, 22].

Индекс влажности *Paq*, разработанный [7] для оценки вклада водных и наземных растений в формирование озерных осадков на основе соотношения типичных для этих групп растений *н*-алканов C_{23} , C_{25} и C_{29} , C_{31} , соответственно, успешно применяется и для реконструкции водных условий болот. Было предложено [3] использовать его для определения относительной распространенности видов *Sphagnum* по сравнению с другими торфообразующими растениями.

Большинство образцов сфагновых мхов, собранных в этом исследовании, имеют высокие значения *Paq* (0.72–0.90; рис. 1, б). В предыдущих исследованиях было показано, что значения *Paq* сильно различались у одного вида *Sphagnum*, произрастающего в разных условиях [23], а также у сфагновых мхов разных видов [11, 24]. Межвидовые и внутривидовые различия распределения *н*- алканов в сфагновых мхах могут быть ответом на различную влажность участков в пределах торфяника [3]. У травяных растений значения *Paq* ниже, чем у сфагновых мхов, и находятся в пределах (0.36–0.56), у кустарничков они минимальны и не превышают 0.1 (рис. 1, б). Таким образом, значения *Paq* мхов, травяных растений и кустарничков исследуемых нами болот Западной Сибири имеют существенные отличия и потенциально могут использоваться для определения доли *н*-алканов сфагновых мхов и других растений в верховых торфах.

н-Алкан-2-оны, преимущественно нечетные структуры С₂₁-С₃₃ с преобладанием гомологов С₂₇-С₂₉, широко распространены в торфе и мхах [18, 24-26]. Полученные нами результаты, а также литературные данные свидетельствуют о достаточной стабильности н-алкан-2-онов в различных климатических условиях. Предложено рассматривать эти соединения как индикаторы палеоклимата, для этого авторы работы [8] ввели коэффициент КЕТ. Значения КЕТ находились в соответствии со значениями коэффициента пыльцы Abies/Cyperaceae, на основе которого определены периоды более влажного/менее влажного климата в голоцене. Повышенные коэффициенты КЕТ зафиксированы в торфянике Hongyuan (Китай) в периоды более теплого/влажного климата из-за усиления муссона [8].



Рис. 1. Значения индексов ACL (а), Paq (б), CPI (в) и KET (г) в растениях-торфообразователях. Количество образцов: сфагновые мхи (9), травяные растения (4), вересковые кустарнички (4).

В большинстве западно сибирских сфагновых мхов значения коэффициента КЕТ находятся в пределах 0.4-0.8 (рис. 1, г). Для вида S. fuscum отмечена тенденция роста коэффициента со снижением среднегодовой температуры окружающей среды и увеличением влажности климата или обводненности болотных экотопов. В других растениях наблюдается более широкий разброс в значении *КЕТ*: в травяных растениях – от 0.4 до 1.0, в вересковых кустарничках – от 0.1 до 1.1. Поскольку в других растениях н-алкан-2-оны гораздо менее распространены, чем во мхах, ожидается, что они не вносят значительный вклад в органическое вешество верхового торфа. Следовательно, в сфагновых торфах коэффициент КЕТ можно потенциально рассматривать как индикатор условий их образования.

Биомаркеры в торфах. Типичное распределение *н*-алканов в липилах торфа показано на рис. 2. Во всех образцах преобладали нечетные *н*-алканы с распределением в основном от C_{12} (C_{13}) до $C_{33}\,(C_{35})$ и максимумом либо при $C_{25}\,(C_{23})$ (рис. 2, а), либо C₃₁ (C₂₉) (рис. 2, б). Подобное распределение н-алканов в составе сфагновых мховгидрофитов и мочажинном торфе, а также в составе S. fuscum и фускум-торфе отмечено в работах [2, 17, 24, 27, 28]. В пушицевых и кустарничковом торфах преобладали гомологи С₂₇-С₃₁, что характерно для рассмотренных нами трав и кустарничков верховых болот (рис. 2, в, г). Большинство (13) образцов фускум-торфа показали максимум на С₂₅, что отчетливо указывает на мох S. fuscum как основной источник OB этих торфов.

Однако для трех образцов фускум-торфа наиболее распространенным *н*-алканом был C_{31} , еще для одного – C_{29} . В 5 мочажинных торфах максимум распределения *н*-алканов приходился на C_{23} , доминирующий в топяных мхах, еще в двух образцах – на C_{27} и C_{29} .

