

**КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ж. БАЛАСАГЫНА**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И. РАЗЗАКОВА**

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Диссертационный совет д 02.24.692

На правах рукописи

УДК [544.353.2+544.726](043.3)

ХАРЧЕНКО АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ГУМИН БУРОГО УГЛЯ: ВЫДЕЛЕНИЕ, АНАЛИЗ,
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ В
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек-2024

Работа выполнена на кафедре ЮНЕСКО физической и коллоидной химии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына и на кафедре электроники и микроэлектроники Кыргызско-Российского славянского университета им. Б.Н. Ельцина

Научный руководитель: **Карабаев Султан Осмонович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры ЮНЕСКО физической и коллоидной химии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына, Кыргызская Республика, г. Бишкек.

Официальные оппоненты: **Сейлханова Гульзия Амангельдыевна**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии, катализа и нефти Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы.

Тимофеев Сергей Васильевич, кандидат химических наук, заведующий отделом политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран открытого акционерного общества «Пластполимер», Российская Федерация, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Республиканское государственное предприятие «Институт проблем горения» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, 050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172.

Защита диссертации состоится 14 мая 2024 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 02.24.692 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) химических наук при Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына, Кыргызском государственном техническом университете им. И. Раззакова, Ошском государственном университете по адресу: 720033, г. Бишкек, ул. Фрунзе, 547. Идентификатор доступа к защите диссертации в режиме онлайн: <https://vc.vak.kg/b/022-tml-ajx-hs0>.

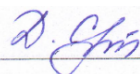
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеках Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына, 720033, г. Бишкек, ул. Жибек Жолу, 394), Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова, 720044, г. Бишкек, пр. Ч. Айтматова, 66, Ошского государственного университета 723500, г. Ош, ул. Борубаева, 2, на сайте https://vak.kg/diss_sovety/d-02-24-692/.

Автореферат разослан 12 апреля 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



Субанкулова Д.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Супрамолекулярная химия лежит в основе нынешних нанотехнологических исследований, открывает широкие возможности для создания различных видов молекулярных наноструктур. Охватывая разнообразные явления из различных областей, от физики организованных конденсированных фаз до биологии больших молекулярных ансамблей, супрамолекулярная химия вырастает до супрамолекулярной науки - химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных взаимодействий.

Супрамолекулярные ансамбли, такие как надмолекулы гуминовых кислот и гумина, выделенные из бурых углей, обладают вполне определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами. Они способны к различным типам взаимодействий: координационные взаимодействия с ионами металлов, электростатические силы, водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия и т. д.

В научной литературе имеется большое число обзоров, посвященных модификации гуминовых веществ жидкофазными методами. В отдельных публикациях обсуждаются свойства гуминовых кислот, как супрамолекулярных систем, локализованных в водно-электролитных растворах. При этом, мало уделяется внимания адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на гуминовых кислотах и, особенно на гумине, выделенных из бурых углей. Немного публикаций о функциональном и локальном микроэлементном составе, морфологии поверхности углеродных сорбентов, полученных на основе бурых углей, выделенных из них гуминовых кислот и гумина. Незначительны сведения об эффектах избирательности сольватации структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водно-органических растворах как в отечественной, так и зарубежной литературе.

Недостаточность указанной выше информации, невозможность описания состава надмолекул этих природных углеродных матриц химической формулой, обуславливают актуальность исследований их поверхностных и сольватационных свойств в гетерогенных системах, включающих водно-органические растворы с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности. Последние играют важную роль как в экологических, так и биохимических системах.

Связь темы диссертации с приоритетными научными направлениями, научными проектами. Работа выполнена согласно тематическому плану НИР кафедры ЮНЕСКО физической и коллоидной

химии КНУ им. Ж. Баласагына: «Природные углеродные матрицы: выделение, анализ, исследование свойств адсорбционных слоев и молекулярных ансамблей в водных растворах ионов тяжелых металлов, низкомолекулярных органических лигандов» (2013-2018 гг), проектов НИР МОН КР: «Природные дисперсные материалы Кыргызстана: выделение, анализ, исследование свойств адсорбционных слоев и молекулярных ансамблей в растворах» (№ гос. регистр. 0005736), «Природные дисперсные материалы Кыргызстана: морфология поверхности активированных форм, характеристика избыточных адсорбционных и сольватационных свойств из растворов органических ионов, катионов тяжелых металлов» (№ гос. регистр. 0006985).

Цель исследования. Изучение поверхностных и сольватационных свойств бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина в водных растворах низкомолекулярных органических соединений.

Задачи исследования:

1. Выделение из бурого угля Кара-Кече гуминовых кислот и гумина, технические характеристики, определение классификационных признаков полученных углеродных матриц.
2. Сопоставительный анализ функционального состава образцов бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина.
3. Характеристика морфологии поверхности, минерального и локального элементного состава бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина.
4. Исследование изотермической адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумине. Характеристика эффектов избирательности сольватации структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений.

Научная новизна. Впервые проведены исследования адсорбционных и сольватационных свойств бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина в водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Дана сопоставительная характеристика морфологии поверхности, удельной площади поверхности исследуемых природных углеродных матриц. В рамках концепции сольватационного избытка впервые проведена оценка размерного эффекта структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений.

Практическая значимость полученных результатов. Научно обоснован и защищен патентом Кыргызской Республики способ очистки

водных растворов от органических примесей при использовании в качестве сорбента вторичного углеродного сырья – гумина из угля Кара-Кече.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Классификационные признаки бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина.
- Сопоставительная характеристика морфологии поверхности, удельной площади поверхности, энергодисперсионных и ИК-спектров бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина.
- Сопоставительная характеристика адсорбции низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина в твердой фазе.
- Характеристика сольватационных избытков низкомолекулярных органических соединений над водой на структурных единицах надмолекулы гуминовых кислот из бурого угля Кара-Кече в водных растворах. Размерная оценка структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот, реакционные центры которых насыщены низкомолекулярными органическими соединениями в водных растворах.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно получен и обработан методами математической статистики весь массив первичных экспериментальных данных. Проведен комплексный анализ результатов физико-химической характеристики бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина, изотермической адсорбции низкомолекулярных органических соединений на твердых адсорбентах с обоснованием предполагаемых механизмов адсорбции в исследуемых системах. Показана возможность применения концепции сольватационного избытка для описания эффектов избирательности сольватации неэлектролитов на гуминовых кислотах в водно-органических растворах. Дана оценка размеров структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот, реакционные центры которых насыщены низкомолекулярными органическими соединениями.

Апробация результатов исследования. Материалы диссертационной работы докладывались на международных и республиканских конференциях: «The Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies», Ariel, Israel, 2010; The Tenth Israeli-Russian Bi-National Workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials”, Jerusalem, Israel, 2011; «The Seventh International Conference on Material Technologies and Modeling», Ариэль, Израиль, 2012; «Республиканская научно-практическая

конференция: Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы», Бишкек, Кыргызстан, 2013; «The twelfth Russian - Israeli Bi-National workshop», Иерусалим, Израиль, 2013; «10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids» Париж, Франция, 2014; «Международная научно-практическая конференция: Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза» Стерлитамак, Российская Федерация, 2023.

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По результатам исследований опубликовано 16 статей в материалах международных конференций и рецензируемых журналах, индексируемых системами «Web of Science», «Scopus», «РИНЦ». Получен патент Кыргызской Республики (в части очистки водных растворов от органических примесей).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, практических рекомендаций, списка использованных источников. Диссертация изложена на 127 страницах компьютерного текста, содержит 28 рисунков, 18 таблиц, список использованных источников включает 144 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение.

Обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Глава 1. Обзор литературы.

Обзор посвящен характеристикам, нетопливному применению бурых углей, их составляющих. Отдельным параграфом изложена концепция сольватационных избытков и ее применение в описании гуминовых кислот как супрамолекулярных систем. Отмечается, что недостаточно внимания уделяется изучению функционального, микроэлементного состава, морфологии поверхности углеродных сорбентов, полученных на основе бурых углей, выделенных из них гуминовых кислот и гумина. Остается актуальной задачей изучение поверхностных и сольватационных свойств природных углеродных матриц в водно-органических растворах.

Главе 2. Методология и методы исследования.