Смещение распределения н-алканов в торфе в высокомолекулярную область по сравнению со мхами может служить индикатором изменений в составе растительности и условиях окружающей среды в процессе торфообразования. Иногда, даже в сфагновом торфе, на распределение *н*-алканов может влиять присутствие остатков других видов растений, поэтому в этом случае распределение алканов может не соответствовать ботаническому составу торфа [14, 29]. Кроме того, вклад н-алканов в состав органического вещества торфа v разных видов растений различается, что видно, например, по более высокому содержанию н-алканов в вересковых кустарничках по сравнению с другими торфообразующими растениями [2, 12, 30]. В большинстве западно-сибирских сфагновых торфов вклад растений, не относящихся к сфагновым мхам, довольно ограничен, т.е. преобладание н-алканов С23 (С25) свидетельствует о том, что другие виды не вносят значительный вклад в формирование торфа. Только в формирование некоторых образцов торфа, в которых преобладают гомологи С27-С31, другие растения, а именно травы, вересковые кустарнички, некоторые древесные растения, по-видимому, вносили больший вклад в исходные растительные сообщества в сравнении с результатами, полученными



Рис. 2. Параметры состава *н*-алканов и *н*-алкан-2-онов в мочажинном торфе лесотундры (а), фускум-торфе средней тайги (б), пушицевом торфе лесостепи (в) и кустарничковом торфе северной тайги (г).

при определении ботанического состава, где их количество незначительно [16]. Эти растения более активно разлагаются в торфе по сравнению со сфагновыми мхами. Поскольку интенсивная гумификация растений происходит преимущественно в верхнем аэробном слое торфяной залежи, то более высокое содержание высокомолекулярных алканов $C_{27}-C_{31}$ свидетельствует о более теплом и/или сухом климате во время отложения этого торфа. Следовательно, по распределению высокомолекулярных *н*-алканов в торфе можно проводить более качественную реконструкцию исходных растительных сообществ и климатических условий.

Ряд *н*-алкан-2-онов в торфах простирался в основном от C_{19} до C_{33} , со значительным преобладание мнечетных гомологов. В целом было явное преобладание C_{27} , в сфагновых торфах на втором месте по содержанию были гомологи C_{25} и C_{29} (рис. 2, а, б), в пушицевых и кустарничковом – C_{29} (рис. 2, в, г).

Сравнительный анализ состава биомаркеров в растениях и торфах верховых болот Западной Сибири. Результаты исследования состава н-алканов и н-алкан-2-онов в растениях верховых болот могут быть использованы для интерпретации источников этих соединений в торфе. В образцах торфа средние значения индекса ACL (26.3–28.1) (табл. 2, рис. 3, а) близки к средним значениям этого показателя для травяных растений (26.5–28.2) (табл. 1, рис. 1, а). Среднее значение Paq (0.37–0.67) в поверхностных торфах также сходно с таковым у травяных растений (0.36-0.56). Значения коэффициента КЕТ (0.3-0.6) в сфагновом торфе (рис. 3, г) несколько ниже, чем у мхов (0.4–0.8) (рис. 1, г). Таким образом, сфагновый торф имеет более высокое значение коэффициентов ACL и низкое – Рад и КЕТ по сравнению со мхами. Авторы работы [23], получившие подобные результаты при изучении растений и торфа Китая, предложили другое объяснение. Они предположили, что н-алканы С23 и С25, доминирующие во мхах, могут подвергаться преимущественной деградации по сравнению с их гомологами с более длинными цепями, что маскирует ведущий вклад в торф н-алканов сфагновых мхов. По нашему мнению, смещение распределения н-алканов в высокомолекулярную область в сфагновых торфах по сравнению со мхами, вероятнее всего, обусловлено тем, что для западносибирских олиготрофных сообществ со S. fuscum типичны присутствие и даже значительное участие сосны, вересковых кустарничков и пушицы, а для топяных – шейхцерии, осок, иногда пушицы. В связи со значительной подверженностью этих растений деструкции в процессе торфообразования [31, 32] содержание их остатков в торфах резко понижается, а остатков сфагновых мхов соответственно возрастает, обычно до 90-95%. Однако продукты распада органического вещества, в том числе н-алканы, сохраняются в торфе. Сфагновый торф имеет более низкие значения индекса нечетности *CPI* (5.4–7.4) (рис. 3, в), чем травяные и особенно кустарнич-



Рис. 3. Значения индексов ACL (а), Paq (б), CPI (в) и KET (г) в верховых торфах. Количество образцов: мочажинный торф (7), фускум-торф (18), пушицевый + кустарничковый (4), суммарно (29).



Рис. 4. Параметры состава *н*-алканов и *н*-алкан-2-онов в верховых торфах разных природно-климатических зон Западной Сибири.

ковые растения (рис. 1, в), что подтверждает влияние разложения этих групп растений на состав *н*-алканов в торфах.

Состав торфа и в том числе его липидной части помимо вида преобладающего растительного источника определяется еще и другими факторами, прежде всего гидротермическими условиями болотных экотопов и климата во время отложения торфа. Низкие величины индекса *ACL* и высокие значения индекса влажности *Paq* зафиксированы для образцов верхового торфа северной тайги, лесотундры и тундры Западной Сибири — районов с наиболее низкой среднегодовой температурой воздуха (рис. 4, а, б).