Объект исследования. Гетерогенные системы, включающие природные углеродные матрицы в твердой фазе и водные растворы низкомолекулярных органических соединений с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности в жидкой фазе.

Предмет исследования. Физико-химическая характеристика супрамолекулярных ансамблей на основе бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот, гумина, анализ их поверхностных и сольватационных свойств в водных растворах глицина, мочевины, D-глюкозы, соответственно.

В главе дана техническая характеристика бурого угля Кара-Кече (УК), описана методика выделения из него гуминовых кислот (ГК) и гумина (ГУ). Для всех трёх объектов определены зольность и влажность, проведён элементный анализ, по результатам которого показана принадлежность выделенных гуминовых кислот к классу гуминовых кислот, полученных из бурых углей и чернозёма. Представлены методики применения используемых физических, физико-химических методов, необходимых для решения задач, являющихся предметом исследования настоящей работы.

Глава 3. Результаты собственных исследований.

3.1 Функциональный анализ угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина по данным ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 3.1 представлены ИК-спектры всех исследуемых образцов, записанные на ИК-Фурье спектрометре Varian в таблетках с KBr в соотношении 1:300, в интервале частот от 450 до 4000 см^{-1} .

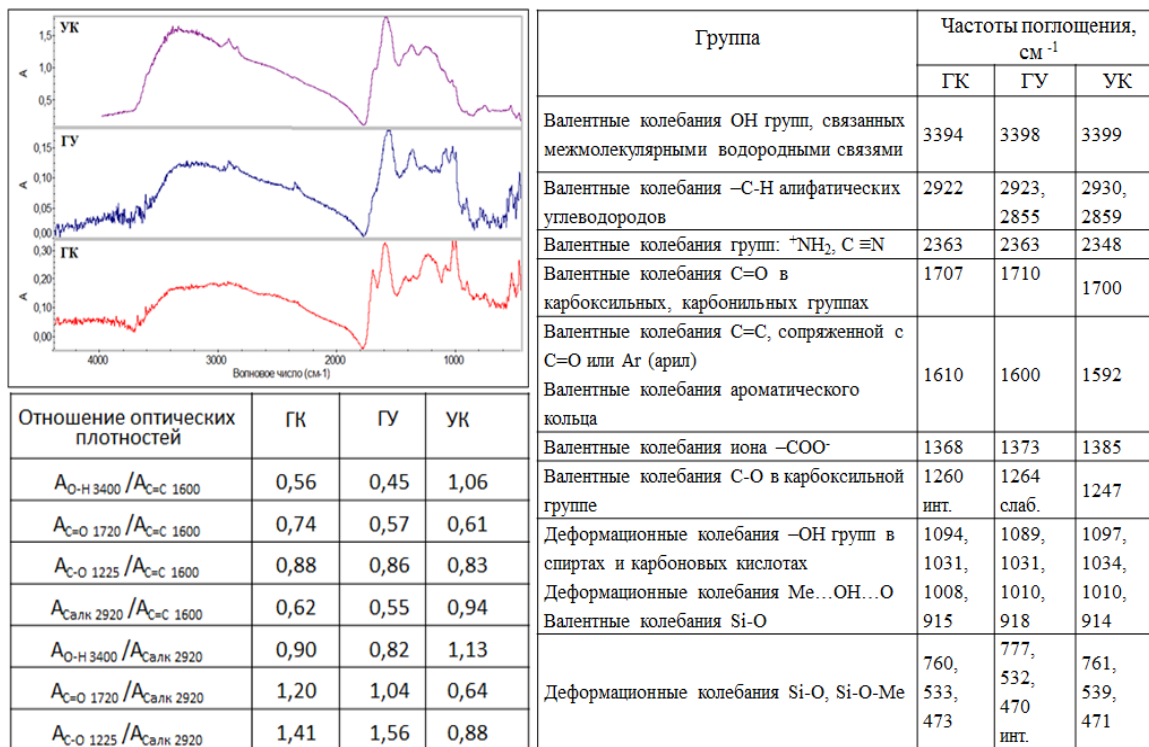


Рисунок 3.1- ИК-спектры, максимумы характеристических полос поглощения основных атомных группировок бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина

Сравнительный анализ ИК–спектров бурого угля Кара-Кече, гуминовых кислот и гумина показывает, что все образцы характеризуются наличием конденсированных ароматических систем, алифатических и алициклических углеводородных групп, а также кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильные, карбонильные, гидроксильные). Все образцы содержат минеральные компоненты. Оценку относительного количественного содержания функциональных групп в исследуемых образцах проводили по отношениям площадей пиков полос поглощения кислородсодержащих групп к площадям пиков, соответствующих ароматическим полисопряженным системам (1600 см^{-1}) и алифатическим заместителям при 2920 см^{-1} . Соотношение оптических плотностей полос поглощения алкильных заместителей к ароматическим фрагментам показало преобладание последних (A_{2920} / A_{1600}). При этом гуминовые кислоты содержат больше алкильных заместителей, чем гумин. Относительное количество гидроксильных групп (A_{3400} / A_{1600}) в ГК и ГУ, по сравнению с бурым углем, невысокое. Карбоксильных же групп (A_{1720}/A_{1600}) в гуминовых кислотах намного больше, чем в гумине и угле. Из данных рис. 3.1 также видно, что в ГК и ГУ преобладают карбоксильные группы над алкильными заместителями, отношение A_{1720}/A_{2920} для обоих образцов больше единицы. Для угля ситуация прямо противоположная, отношение A_{1720}/A_{2920} намного меньше единицы.

В целом, можно констатировать, что ИК – спектры угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина довольно схожи. Основные характерные максимумы поглощения для гуминовых веществ обнаруживаются у всех образцов. Различия наблюдаются, главным образом, в неодинаковой интенсивности, преобладанием в гуминовых кислотах кислородсодержащих групп, а в угле-алкильных заместителей. В составе гумина наблюдается больше ароматических фрагментов. При этом, различия в уширении и сдвигах полос поглощения, в спектрах угля Кара-Кече, гуминовых кислот и гумина, может быть связано как с различным химическим окружением внутри самих структурных единиц исследуемых объектов, так и межмолекулярными взаимодействиями между ними.

3.2 Морфология поверхности, энергодисперсионные спектры, рентгенограммы бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина.

А) Растровая электронная микроскопия бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Исследование аналитической пробы угля Кара-Кече проводилось на микроскопе TESCAN VEGA 3 LMN с детектором вторичных электронов. Морфология поверхности образцов

гумина и гуминовых кислот исследовалась на растровом электронном микроскопе фирмы JEOL JSM 6510 при использовании как детектора вторичных электронов (SEI), так и детектора отражённых электронов (BEC). На рис. 3.2 приведены фотографии при различных увеличениях аналитических проб бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Видно, что конгломерат образца исходного угля имеет пластинчатую структуру, причём частично-гранёная структура наблюдается для составляющих его частиц. При более сильном увеличении поверхности исследуемого образца видно, что уголь имеет слабо развитую пористую поверхность, вследствие чего можно ожидать проявления его незначительных адсорбционных свойств.

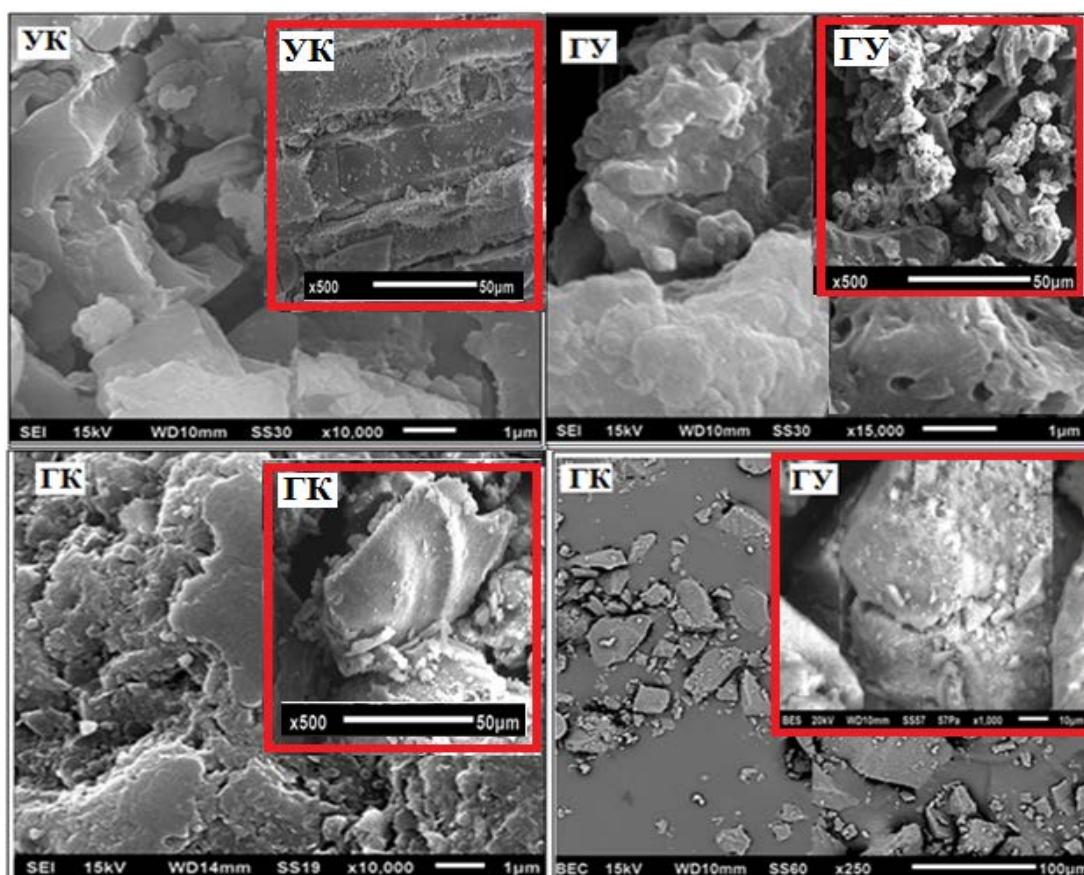


Рисунок 3.2 – Фотографии поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина при различных увеличениях

Частицы гуминовых кислот квазикристаллической формы. Они представляют собой зерна различного размера, не превышающие 100µm. Сама поверхность частиц гуминовых кислот плоская, не пронизана порами и капиллярами, на ней отсутствуют всякого рода шероховатости. Гумин, в отличие от гуминовых кислот, представляет собой частицы нерегулярной,

осколочной формы размерами также до 100 μm . Кроме этого здесь присутствуют частицы с развитой, пористой поверхностью. Максимальный размер отдельных пор гумина достигает 200 нанометров. На рис. 3.2 также приведены фотографии гуминовых кислот и гумина, выделенных из бурого угля Кара-Кече, снятые при использовании детектора отраженных электронов. Видно, что поверхность гуминовых кислот и гумина однородного серого цвета с редкими небольшими светлыми включениями, представляющими собой, по-видимому, более окисленные фрагменты в структуре исследуемых веществ, либо зоны с повышенным содержанием зольных элементов. Таким образом, из оценки поверхности исследуемых образцов, учитывая лишь один физический аспект – конфигурацию поверхности, можно ожидать различные механизмы адсорбции, от мономолекулярной у гуминовых кислот, до объёмного заполнения микропор у гумина и угля.

Б) Энергодисперсионные спектры угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Анализ локального элементного состава в заданных точках исследуемых образцов гуминовых кислот и гумина проводился на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6510, в качестве детектора использовался энергодисперсионный спектрометр с азотным охлаждением NSS7. Локальное содержание различных элементов в образце угля Кара-Кече определялось на микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH с использованием EDS анализатора X-ACT.

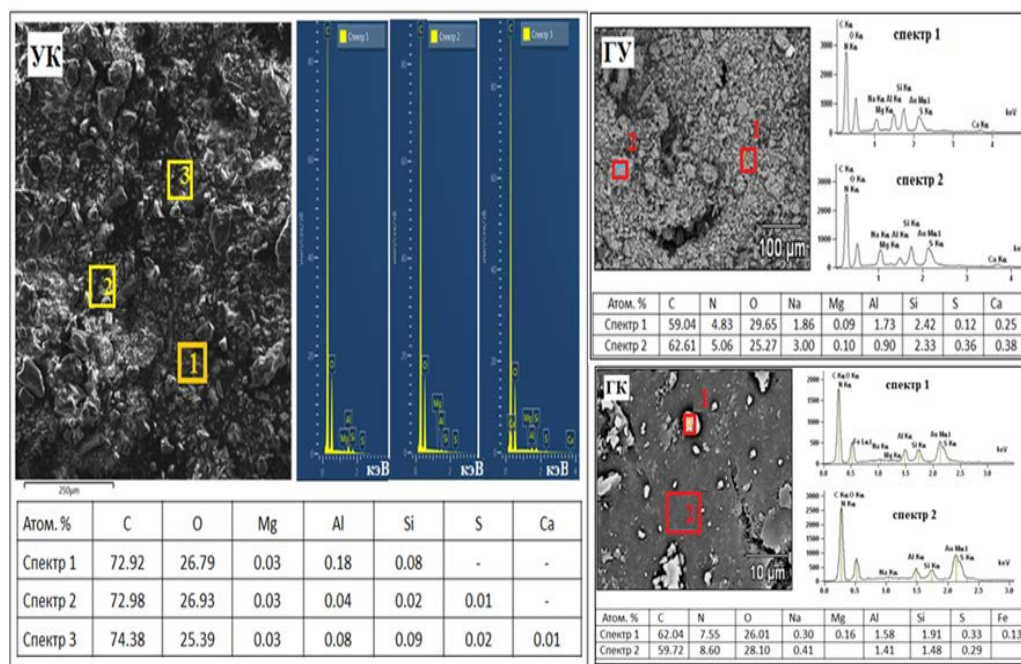


Рисунок 3.3-Энергодисперсионные спектры в заданных точках поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина

Исследование локального элементного состава для всех трёх образцов проводилось в нескольких морфологически различных точках поверхности. Данные по относительному содержанию элементов, по выбранным кандидатам, в атомных процентах приведены на рис.3.3. Из таблиц на рисунке видно, что количественное содержание элементов, в различных точках поверхности, исследуемых образцов угля, гуминовых кислот и гумина, соответственно, довольно сильно меняется. Полученный результат свидетельствует о том, что исследуемые образцы природных углеродных матриц представляют собой дисперсные микрогетерогенные супрамолекулярные системы.

В) Рентгенофазовый анализ порошков угля Кара-Кече, выделенных из него гумина и гуминовых кислот. Анализ порошков угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина проводился на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro (Philips) при длине волны медного $K\alpha$ -излучения $\lambda=0.154$ nm. Рентгенограммы записывали в геометрии GIXD при 1° и 5° в диапазоне $20-80^\circ$ (шаг $0,05^\circ$ и время на шаг 2 с).

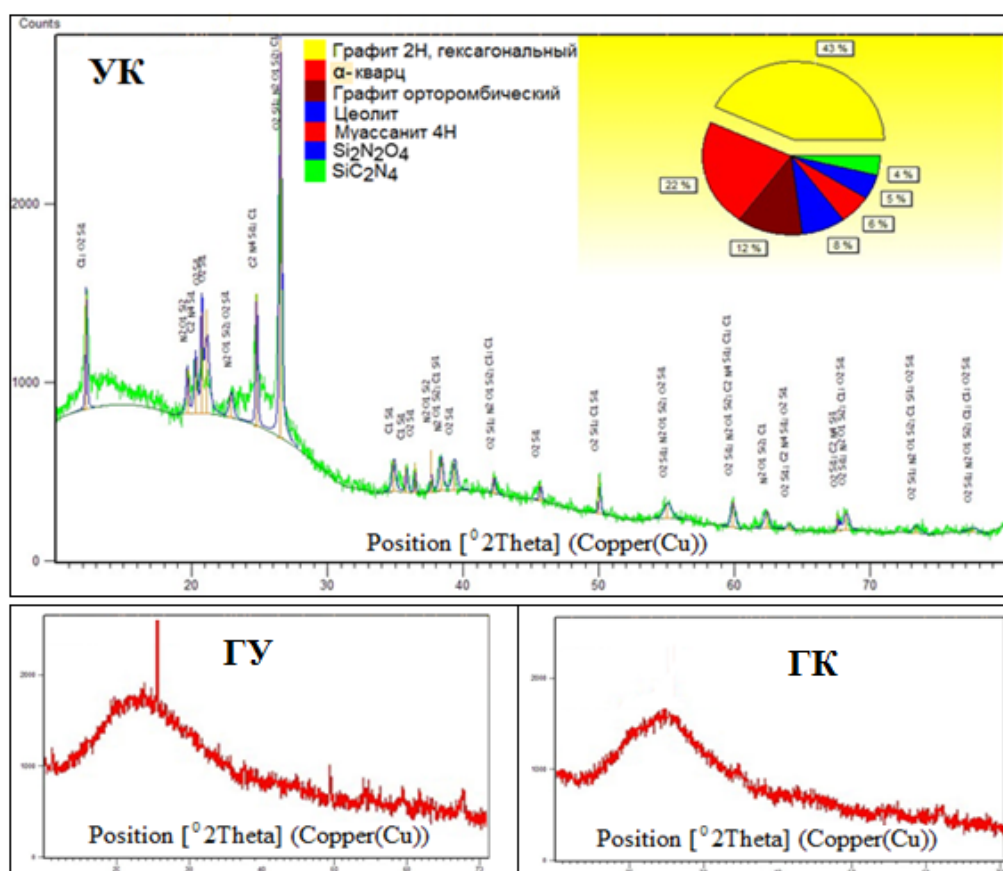


Рисунок 3.4 - Дифракционные спектры бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гумина и гуминовых кислот