Согласно полученным нами данным, наиболее выраженная связь со средней температурой окружающей среды зафиксирована для коэффициента *KET* (рис. 4, в): его значения увеличиваются в образцах торфа в направлении от юга к северу параллельно снижению температуры и увеличению влажности климата или обводненности болотных экотопов. Коэффициенты *КЕТ* для *н*-алкан-2-онов и *Paq* для *н*-алканов меняются однонаправленно от южных природно-климатических зон к северным, однако, степень корреляции для *КЕТ* существенно выше. Таким образом, для верховых торфов коэффициент *КЕТ*, рассчитанный по составу *н*-алкан-2-онов, потенциально может быть полезным маркером гидротермических условий торфообразования, но необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

выводы

 Изучены возможные взаимосвязи между молекулярным составом липидных биомаркеров, таких как *н*-алканы и *н*-алкан-2-оны, и различными видами растений (сфагновых мхов, травяных растений, вересковых кустарничков) и торфов верховых болот, произрастающих в разных природно-климатических зонах Западной Сибири.

2. Для исследованных растений значения коэффициента ACL понижаются, а Paq повышаются от вересковых кустарничков к травяным растениям и далее к сфагновым мхам, что соответствует экологическим требованиям этих групп растений к степени обводненности болотных экотопов. Существенные отличия Paq разных групп растений потенциально могут использоваться для определения доли их *н*-алканов в верховых торфах.

3. Виды торфа при низкой степени разложения наследуют распределение *н*-алканов и *н*-алкан-2-онов, характерное для исходных растительных сообществ. Так, преобладающим гомологом *н*-алканов в большинстве видов топяных сфагновых мхов и мочажинном торфе является C_{23} , у мха *S. fuscum* и фускум-торфа доминирует гомолог C_{25} . Максимум в распределении *н*-алкан-2-онов всех мхов и сфагновых торфов приходится на гомолог C_{27} .

4. Средние значения коэффициента ACL в сфагновых торфах выше, а Paq ниже, по сравнению со мхами, однако это не исключает ведущего вклада в торф *н*-алканов из сфагновых мхов, так как более низкомолекулярные соединения могут подвергаться преимущественной деградации по сравнению с высокомолекулярными.

5. Средние значения коэффициента *Paq* в сфагновых торфах выше по сравнению с кустарничковыми и пушицевыми, что соответствует водным режимам их формирования. Значительное снижение показателей *Paq* для некоторых сфагновых торфов по сравнению со средним значением свидетельствует о вторичном изменении их свойств, возможно, в связи с возрастанием дренированности участка болота или влиянием пожаров.

6. Установленная тенденция увеличения значений коэффициента *КЕТ* в образцах торфа при понижении средней температуры окружающей среды, вероятнее всего связанная со снижением микробиологической активности при деструкции торфа в более холодных климатических условиях, свидетельствует о возможности использования этого коэффициента как индикатора температурного режима болотных палеоэкотопов и палеоклимата.

7. Существенное варьирование показателей *Paq, KET* и *CPI* в торфах одного вида, формирующихся в сходных природно-климатических условиях, также может быть обусловлено вторичным изменением их свойств из-за резких смен водного режима болотных экотопов в условиях континентального климата Западной Сибири.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2021

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7) и ИМКЭС СО РАН (НИОКТР 121031300155-8), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nott C.J., Xie S., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M., Evershed R.P. // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 231.
- 2. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. // Org. Geochem. 2002. V. 33. P. 675.
- 3. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendall E.G., Huang Y. // Org. Geochem. 2006. V. 37. P. 1505.
- Ortiz J.E., Gallego J.L.R., Torres T., Díaz-Bautista A., Sierra C. // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 454. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.02.003
- Naafs B.D.A., Inglis G.N., Blewett J., McClymont E.L., Lauretano V., Xie S., Evershed R.P., Pancost R.D. // Glob. Planet. Chang. 2019. V. 179. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.05.006
- Тюремнов С.Н., Ларгин И.Ф., Ефимова С.Ф., Скобеева Е.И. Торфяные месторождения и их разведка. М., Недра, 1977. 264 с.
- Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 745.
- Zheng Y., Zhou W., Liu X., Zhang C.L. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 25. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.10.003
- 9. Eglinton G., Hamilton R.J. // Science. 1967. V. 156. P. 1322.
- Freeman K.H., Pancost R.D. Biomarkers for Terrestrial Plants and Climate. In Treatise on Geochemistry: Second Edition. Elsevier Inc, 2013. V. 12. P. 395. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01028-7
- 11. Baas M., Pancost R., van Geel B., Sinninghe Damsté J.S. // Org. Geochem. 2000. P. 31. № 6. P. 535. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00037-1
- Ortiz J.E., Díaz-Bautista A., Aldasoro J.J., Torres T., Gallego J.L.R., Moreno L., Estébanez B. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 586. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.04.009
- Bush R.T., McInerney F.A. // Geochim. Cosmochim. Acta 2013. V. 117. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016
- Andersson R.A., Kuhry P., Meyers P., Zebühr Y., Crill P., Mörth M. // Org. Geochem. 2011. V. 42. P. 1065. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.020
- Ronkainen T., McClymont E.L., Väliranta M., Tuittila E.-S. // Org. Geochem. 2013. V. 59. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.03.005
- Ortiz J.E., Borrego Á.G., Gallego J.L.R., Sánchez-Palencia Y., Urbanczyk J., Torres T., Domingo L., Estébanez B. // Org. Geochem. 2016. V. 95. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.009
- 17. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 225. [Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya, 2019. № 3. Р. 225]. https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034558