На рис. 3.4 приведена диаграмма минерального состава бурого угля Кара-Кече. Анализ дифрактограммы и поиск соответствия кандидатов по официальным PDF базам, показал наличие в образце бурого угля Кара-Кече различных модификаций графита, диоксида кремния (кварц), алюмосиликатов (цеолит), различных карбидов, карбид-нитридов и нитрид-оксидов кремния. Из рисунка также видно, что рентгенограммы гумина и гуминовых кислот имеют вид широкой линии (гало), характерной для аморфных материалов. Однако, наличие пиков в образцах гумина (остаточного угля) свидетельствует о присутствии в них структурных образований, аналогичных бурому углю Кара-Кече.

3.3 Адсорбция низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине. В исследованиях адсорбции использовались углеродные сорбенты, размеры частиц которых были не больше 60 меш (0,25мм). В качестве адсорбатов выбраны мочевины, глицин, D-глюкоза, характеризующиеся различным типом отклонений от идеальности в водных растворах. Для определения концентраций глицина в водных растворах использовались методы электропроводности и жидкостной хроматографии. Поляриметрический метод применялся для определения концентрации D-глюкозы в водных растворах. Концентрация мочевины в водных растворах определялась хроматографически на высокоэффективном жидкостном хроматографе JASCO-HPLC.

Экспериментальные данные изотермической адсорбции, их визуализация, представлены на рис.3.5. Там же приведены ряды по адсорбции мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине, соответственно. Полученные экспериментальные данные показывают, что во всех рассматриваемых случаях гумин по сравнению с гуминовыми кислотами и углем Кара-Кече проявляет наиболее высокие адсорбционные свойства по отношению к исследуемым низкомолекулярным органическим соединениям. При этом, адсорбция D-глюкозы из водного раствора на угле Кара-Кече оказалась малозаметной.

Для оценки возможных механизмов адсорбции в исследуемых системах, данные рис. 3.5 рассмотрены как в рамках представлений о мономолекулярной адсорбции, так и объемном заполнении микропор сорбента при использовании уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радужкевича, соответственно. Результаты расчетов приведены в таблице на рис. 3.5. Из таблицы видно, что линеаризация экспериментальных данных с высокими коэффициентами корреляции по адсорбции исследуемых органических

соединений из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенном из него гумине обеспечивается в координатах уравнения Дубинина–Радускевича, а для гуминовых кислот - в координатах уравнения Ленгмюра.

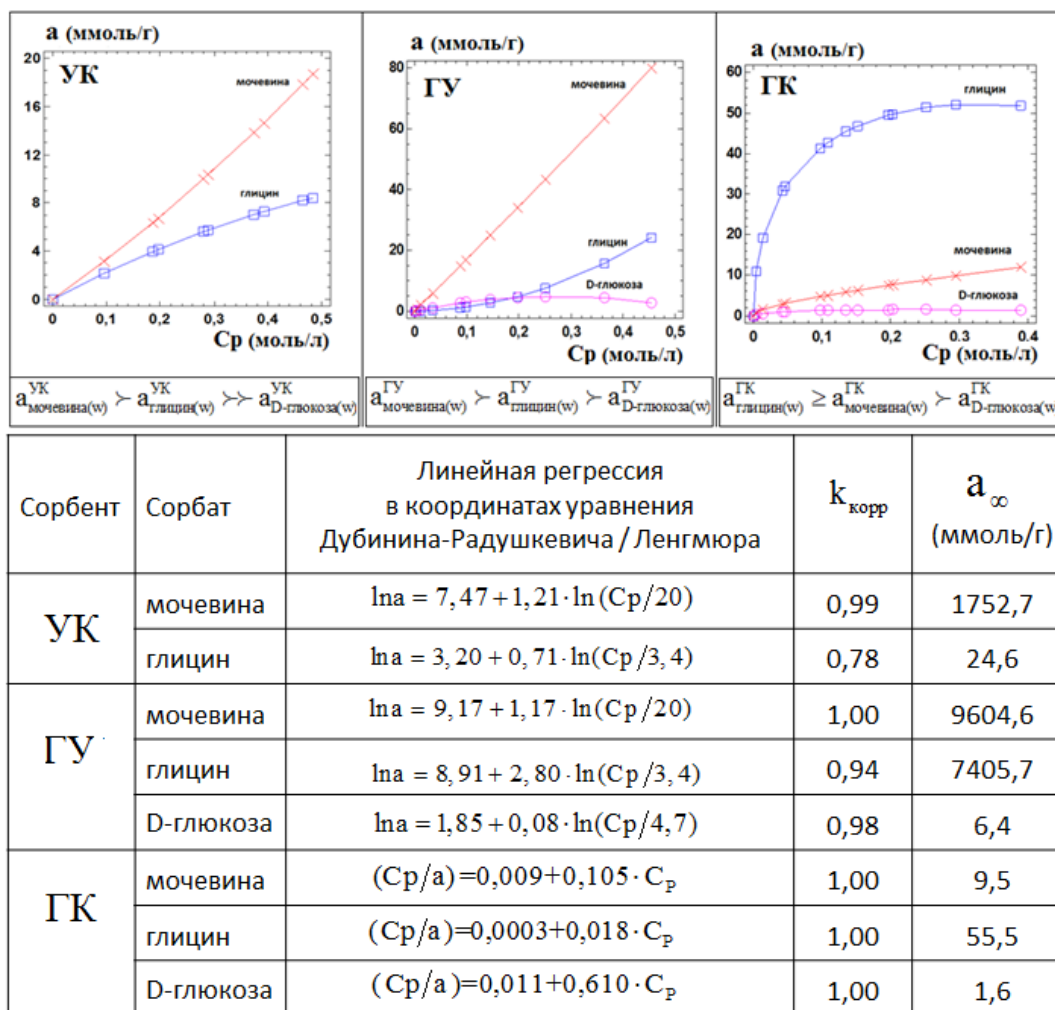


Рисунок 3.5 – Изотермы адсорбции мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине при 298 К

Полученный результат позволяет предположить адсорбцию низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на гумине и угле Кара-Кече, в основном, в неровностях и порах углеродной матрицы исследуемых сорбентов. На гуминовых кислотах, напротив, связывание рассматриваемых сорбатов обеспечивается, в основном, на их поверхностных реакционных центрах. Очевидно, что адсорбция мочевины, глицина, D-глюкозы из водных растворов на буром угле, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине обусловлена рядом сил, включая физические и химические взаимодействия молекул сорбата с функциональными группами углеродной матрицы исследуемых сорбентов.

Полученные значения предельных адсорбций мочевины, глицина, D-глюкозы, соответственно, из водных растворов на буром угле Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислотах и гумине использованы для оценки удельной площади поверхности этих углеродных сорбентов. Для этого был проведен расчет площадки, которую занимают молекулы сорбата на поверхности твердого тела при использовании демонстрационной версии химического офиса в 3D формате. Результаты расчетов приведены на рис. 3.6.

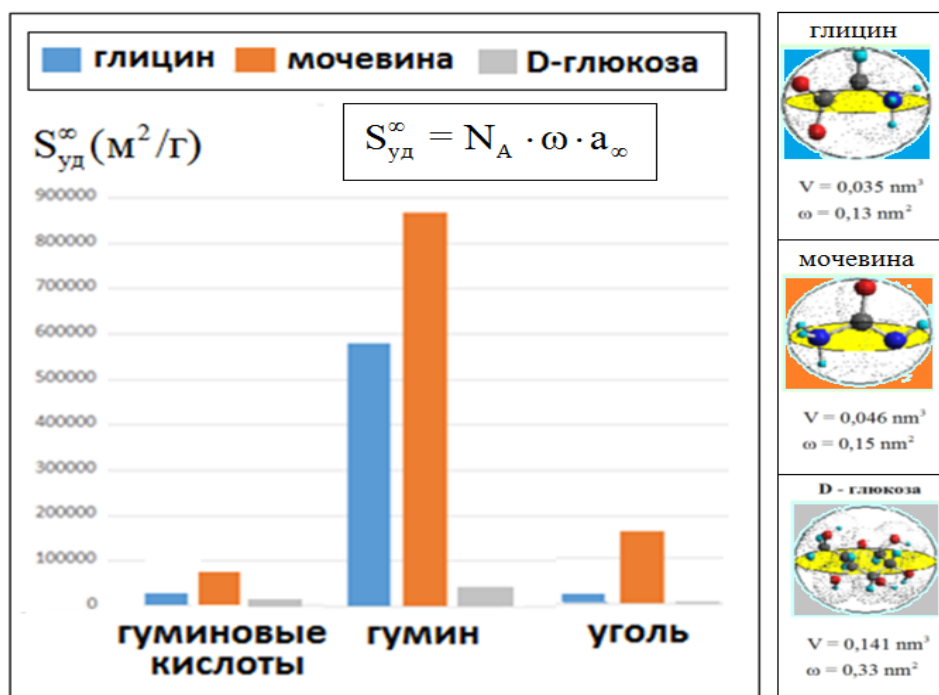


Рисунок 3.6 - Удельная площадь поверхности бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина, определенных по глицину, мочеине и D-глюкозе

Из гистограммы на рис. 3.6 видно, что гумин обладает наибольшей предельной удельной площадью поверхности, по сравнению с гуминовыми кислотами и углем Кара-Кече. Очевидно, что полученный результат обусловлен развитой, пористой структурой гумина, установленной его морфологическими исследованиями.

Таким образом, в ряду исследованных углеродных матриц, самым эффективным сорбентом мочевины, глицина и D-глюкозы из их водных растворов является гумин угля Кара-Кече.

3.4 Эффекты избирательной сольватации структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Гуминовые кислоты представляют собой твердое аморфное вещество, не имеющее химической формулы, характеризующееся

нестехиометричностью состава, нерегулярностью строения, полидисперсностью. Описание подобных объектов, их характеристика связаны с использованием химического потенциала молекулярного агрегата или дисперсной частицы гуминовых кислот (супрамолекулярный химический потенциал, Русанов А.И.). При этом гуминовые кислоты рассматривают как одну большую и сложную надмолекулу, которая включает в себя n структурных единиц, например, одного вида.

Согласно статистической физике (Куни Ф.М.), выражение для химического потенциала структурной единицы надмолекулы (μ_j) записывается по аналогии с обычным химическим потенциалом:

$$\mu_j = g_j^0 + w_j + kT \cdot \ln(a_j \cdot \lambda_j^3) \quad (1),$$

В уравнении (1) работа w_j связана со взаимодействием структурной единицы надмолекулы с молекулами среды (растворителя). Эту работу часто называют «эффектом среды» и обозначают как $kT \cdot \ln Y_j^0 \equiv w_j$, где Y_j^0 - нулевой коэффициент активности структурной единицы надмолекулы.

Для твердых тел практическое значение имеет нормальная составляющая вектора химического потенциала $\mu_{j(nn)}$. В условии материального равновесия твердотельного компонента надмолекулы в поверхностном слое с прилегающей флюидной фазой справедливо:

$$\mu_{j(nn)} = \mu_j \quad (2),$$

где μ_j - это химический потенциал структурной единицы надмолекулы в прилегающей флюидной фазе.

Применяя уравнения (1) и (2) для супрамолекулярного химического потенциала структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в ее насыщенном водно-органическом растворе заданного состава можно получить:

$$\lg Y_{gk}^0 = \lg \frac{C_{gk}^{nac}(w)}{C_{gk}^{nac}(s)} \quad (3),$$

где $C_{gk}^{nac}(w)$ - концентрация насыщенного гуминовыми кислотами водного раствора, $C_{gk}^{nac}(s)$ - концентрация насыщенного гуминовыми кислотами водно-органического раствора заданного состава, Y_{gk}^0 - нулевой коэффициент активности структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в водно-органическом растворе данного состава, нормированный к единице в чистом водном растворе $\{Y_{gk}^0(\text{вода})=1\}$.

Термодинамическое описание избирательной сольватации структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений, при использовании функции «сольватационный избыток», аналогичной относительно поверхностному избытку Гиббса, связано с экспериментальным определением «эффектов среды» по уравнению (3). При этом, для растворов неэлектролитов, в которых допускаемые химические реакции являются реакциями гомо- и гетероассоциации, Пендиным А.А. обосновано базовое соотношение, которое устанавливает связь «эффектов среды» и величин сольватационных избытков:

$$\left(\frac{d \lg Y_{gk}^0}{d \lg a_s} \right)_{T,P,a_{Gk}} = - \Gamma_{s(w)}^{gk} \quad (4),$$

где $\Gamma_{s(w)}^{gk}$ - сольватационный избыток органического компонента (s) над водой (w) в сольватном окружении структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот (ГК).

Заметим, что для любой стабильной двухкомпонентной системы, состоящей из частиц воды (w) и органического компонента (s) базовое соотношение (4) примет вид:

$$\left(\frac{d \lg y_w}{d \lg a_w} \right)_{T,P} = \Gamma_{w(s)}^w = \Gamma_{s(w)}^s \quad (5)$$

Уравнение (5) было использовано для расчета автоизбытков ($\Gamma_{w(s)}^w = \Gamma_{s(w)}^s$) в водных растворах мочевины, глицина и D-глюкозы. Данные по растворимости гуминовых кислот из угля Кара-Кече в водных растворах D-глюкозы, мочевины, глицина позволили рассчитать по уравнению (3) «эффекты среды» ($\lg Y_{gk}^0$) структурных единиц надмолекул гуминовых кислот в исследуемых составах водно-органических растворителей. Полученные величины описывались полиномами заданной степени разложения, аналитическим дифференцированием которых, в соответствии с уравнением (4), рассчитывались сольватационные избытки на структурных единицах надмолекул гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений.

Для полноты характеристики эффектов избирательной сольватации в насыщенных гуминовыми кислотами водных растворах низкомолекулярных органических соединений, наряду с величинами сольватационных избытков, автоизбытков ($\Gamma_{s(w)}^{gk}$), ($\Gamma_{s(w)}^s, \Gamma_{w(s)}^w$), рассчитывались значения относительных поверхностных избытков Гиббса ($\Gamma_{s(w)}$) на границе водных растворов

мочевины, глицина, D-глюкозы, соответственно, с паровой фазой. Результаты всех расчетов приведены на рис. 3.7.