- Nichols J.E., Huang Y. // Org. Geochem. 2007. V. 38. P. 1972. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.07.002
- Zhang Y., Huang X., Wang R., Naafs B.D.A. // Chem. Geol. 2020. V. 544. P. 119622. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119622
- Bush R.T., McInerney F.A. // Org. Geochem. 2015. V. 79. P. 65.
- 21. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A. // Atmos. Environ. 2000. V. 34. P. 1167.
- 22. Diefendorf A., Freimuth E. // Org. Geochem. 2017. V. 103. P. 1.
- Zhao B., Zhang Y., Huang X., Qiu R., Zhang Z., Meyers P.A. // Org. Geochem. 2018. V. 124. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.07.008
- Bingham E.M., McClymont E.L., Väliranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. // Org. Geochem. 2010. V. 41. P. 214.
- 25. Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S. // Org. Geochem. 2007. V. 38. P. 1927.
- Andersson R.A., Meyers P.A. // Org. Geochem. 2012. V. 53. P. 63.

- 27. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Дучко М.А. // ХТТ. 2017. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2017. № 51. Р. 195. https://doi.org/10.3103/S0361521917040097]. https://doi.org/10.7868/S0023117717040016
- 28. Серебренникова О.В., Дучко М.А., Коронатова Н.Г., Стрельникова Е.Б. // ХТТ. 2018. № 1. С. 38. [Solid-FuelChemistry, 2018. № 52. Р. 36. https://doi.org/10.3103/S0361521918010081]. https://doi.org/10.7868/S0023117718010085
- 29. *Schellekens J., Buurman P. //* Geoderma. 2011. V. 164. P. 112.
- Huang X., Xue J., Zhang J., Qin Y., Meyers P.A., Wang H. // Org. Geochem. 2012. V. 44. P 1. https://doi.org/10.1177/0959683612450202
- Vishnyakova E.K., Koronatova N.G., Kosykh N.P. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. C. 012025. https://doi.org/10.1088/1755-1315/201/1/012025
- 32. Никонова Л.Г., Головацкая Е.А., Курьина И.В., Курганова И.Н. // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1092. [Eurasian Soil Science, 2019. V. 52. № 9. Р. 1101. https://doi.org/10.1134/S1064229319090060]. https://doi.org/10.1134/S0032180X19090065

УДК 579.873.6.017.7

РОЛЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ДЕТОКСИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕ

© 2021 г. Е. В. Линкевич^{1,*}, Н. В. Юдина^{1,**}, А. В. Савельева^{1,***}

¹ ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия *e-mail: maltseva2@gmail.ru **e-mail: natal@ipc.tsc.ru ***e-mail: anna@ipc.tsc.ru Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 10.02.2021 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

Исследовано влияние концентрации и состава гуминовых кислот (ГК) на биодеструкцию нефтяных углеводородов. ГК получены из бурого окисленного угля щелочной экстракцией и при механообработке угля в присутствии 3 и 8 мас. % NaOH (ГК1 и ГК2). Показано, что твердофазный щелочной гидролиз в присутствии 8 мас. % NaOH с последующим выделением ГК2 водой приводит к повышению степени ароматичности и количества фенольных групп. Почвенная микрофлора, стимулированная ГК1 и ГК2, обладает повышенной деструктивной нефтеокисляющей активностью. Методом спектрофотометрии установлено снижение концентрации фенантрена в растворе за счет образования комплекса при взаимодействии с гуминовыми кислотами.

Ключевые слова: уголь, гуминовые кислоты, высокопарафинистая нефть, биодеградация, гетеротрофы, углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117721050042

введение

Проблема детоксикации, очистки и восстановления свойств и плодородия почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, является важной и актуальной в деятельности нефтедобывающих, транспортирующих и нефтеперерабатывающих предприятий. К наиболее токсичным компонентам нефти относятся легкие фракции и ароматические углеводороды. Большую опасность для живых организмов представляет группа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), характеризующихся ярко выраженной мутагенностью и канцерогенностью [1].

Способы ликвидации последствий нефтезагрязнения почвы и водных бассейнов, помимо сорбционных процессов, основаны на биодеградации нефтяных углеводородов, связывании и детоксикации органических загрязнителей [2]. Интенсивность и характер биодеградации нефтяных углеводородов в почве определяются питательной средой и функциональной активностью углеводородокисляющих микроорганизмов, присутствующих в почве [3, 4]. При этом предполагается не только внесение биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющие микроорганизмы, но и активация аборигенной микрофлоры загрязненных объектов [2]. Сырьем для производства биопрепаратов служат торф и бурый уголь, поверхностно активными веществами которых являются гуминовые кислоты (ГК), стимулирующие активность микроорганизмов при биодеградации углеводородов [5–7].