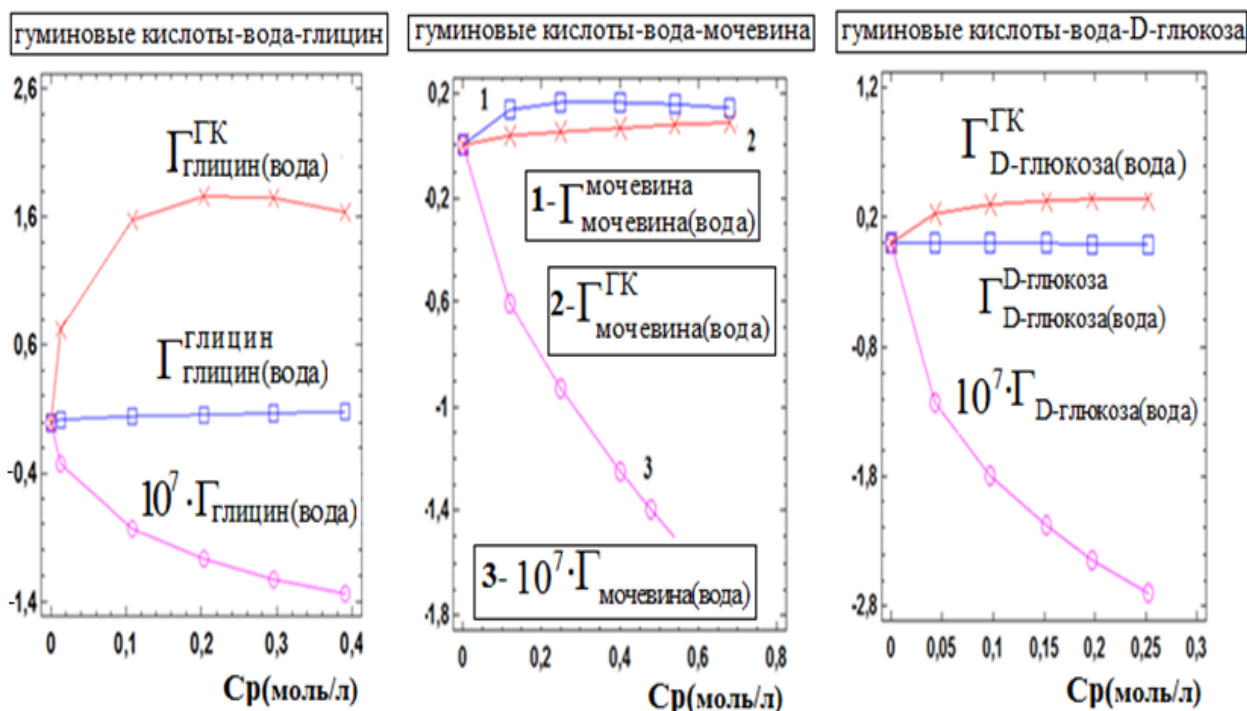


Рисунок 3.7 - Поверхностные и сольватационные избытки в водно-органических растворах гуминовых кислот при 298 К

Из рисунка видно, что автоизбытки в водных растворах глицина и мочевины положительные, а в водных растворах D-глюкозы отрицательные по величине. Это говорит о гомоассоциации глицина, а также мочевины в водных растворах и гетероассоциации моносахарида с водой. Отрицательные значения относительных поверхностных избытков Гиббса для глицина, мочевины, D-глюкозы в водных растворах характеризуют их как поверхностно-неактивные низкомолекулярные органические соединения на границе жидкость–пар. При этом, как показано в параграфе 3.3, глицин, мочевина, D-глюкоза в соответствующих водных растворах являются адсорбционно-активными на границе с твердыми дисперсными частицами гуминовых кислот.

Из рис. 3.7 также видно, что сольватационные избытки D-глюкозы, мочевины и глицина над водой на структурных единицах надмолекул гуминовых кислот в жидкой фазе являются положительными величинами. Это значит, что поверхностно-неактивный неводный компонент раствора на границе жидкость–пар становится сольватоактивным в окружении структурных единиц надмолекул гуминовых кислот, локализованных в объеме жидкой фазы. Таким образом, в результате направленных межмолекулярных взаимодействий, имеет место концентрирование неводных локальных

микронеоднородностей бинарного растворителя, в виде их гомо- или гетероассоциатов, в ближайшем окружении структурных единиц надмолекул гуминовых кислот, находящихся в объеме жидкой фазы.

Представляет интерес дать размерную оценку структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Для этого процесс образования сольватного окружения структурных единиц надмолекул гуминовых кислот в растворе необходимо представить в виде двух этапов.

Первый этап. Образование полости размером, соответствующим размеру структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в данном составе водного раствора глицина, мочевины, D-глюкозы, соответственно. Очевидно, что при этом, со стороны водно-органического раствора образуется поверхностно-активный слой, в котором на единицу поверхности полости проявится избыток поверхностно-активного растворителя, согласно уравнению (6):

$$\Gamma_{s(w)}^n(r_{ГК}) = 4\pi r_{ГК}^2 \cdot N_A \cdot \Gamma_{s(w)} \quad (6)$$

Второй этап. Поместим в полость структурную единицу надмолекулы гуминовых кислот, «включим» ее межмолекулярные взаимодействия с частицами растворителя. Это приведет к изменению в составе сольватационного окружения полости, занятой структурной единицей надмолекулы гуминовых кислот и ее сольватационный избыток примет вид:

$$\Gamma_{s(w)}^{ГК} = 4\pi r_{ГК}^2 \cdot N_A \cdot \Gamma_{s(w)} + \Delta \Gamma_{s(w)}^{ГК} \quad (7),$$

где $\Delta_2 \Gamma_{s(w)}^{ГК}$ - поправка на «включение» межмолекулярных взаимодействий структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот с частицами водного раствора глицина, мочевины, D-глюкозы, соответственно.

Соотношение (7) устанавливает феноменологическую связь сольватационных избытков структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах глицина, мочевины, D-глюкозы, соответственно, с относительными поверхностными избытками Гиббса на границе водно-органический раствор – пар. В этом уравнении вклад межмолекулярных взаимодействий в величины сольватационных избытков оценивался по их предельным значениям $\Delta \Gamma_{s(w)}^{ГК} \cong \Gamma_{s(w)}^{ГК}(\infty)$. Последние находились графически при использовании линейного уравнения Ленгмюра, записанном в метрике сольватационных избытков. Таким образом, из уравнения (7) можно получить выражение для радиуса структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в заданных составах водных растворов низкомолекулярных органических соединений:

$$r_{\text{ГК}} = \sqrt{\frac{\Gamma_{\text{ГК}}^{\text{ГК}} - \Gamma_{\text{ГК}}^{\text{ГК}}(\infty)}{4\pi \cdot N_A \cdot \Gamma_{\text{ГК}}^{\text{ГК}}}} \quad (8)$$

Расчеты, проведенные по уравнению (8) при использовании совокупности экспериментально определенных величин поверхностных и сольватационных избытков, приведены на рис. 3.8. Отметим, что при описании этапов формирования сольватационных избытков в жидкой фазе размеры структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в объеме водных растворов низкомолекулярных органических соединений данного состава оцениваются в виде сферы диаметром $2r_{\text{ГК}}$.

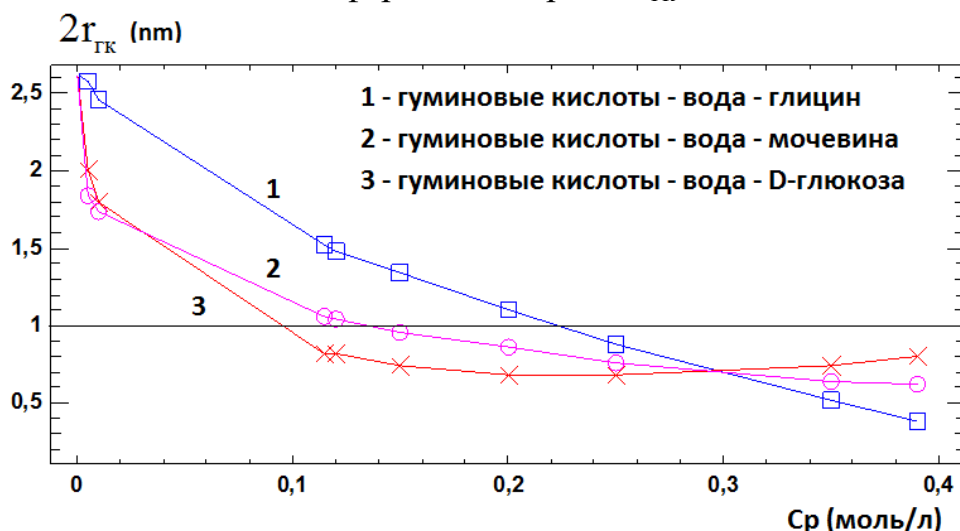


Рисунок 3.8 – Зависимость радиусов структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот от равновесных концентраций низкомолекулярных органических соединений в водных растворах

Полученные результаты показывают, что при насыщении гуминовыми кислотами водных растворов глицина, мочевины, D-глюкозы, в зависимости от состава бинарного раствора, образуются как наноразмерные дисперсные системы, в которых структурные единицы надмолекулы гуминовых кислот стабилизированы в дисперсионной водной среде органическим компонентом бинарного растворителя, так и истинные растворы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Щелочной экстракцией бурого угля месторождения Кара-Кече, с предварительно определенными техническими характеристиками, выделены гуминовые кислоты и гумин (остаточный уголь). Установлены зольность и влажность всех образцов, проведен их элементный анализ. При использовании диаграмм Ван-Кревелена показано, что по своим классификационным признакам гуминовые кислоты из угля Кара-Кече, принадлежат к классу гуминовых кислот, выделенных из бурых углей.

2. Для образцов бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина проведён сопоставительный функциональный анализ по данным ИК-Фурье спектроскопии. В целом, можно констатировать, что ИК – спектры угля Кара-Кече, гуминовых кислот и гумина довольно схожи. Основные характеристические максимумы поглощения для гуминовых веществ обнаруживаются у всех образцов. Различия наблюдаются, главным образом, в неодинаковой интенсивности, преобладании в гуминовых кислотах кислородсодержащих групп, а в угле алкильных заместителей. В составе гумина наблюдается больше ароматических фрагментов.

3. Методами растровой электронной микроскопии, показано, что бурый уголь Кара-Кече имеет пластинчатую структуру, слабо развитую пористую поверхность. Частицы гуминовых кислот квазикристаллической формы, представляют собой зерна различного размера. Сама поверхность частиц гуминовых кислот плоская, не пронизана пораами и капиллярами, на ней отсутствуют всякого рода шероховатости. Гумин в отличие от гуминовых кислот представляет собой частицы нерегулярной, осколочной формы с развитой, пористой поверхностью. Максимальный размер отдельных пор гумина достигает 200 нанометров. Энергодисперсионный анализ показал, что количественное содержание элементов, в различных точках поверхности, исследуемых образцов угля, гуминовых кислот и гумина довольно сильно меняется. Таким образом, рассматриваемые природные углеродные матрицы представляют собой химически неоднородные супрамолекулярные системы. По результатам рентгенофазового анализа видно, что рентгенограммы образцов имеют вид широкой линии (гало), характерной для аморфных материалов. Однако, наличие пиков в образцах гумина и бурого угля Кара-Кече свидетельствует о присутствии в них структурных образований.

4. Исследована изотермическая адсорбция низкомолекулярных органических соединений из водных растворов на угле Кара-Кече и выделенных из него гуминовых кислотах и гумине. Установлено, что на гумине и буром угле Кара-Кече реализуется, в основном, объемное заполнение микропор сорбентов мочевиной, глицином, D-глюкозой, соответственно, из водных растворов. На гуминовых кислотах из угля Кара-Кече имеет место поверхностная адсорбция исследуемых адсорбатов из их водных растворов. Показано, что гумин, в силу своей пористости, является наиболее эффективным сорбентом исследуемых низкомолекулярных органических соединений из их водных растворов. По данным о растворимости гуминовых кислот из угля Кара-Кече в водных растворах низкомолекулярных органических соединений определены положительные сольватационные избытки мочевины, глицина, D-глюкозы, соответственно, над водой на

структурных единицах надмолекулы гуминовых кислот, локализованных в жидкой фазе. На основе феноменологической связи между сольватационными избытками и относительными поверхностными избытками Гиббса дана размерная оценка структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в исследуемых водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Определены составы водно-органических жидких фаз, при насыщении которых структурными единицами надмолекулы гуминовых кислот, образуются или дисперсные системы, или истинные растворы.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Результаты исследования указывают на один из возможных способов рационального использования вторичных источников углеродного сырья Кыргызстана, нетопливного применения высокосольных, среднекалорийных бурых углей Кара-Кече.

В ряду исследованных углеродных матриц гумин бурого угля Кара-Кече рекомендован как наиболее эффективный сорбент для очистки водных растворов от органических примесей.

Оценка размерного эффекта структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений может быть использована в решении экологических задач.

Теоретический материал, методики экспериментального исследования, массив первичных экспериментальных данных рекомендуются к использованию при проведении практических занятий для студентов уровня магистратуры кафедры ЮНЕСКО физической и коллоидной химии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Харченко, А.В.** Применение метода электропроводности для оценки чистоты гуминовой кислоты из угля Кара-Кече [Текст] / А.В. Харченко // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2010. – Серия 3. – Вып.1 (12). – С. 108-110. https://drive.google.com/file/d/1xzPgzY0G-CZWCFjx_T1-zYYe_VlvFl3O/view?usp=drive_link.
2. **Karabaev, S.** Solvation excesses of humic acid in water solutions of urea [Text] / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Harchenko, M. Satarova, S. Lugovskoy, A. Pendin // Proceedings of the Sixth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulations of Materials Technologies. – Ariel, Israel, Ariel University Center of Samaria. – 2010. – P. I.11-I.17. https://www.ariel.ac.il/sites/conf/mmt/mmt-2010/Service_files/pages/auth_ind.htm.

3. **Карабаев, С.О.** Техническая характеристика угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, З.Р. Мусабекова, Б.А. Масырова, А.В. Харченко // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2010. – Т.10. – №10. – С. 158-160. <https://elibrary.ru/item.asp?id=21788816>.
4. **Карабаев, С.О.** Выделение и анализ гуминовой кислоты из угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, З.Р. Мусабекова, Б.А. Масырова, А.В. Харченко // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2010. – Т.10. – №10. – С. 161-164. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21788817>.
5. **Pendin, A.** Solvation excesses in the water solutions of D-glucose, saturated by humic acid [Text] / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Kharchenko, S. Lugovskoy, N. Gridasova // Proceedings of the tenth Israeli-Russian Bi-National Workshop The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials. – Jerusalem, Izrael. – 2011. – P. 185-191. <https://www.ariel.ac.il/sites/conf/mmt/ws2011/service%20files/papers/185-191.pdf>.
6. **Харченко, А.В.** Гуминовая кислота, гумин угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика [Текст] / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, Р.Э. Алакенова // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. – 2012. – Т.12. – №5. – С. 174-177. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18001034>.
7. **Karabaev, S.** Solvation Excess of Urea over Water in Humic Acid in Three-Component Solutions Saturated with the Biopolymer [Text] / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Harchenko, M. Satarova, S. Lugovskoy, A. Pendin // J. Solution Chem. –2012. –Vol.41. – №6. – P. 1013 – 1019. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23985459>.
8. **Карабаев, С.О.** Адсорбция из водных растворов низкомолекулярных органических лигандов на гуминовой кислоте угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.В. Харченко // Вестник Кыргызско-Российского Славянского Университета. – 2012. – Т.12. – №11. – 7 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18807505>.
9. **Lugovskoy, S.** Morphology of surface, adsorption properties of humic acid and humine from brown coals [Text] / S. Lugovskoy, I. Gainullina, I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Karabaev // Proceedings of 7th International Conference on Material Technologies and Modeling. – Ariel, Israel, Ariel University Center of Samaria. – 2012. – P. 54-61. <https://www.ariel.ac.il/sites/conf/mmt/mmt-2012/Service%20files/papers/1-54-61.pdf>.
10. **Karabaev, S.** Physico-chemical characteristic of source and mechanochemical dispersed samples of humic acid and humine of brown coal [Text] / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, D.