Сорбционные и детоксицирующие свойства ГК по отношению к органическим загрязнителям зависят от их функционального состава. Способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи определяется наличием в молекулах ГК широкого спектра функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами [8, 9]. Благодаря этому ГК связывают экотоксиканты (пестициды, полициклоароматические углеводороды, тяжелые металлы) в нетоксичные комплексы [10–13].

Структурно-групповые параметры ГК определяются способом их выделения [14—16]. Установлено, что при минимальных значениях количества щелочи выход ГК понижен, но при этом выше их степень ароматичности и биологическая активность [17]. Условия механообработки (МО) твердых каустобиолитов позволяют снизить щелочность среды и при этом повысить выход ГК и детоксицирующую способность [18, 19].

Цель данной работы — исследование влияния способа выделения ГК на их детоксицирующие свойства по отношению к нефтяным углеводородам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами являлись гуминовые кислоты (ГК), выделенные из бурого окисленного угля (ОУ, месторождение Чай-Кэнул, Китай). Техническая характеристика ОУ: зольность – 16.8 мас. % влажность – 16.7 мас. %, содержание ГК – 35.7 мас. %.

Механообработку угля проводили в планетарной мельнице АГО-2 (Новосибирск) в присутствии 3 и 8 мас. % NaOH (х.ч., "ХПК-Групп", Пенза) [20, 21].

Гуминовые вещества из исходного угля и после МО с 3 мас. % (ГК1) выделяли 0.1 н. NaOH при температуре 90°С в течение 1 ч (рН 11.5), из угля после МО с 8 мас. % NaOH (ГК2) – дистиллированной водой при 20°С (рН 8.5). Растворы фильтровали и осаждали ГК 0.1 н. HCl (рН 2). Осадок ГК промывали на фильтре дистиллированной водой.

Содержание кислых ионогенных групп в ГК определяли методом потенциометрического титрования. Навеску ГК растворяли в 0.1 н. NaOH, добавляли насыщенный раствор NaCl (ч., "ХПК-Групп", Пенза) для создания постоянной ионной силы раствора и титровали 0.1 н раствором HCl (Химпром, Кемерово).

Элементный состав гуминовых кислот определяли на элементном анализаторе Vario El Cube (Германия). Фрагментный состав получен методом ЯМР ¹³С-спектрометрии на радиоспектрометре Bruker 300 (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции 0.6 с, интервал между импульсами 8 с при ширине импульса 90°, длительность накопления спектра 24 ч. Навеску препарата 50–70 мг растворяли в 0.7 см³ 0.3 M NaOD.

Вольтамперометрическим методом катодного восстановления кислорода с использованием ртутного пленочного электрода определяли критерий антиоксидантной активности (AOA) *К*. Фоновым электролитом являлся фосфатный буфер ("ИМС", Москва, pH 6.8). Навеску анализируемого вещества $5 \cdot 10^{-3}$ г растворяли в 5 мл 0.1 н NaOH. Антиоксидантная активность *К* отражает количество кислорода и активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантом за минуту времени [22].

$$K = C_{\rm O_2}^0 (1 - I/I_0)/t,$$

где I – ток электровосстановления (ЭВ О₂) в присутствии ГК в растворе, мкА; I_0 – ток ЭВ О₂ в отсутствие ГК в растворе, мкА; $C_{O_2}^0$ – исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t – время протекания процесса, мин.

Для создания нефтезагрязнения в дерновоподзолистую почву при интенсивном перемешивании вносили высокопарафинистую нефть в количестве 15 г/кг. Детоксицирующими агентами нефтезагрязнений являлись растворы ГК при рН 7 и концентрации 0.005–0.05 мас. %. В течение 8 нед. определяли численность почвенной микрофлоры на примере гетеротрофов разных физиологических групп методом посева на селективные среды. Контролем служила численность микроорганизмов в чистой и нефтезагрязненной почве.

В нефтезагрязненной почве определяли содержание битумоидов экстракцией хлороформом. Методом колоночной хроматографии из сырой нефти и битумоидов в образцах нефть/почва/ГК (НПГК), нефть/почва/ГК1 (НПГК1) и нефть/почва/ГК2 (НПГК2) выделяли парафинонафтеновые углеводороды (ПНУВ), ароматические углеводороды (АУВ), смолы и асфальтены.

Индивидуальный состав *н*-алканов анализировали на газовом хроматографе *Agilent*-6890 (США). Калибровка проводилась с использованием $n-C_{20}$.

Для количественной оценки взаимодействия фенантрена с ГК в водной среде использовался метод спектрофотометрии на спектрофотометре Agilent Cary Win (США). В исследуемый раствор с известной концентрацией фенантрена (5 · 10^{-5} — $4 \cdot 10^{-4}$ г/л) добавляли раствор ГК с концентрацией 0.005—0.01 г/л и определяли оптическую плотность при той же длине волны. Математическую обработку полученных спектров осуществляли с помощью программы Assayer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что на выход и состав ГК существенно влияют условия щелочной экстракции. Согласно [12, 21], для максимального извлечения ГК из угля требуется проводить экстракцию с повышенным количеством щелочи. Исследования показали, что при щелочной экстракции ОУ извлекается 35.7 мас. % ГК, в процессе МО угля с 3 мас. % NaOH – 55.4 мас. %, а при 8 мас. % NaOH образуются механокомпозиты, из которых водой экстрагируется 79.0 мас. % водорастворимых гуминовых веществ, содержащих 61.4 мас. % ГК.

По результатам анализа элементного состава ГК1 и ГК2 в большей степени обогащены кислородом по сравнению с ГК, выделенными щелочной экстракцией (табл. 1). Данные ЯМР ¹³С-спек-

Параметр	ГК	ГК1	ГК2
Атомное отношение			
H/C	1.14	1.15	1.16
O/C	0.48	0.51	0.54
Фрагментный состав			
$C_{ar} + C_{ar}O$	40.0	42.0	45.2
$C_{ar}/\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$	0.28	0.32	0.37
C _{alk} O/C _{alk}	0.37	0.32	0.28
Содержание С=О, отн. %	15.8	13.6	14.5

Таблица 1. Элементный и фрагментный состав гуминовых кислот

троскопии свидетельствуют об одинаково высокой степени ароматичности ($\Sigma C_{ar} + C_{ar}O$) молекул. В ГК1 и ГК2 повышается доля окисленных ароматических фрагментов, представленных в виде показателя $C_{ar}O/C_{ar} + C_{ar}O$, и снижается содержание окисленных алкильных фрагментов С_{аlk}O/С_{alk} (табл. 1). По результатам потенциометтитрования кислородсодержащих рического групп в ГК2 в большей степени возросло содержание фенольных гидроксилов и снизилось количество карбоксильных групп (табл. 2). Более мягкие условия щелочной экстракции ГК2 (рН 8.5) определили фрагментный и функциональный состав молекул.

При окислении органических веществ в качестве первичных продуктов реакции образуются гидропероксиды, которые распадаются на радикалы, зарождающие цепи окисления с образованием активных форм кислорода (АФК), что приводит к оксидативному стрессу. АФК постоянно образуются в живых клетках как продукты нормального метаболизма кислорода и являются причиной их разрушения [23]. Нейтрализация радикалов и прекращение цепной реакции в биологических объектах осуществляются антиоксидантами (АО). Механизм действия АО ГК заключается в реакции диспропорционирования АФК [22].

$$\rightarrow O_2 + e^- + H^+ \rightleftharpoons HO_2^{-}$$

$$HO_2^{-} + e^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\Gamma K} 2H_2O + O_2$$

Антиоксидантная активность (K) существенно возрастает для образца ГК2, в составе молекул которых выше доля ароматических фрагментов и фенольных гидроксилов. Это обеспечивает контроль АФК и является важной протекторной системой в биохимических процессах (табл. 2).

Снижение щелочности при экстракции, как показали авторы [17], приводит к увеличению степени ароматичности и количества гидроксильных групп в составе ГК1 и ГК2, которые способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Окисление нефти начинается сразу после ее попадания в почву. Общими чертами этого процесса являются разрушение метано-нафтеновых фракций, относительное увеличение доли смолистых веществ в нефти, переход части нефтяных компонентов в нерастворимые в органических растворителях формы. Скорость изменения содержания отдельных углеводородов и фракций зависит от природно-климатических зон, состава исходной нефти и стимулирования биодеградации нефти.

Количество битумоидов в почве без добавок ГК через 8 нед. эксперимента составило 96.0 мас. % (рис. 1). При обработке почвы водными растворами гуминовых кислот максимальная степень деградации нефти наблюдалась при концентрации 0.03 мас. %. При более высоких концентрациях отмечено снижение стимулирующего эффекта ГК, отразившегося на биодеградации нефтяных углеводородов. Из этого эксперимента следует, что процесс биодеградации нефти при низких концентрациях превалирует над процессом адсорбции, проявляющимся при более высоких концентрациях ГК.

В чистой и нефтезагрязненной почвах параллельно деградации нефти определялась численность гетеротрофных микроорганизмов через 8 нед культивирования (рис. 2). В чистой почве

Таблица 2. Функциональный состав и критерий антиоксидантной активности гуминовых кислот

Образен	Функци	юнальный состав, мг-з	окв./г	
Oopasei	ArOH	ArCOOH	C _n COOH	к, мкмолб/л мин
ГК	9.1 ± 0.2	4.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.368
ГК1	10.3 ± 0.4	5.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.438
ГК2	11.8 ± 0.3	4.5 ± 0.2	0.8 ± 0.1	0.695



Рис. 1. Зависимость степени деградации нефти от концентрации гуминовых кислот.

гетеротрофные микроорганизмы присутствуют в количестве 3.5 · 10⁵ кл/г. В нефтезагрязненной почве их численность резко падает и максимально возрастает при добавлении раствора ГК2 в концентрации 0.03 мас. %.