- Alasheva, A. Akmatalieva, S. Lugovskoy, A. Pendin // Proceedings of the twelfth Russian - Israeli Bi-National workshop The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials. – Jerusalem, Izrael. – 2013. – P. 117-121. <https://www.ariel.ac.il/sites/conf/mmt/ws2013/Service%20files/papers/122-130.pdf> .
11. **Karabaev, S.** Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals [Text] / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, A. Dzhunushalieva, S. Lugovskoy, A. Pendin // Defect and Diffusion Forum. – 2015. – Vol. 364. P. 18-26. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27018873> .
 12. Пат. 1807 Кыргызская Республика, МПК C02F1 1/28 (2015/1). Способ очистки водных растворов от органических примесей и ионов тяжелых металлов [Текст] / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева, Е.С. Андреева, А.В. Харченко; Бишкек. Кыргызско-Российский Славянский университет. – № 20140121.1; заявл. 11.11.14, опубл. 31.12.15. Интеллектуальная собственность. Официальный бюллетень № 12(200). – с. 9. <https://drive.google.com/file/d/1-3u6NnemNwa5aISQHKTDIEssHafp6ERM/view> .
 13. **Karabaev, S.** Ash of Kara-Keche coal: extraction, characterization of adsorption properties [Text] / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Kharchenko, I. Lokshina, S. Lugovskoy // Proceedings of the Ninth International Conference on Material Technologies and Modeling. – Ariel, Israel. – 2016. – P. 65-73. <https://www.ariel.ac.il/sites/conf/mmt/mmt-2016/Service%20files/pages/contents.htm> .
 14. **Карабаев, С.О.** Адсорбция органических красителей на золе и угле Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, А.В. Харченко, М.Ж. Жоробекова, Б.К. Сарымзакова // Вестник Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына. – 2016. – №3 – С. 29-37. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27370027> .
 15. **Карабаев, С.О.** Сопоставительная характеристика твердых продуктов неполного сгорания бурого угля Кара-Кече [Текст] / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, А.В. Харченко, Д.А. Субанкулова, А.В. Токарев, В.П. Макаров // Вестник Кыргызско-Российского Славянского Университета. – 2017. – Т.17. – №12. – С. 157-161. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32545406> .
 16. **Карабаев, С.О.** Избирательная сольватация структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений [Текст] / С.О. Карабаев, А.В. Харченко, И.П. Гайнуллина // Вестник Кыргызско-Российского Славянского Университета. – 2023. – Т.23. – №8. – С. 40-46. <https://elibrary.ru/item.asp?id=54674091> .

Харченко Александр Владимировичтин

«Күрөң көмүрдөн алынган гумин кислоталары, гумин: бөлүп алуу, анализдөө, суу-органикалык эритмелерде беттик жана сольватациялык касиеттерин изилдөө» темасындагы 02.00.04 – физикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасын изденип алуу үчүн жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: Күрөң көмүр, гумин кислоталар, гумин, адсорбция, сольватациялык ашыктык, мочеви́на, глицин, D-глюкоза, өлчөмдүү эффект.

Изилдөө объектиси: Гетерогендик системалар, алардын ичинде катуу фазадагы табигый көмүртектик матрицалар жана суюк фазада идеалдуулуктан оң жана терс четтөөлөрү бар төмөнкү молекулалуу органикалык бирикмелердин суудагы эритмелери.

Иштин максаты: Кара-Кече күрөң көмүрүнүн, андан бөлүнүп алынган гумин кислоталарынын жана гуминдин төмөнкү молекулалуу органикалык бирикмелердин суудагы эритмелериндеги беттик жана сольватациялык касиеттерин изилдөө.

Изилдөө методдору: ИК-спектроскопия, растрдык электрондук микроскопия, рентген-спектралдык микроанализ, рентген-фазалык анализ, поляриметрия, спектрофотометрия, хроматография, электр өткөрүмдүүлүк, pH-метрия, эригичтүүлүк, эритмелерден катуу адсорбентте жүргөн адсорбция.

Илимий изилдөө жабдуулары: экинчилик электрондордун детекторун (SEI) колдонуу менен JSM 6510 растрдык электрондук микроскопу, NSS7 азоттук муздатуу менен энергодисперсиялык спектрометри (EDS). Varian ИК-Фурье-спектрометри. СФ-46, VIS 721 тибиндеги спектрофотометрлер. И-130 иономери, PHS-2F pH-метри. E7-8 сандык L, C, R өлчөгүч, CM-3 айланма поляриметри, JA 303P аналитикалык электрондук тараза.

Кара-Кече күрөң көмүрүнүн, андан алынган гумин кислоталарынын, гуминдин физикалык-химиялык мүнөздөмөсү берилди. Төмөнкү молекулалуу органикалык бирикмелердин адсорбцияланышы гумин кислоталарынын бетинде, Кара-Кече күрөң көмүрүнүн, андан бөлүнүп алынган гуминдин көзөнөкчөлөрүндө жана бүдүрлөрүндө аныкталды.

Эритмеде локалдаштырылган гумин кислоталарынын супрамолекуласынын структуралык бирдиктериндеги мочеви́нанын, глициндин, D-глюкозанын суудан сольватациялык ашыктыктары аныкталды. Дисперстик системалар же чыныгы эритмелер катары каралуучу гумин кислоталарынын структуралык бирдиктери менен каныккан суу-органикалык флюиддик фазалардын курамы аныкталды.

Колдонуу жактары: беттик кубулуштар жана дисперстик системалардын физикалык химиясы, биофизикалык химия, экология, топурак таануу, материалдарды таануу.

РЕЗЮМЕ

диссертации Харченко Александра Владимировича на тему: «Гуминовые кислоты, гумин бурого угля: выделение, анализ, исследование поверхностных и сольватационных свойств в водно-органических растворах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Ключевые слова: Бурый уголь, гуминовые кислоты, гумин, адсорбция, сольватационный избыток, мочевины, глицин, D-глюкоза, размерный эффект.

Объекты исследования: Гетерогенные системы, включающие природные углеродные матрицы в твердой фазе и водные растворы низкомолекулярных органических соединений с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности в жидкой фазе.

Цель работы: Изучение поверхностных и сольватационных свойств бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина в водных растворах низкомолекулярных органических соединений.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, поляриметрия, спектрофотометрия, хроматография, электропроводность, рН-метрия, растворимость, адсорбция из растворов на твердом адсорбенте.

Научное оборудование: Растровый электронный микроскоп JSM 6510 с использованием детектора вторичных электронов (SEI), а также энергодисперсионного спектрометра (EDS) с азотным охлаждением NSS7. ИК-Фурье-спектрометр Varian. Спектрофотометр типа СФ-46, VIS 721. Ионмер И-130. рН-метр PHS-2F. Измеритель L, C, R цифрового Е7-8. Круговой поляриметр СМ-3. Жидкостной хроматограф JASCO-HPLC. Весы аналитические электронные JA 303P.

Дана физико-химическая характеристика бурого угля Кара-Кече, выделенных из него гуминовых кислот и гумина. Установлена адсорбция низкомолекулярных органических соединений на поверхности гуминовых кислот, в порах и неровностях бурого угля Кара-Кече, выделенного из него гумина. Определены сольватационные избытки мочевины, глицина, D-глюкозы над водой на структурных единицах надмолекулы гуминовых кислот, локализованных в растворе. Установлены составы водно-органических флюидных фаз, насыщенных структурными единицами гуминовых кислот, которые могут рассматриваться как дисперсные системы или истинные растворы.

Область применения: физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем, биофизическая химия, экология, почвоведение, материаловедение.

SUMMARY

of Alexander Vladimirovich Kharchenko's dissertation on the topic: "Humic acids, brown coal humin: isolation, analysis, study of surface, and solvation properties in aqueous-organic solutions" for the degree of the candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.04 - physical chemistry

Key words: Brown coal, humic acids, humin, adsorption, solvation excess, urea, glycine, D-glucose, size effect.

Objects of study: Heterogeneous systems, including natural carbon matrices in the solid phase and aqueous solutions of low-molecular weight organic compounds with positive and negative deviations from ideality in the liquid phase.

Purpose of the work: Study of the surface and solvation properties of the Kara-Keche brown coal, humic acids, and humin isolated from it in aqueous solutions of low-molecular weight organic compounds.

Research methods: FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, X-ray phase analysis, polarimetry, spectrophotometry, chromatography, electrical conductivity, pH-metry, solubility, adsorption from solutions on a solid adsorbent.

Scientific equipment: JSM 6510 scanning electron microscope using a secondary electron detector (SEI) as well as an energy dispersive spectrometer (EDS) with nitrogen cooling NSS7. FT-IR spectrometer Varian. Spectrophotometer type CФ-46, VIS 721. Ionometer I-130. pH meter PHS-2F. Meter L, C, R digital E7-8. Circular polarimeter. Liquid chromatograph JASCO-HPLC. Analytical electronic scales JA 303P.

The physical and chemical characteristics of the Kara-Keche brown coal, humic acids, and humin isolated from it, are given. The adsorption of low-molecular weight organic compounds on the surface of humic acids, in the pores and irregularities of the Kara-Keche brown coal, humin isolated from it, has been established. The solvation excesses of urea, glycine, D-glucose over water on the structural units of the humic acid supramolecule localized in solution were determined. The compositions of water-organic fluid phases saturated with structural units of humic acids, which can be considered as dispersed systems or true solutions, have been established.

Scope: physical chemistry of surface phenomena and dispersed systems, biophysical chemistry, ecology, soil science, materials science.