Корреляция межлу деградацией и численностью микрофлоры отразилась на составе битумоидов, экстрагируемых из нефтезагрязненной почвы. В табл. 3 показано, что за исследуемый период времени в битумоидах снизилось количество парафинонафтеновых углеводородов, в меньшей степени – содержание ароматических углеводородов. При этом возросло содержание смол и асфальтенов. Изменения в составе битумоидов связаны с усилением активности почвенной углеводородокисляющей микрофлоры. Повышение биодоступности связывают с образованием комплекса ГК с углеводородами и целенаправленным переносом его к клеткам бактерий. В [24] показано, что после МО углей выделенные ГК характеризуются возрастанием поверхностной активности, что связано с увеличением гидрофобности молекул и количества кислородсодержащих групп.

Таблица 3. Групповой состав нефти и битумоидов из нефтезагрязненной почвы

Состав		Содержан	ие, мас. %	
	нефть	НПГК	НПГК1	НПГК2
ПНУВ	83.2 ± 7.5	76.3 ± 6.0	75.4 ± 6.3	73.4 ± 6.3
АУВ	11.2 ± 0.9	9.2 ± 0.8	9.1 ± 0.9	8.8 ± 0.8
Смолы	4.0 ± 0.4	10.0 ± 0.9	10.5 ± 0.8	12.8 ± 0.8
Асфальтены	1.6 ± 0.1	4.5 ± 0.4	5.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5



Рис. 2. Количество гетеротрофных бактерий в нефтезагрязненной почве в присутствии гуминовых кислот.

Известно, что среди нефтяных компонентов микробиологической деградации в первую очередь подвергаются УВ нормального строения. Изменения в составе н-алканов в образцах битумоидов НПГК и НПГК2 наиболее наглядно демонстрируют деструкцию углеводородов (рис. 3). В составе *н*-алканов из битумоидов снижается содержание углеводородов $C_{12}-C_{19}$. Максимум в молекулярно-массовом распределении *н*-алканов в нефти приходится на $C_{17}-C_{18}$, в битумоидах НПГК – $C_{19}-C_{21}$, НПГК2 – $C_{22}-C_{24}$.

Для оценки деградации нефти используют показатели, приведенные в табл. 4. Содержание *н*-алканов C_{12} - C_{18} в нефти выше в 1.5–1.6 раза по сравнению с битумоидами из нефтезагрязненной почвы. При этом в битумоидах НПГК и НПГК2 возросло содержание *н*-алканов C₁₉-C₂₇, менее подверженных микробиологической деструкции за указанный период времени. Об уменьшении доли углеводородов средней молекулярной массы свидетельствует изменение показателя нС₁₇/нС₂₇. Процесс биохимического окисления углеводородов связан с изменением разветвленности углеводородных цепей. Показатель $iC_{19} + iC_{20}/HC_{17} + HC_{18}$ позволяет оценить глубину процессов биодеградации нефти. Из табл. 4 видно, что в битумоиде НПГК2 в большей степени снижается содержание $iC_{19} + iC_{20}$. Исходя из этого, присутствие гуминовых кислот в почве стимулирует процесс биохимического окисления.

Известно, что три- и тетрациклические углеводороды в нефти подвержены биодеградации [25]. Роль ГК в снижении токсичности нефтяных АУВ заключается в связывании их в комплексы за счет наличия в структуре гидрофобного ароматического каркаса. Этот факт подтверждается мето-



Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение н-алканов в битумоидах из НП, НПГК НПГК2.

дом спектрофотометрии при определении конпентрании фенантрена, поглошенного молекулами ГК. Образование комплекса ГК-АУВ зависит от концентрации ГК и фенантрена (рис. 4). Максимальное поглощение фенантрена образцом ГК наблюдалось при его концентрации 5 · 10⁻⁴ г/л и составило 43 отн. %. При возрастании концентрации фенантрена остаточная доля токсичного вещества в растворе увеличивается, что указывает на ограниченную поглощающую способность ГК. Наибольший эффект связывания фенантрена отмечается в присутствии молекул ГК2, характеризующихся большей степенью ароматичности. При увеличении концентрации ГК образуются крупные мицеллоподобные агрегаты, затрудняющие доступ молекул фенантрена к ароматическим фрагментам, поэтому их взаимодействие в этом случае не столь значительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышенной деструктивной окислительной активностью по отношению к нефти обладает почвенная микрофлора, стимулированная подвижными водными растворами гуминовых кис-

Таблица 4. Показатели деградации нефти

Показатель	Нефть	НПГК	НПГК2
ΣнС ₁₂ -нС ₁₈	42.8	29.2	26.5
ΣнС ₁₉ -нС ₂₇	51.4	57.7	61.0
нС ₁₇ /нС ₂₇	2.9	1.9	1.9
$\Sigma i C_{19} + i C_{20} / H C_{17} + H C_{18}$	0.28	0.8	0.7
$2 H C_{29} / H C_{28} + H C_{30}$	1.02	0.9	0.8



Рис. 4. Зависимость поглощения фенантрена гуминовыми кислотами от концентрации фенантрена в растворе.

лот. Максимальная деструкция нефти и рост численности гетеротрофных микроорганизмов наблюдались в присутствии 0.03 мас. % ГК, молекулы которых характеризуются большей гидрофобностью и количеством кислородсодержащих групп. Увеличение концентрации ГК вызвало снижение уровня деградации нефтяных углеводородов, что может быть связано с ингибированием деятельности микроорганизмов.

Стимулирование растворами ГК процесса окислительной деструкции нефтяных углеводородов подтверждается уменьшением количества легких углеводородов и ростом доли смолистых компонентов. Модельный эксперимент с детоксикацией фенантрена показал, что существенное снижение его концентрации достигается в присутствии гуминовых кислот с более высокой долей ароматических фрагментов в их составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН № 1210315000498 НИОКТР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гречищева Н.Ю., Перминова И.В., Мещеряков С.В. // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20 (1). С. 30. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-1-30-36
- Филатов Д.А., Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 8. С. 386. https://doi.org/10.7868/S0028242117040050
- 3. Roger C., Prince, Bryan M. Hedgpeth, Aaron D. Redman // Open J. Marine Sci. 2019. V. 19. № 3. P. 113.
- 4. Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Матис Е.Я., Сваровская Л.И. // Почвоведение. 2010. Т. 43. № 2 С. 229. [Eurasian Soil Science, 2010. V. 43. № 2. Р. 210. https://doi.org/10.1134/S1064229310020110]
- Prince R.C., Hedgpeth B.M., Redman A.D. and Butler J.D. // Open J. Marine Sci. 2019. 9. P. 113.
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C., Mesta-Howard A.M. //Biodégradation. 2004. V. 15. № 3. P. 145. https://doi.org/10.4236/ojms.2019.93009
- Chioma Chikere, Blaise Ositadinma Chikere, Gideon Okpokwasili // African J. Biotechnol. 2009. V. 8. № 11. P. 2535.
- 8. *Sutton R.* // Environ. Sci. Tech. 2005. V. 39. № 23. P. 9009.

https://doi.org/10.1021/es050778q

- 9. *Liang Y.-N., Britt D.W., McLean J.E.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 74. № 6. P. 1368.
- 10. *Smith K.E., Thullner M., Wick L.Y., Harms L.Y.* // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 19. P. 7205. https://doi.org/10.1021/es803661s
- Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Чайковская О.Н., Нечаев Л.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 9. С. 1676. [Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011. V. 85. № 9. P. 1558. https://doi.org/10.1134/S0036024411090147]
- Aniefiok E., Nicola F. Hanney, Kirk T. Semple // Intern. J. Environmental Bioremediation & Biodegradation. 2015. V. 3 № 2. P. 40. https://doi.org/10.12691/ijebb-3-2-1

- Shirshin E.A., Budylin N.Yu., Fadeev V.V., Perminova I.V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. P. 842. https://doi.org/10.1039/c6pp00052e
- Tchaikovskaya O.N., Yudina N.V., Mal'tseva E.V. Sokolova I.V. // Luminescence. 2005. № 20. P. 187– 191. https://doi.org/10.1002/bio.818
- 15. Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И. // ХТТ. 2018. № 6. С. 16. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52, по 6. Р. 356. https://doi.org/10.3103/S0361521918060101]. https://doi.org/10.1134/S0023117718060117
- Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I. // Environmental Technology & Innovation. 2018. V. 11. P. 74. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010
- 17. Жеребцов С.И., Вотолин К.С., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Дугаржан Ж., Исмагилов З.Р. // XTT. 2019. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. Р. 253. https://doi.org/10.3103/S0361521919050124]. https://doi.org/10.1134/S0023117719050128
- 18. *Tchaikovskaya O.N., Yudina N.V., Nechaev L.V., Mal'tseva E.V.* // Luminescence. 2016. V. 31. № 5. P. 1098. https://doi.org/10.1002/bio.3077
- Савельева А.В., Мальцева Е.В., Yudina N.V., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 2. С. 263–268. https://doi.org/10.15372/KhUR20160221
- Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. // Rus. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 5. P. 651. https://doi.org/10.1007/s11172-015-0997-0
- Юдина Н.В., Савельева А.В., Линкевич Е.В. // ХТТ. 2019. № 1. С. 34. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 1. Р. 29. https://doi.org/10.3103/S0361521919010099] https://doi.org/10.1134/S0023117719010092
- 22. Юдина Н.В., Савельева А.В., Иванов А.А., Короткова Е.И., Ломовский О.И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 48–53. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2004. V. 77. № 1. Р. 46. https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000024574.01023.fe]
- Klein O.I., Kulikova N.A., Filimonov I.S., Koroleva O.V., Konstantinov A.I. // Soils and Sediments. 2018. V. 18. № 4. P. 1355. https://doi.org/10.1007/s11368-016-1507-1
- 24. Юдина Н.В., Савельева А.В., Ломовский О.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 4. С. 637. https://doi.org/10.15372/KhUR2019156
- 25. Антипенко В.Р., Баканова О.С., Филатов Д.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 50. № 5. С. 508–515. https://doi.org/10.1134/S0028242119050022