

ОЛЕКСАНДРІЙСЬКЕ БУРЕ ВУГІЛЛЯ ЯК ДЖЕРЕЛО ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН

Сініцина А.О.¹, Карножицький П.В.²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», 61177, м. Харків, вул. Золочівська, 8а, Україна

¹*Сініцина Анастасія Олександрівна, аспірант НТУ «ХПІ», судовий експерт ННЦ «ІСЕ ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», e-mail: an.sinic24@gmail.com*

²*Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХПІ» e-mail: lab.vtii@gmail.com*

Визначено ефективність використання бурого вугілля Олександрійського родовища для отримання гумінових речовин. Досліджено та порівняно елементний склад та ІЧ-спектри бурого вугілля різного походження та вихід гумінових кислот з них. Визначено ефективність використання гумінових речовин отриманих з бурого вугілля Олександрійського родовища при зв'язуванні іонів важких металів із застосуванням методу комплексоутворення – ультрафільтрація. Визначено продуктивність проходження розчину гумінових речовин з іонами Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} через мембрани. Розраховано коефіцієнт затримки іонів металів, який залежить від концентрації гумінових речовин та їх походження. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що застосування методу ультрафільтрація-комплексоутворення з використанням комплексоутворювачів на основі гумінових речовин бурого вугілля Олександрійського родовища, дозволяє значно підвищити ступінь очищення водних розчинів від іонів важких металів. Дані дослідження є актуальними і вносять новизну в галузь застосування бурого вугілля.

Ключові слова: *буре вугілля, гумінові речовини, гумінові кислоти, ультрафільтрація, іони важких металів*

На території України зосереджені великі запаси бурого вугілля. Зокрема найбільші поклади його на території Дніпровського буровугільного басейну, а саме Олександрія, та на території Львівсько-Волинського буровугільного басейну, на Закарпатті, Прикарпатті. Розвідані запаси бурого вугілля в Україні становлять - понад вісім млрд тонн, понад два млрд тонн з яких можна видобувати відкритим способом. Видобуток менш затратний на відміну від вугіллям, так як в основному його добувають відкритим способом. Залягання бурого вугілля на більше 600 м, що не вимагає будівництво глибоких шахт. Основним видобувачем вважається Олександрія [1-3].

Сфери застосування бурого вугілля досить широкі. Вугілля в основному використовують як енергетичне паливо, як кускове так і у вигляді брикетів, на парових ТЕЦ для отримання електроенергії та можуть використовувати в приватних будинках для обігріву. В країнах Європи використання бурого вугілля більш широке тож його можуть використовувати для переробки в рідке паливо, різноманітних продуктів органічної хімії, виробництво добрив. Також однією з сфер застосування вважається газифікація бурого вугілля, під впливом

високих температур утворюється синтетичний газ, який потім використовують як аналог природного газу. [4-6].

Буре вугілля характеризується наявністю в них гумінових речовин та змінюються, в залежності від кількісного вмісту і якісного складу гумінових кислот [5,6]. Використання бурого вугілля як джерела енергії досить суперечливо так як окислена форма бурого вугілля, не придатна для такого використання. Буре вугілля є чудовим «постачальником» гумінових речовин. Тому напрями розвитку використання такого вугілля є актуальними. Розширення використання бурого вугілля, як гумінового, відкриває величезні можливості для вугільної промисловості.

Гумінові речовини мають високу реакційну здатність, завдяки наявності функціональних груп кислотного характеру: карбоксильні, фенольні, гідроксильні. Вміст карбоксильних і фенольних груп сильно змінюється з підвищенням ступеня вуглефікації [6]. Одна з головних властивостей гумінових речовин – утворювати стійкі комплекси з іонами важких металів. Це сприяє зв'язуванню в малорухливі та важкодисоціюючі сполуки токсичні та радіоактивні метали [6,7]. Дослідження в інших роботах показали, що гумінові речовини отримані з різних видів сировини різного походження та геологічних умов, відрізняється за структурою молекул [7,8]. Гумінова кислота є важливим компонентом гумінових речовин. Також багато досліджень про ефективність використання гумінових кислот для сорбції важких металів [7-10].

Метою даного дослідження є оцінка сорбційних властивостей гумінових речовин, солей гумінової кислоти, виділених з бурого вугілля Олександрійського родовища при очищенні води від іонів різних важких металів. Використання розчину гумінових речовин при очищенні води реалізується в процесі комплексоутворювач - ультрафільтрація (КУУФ). Цей метод полягає в поєднанні ультрафільтрації з попередньою взаємодією та зв'язуванням металу у комплекс.

Як відомо вихід гумінових речовин та їх властивості залежать від початкової сировини [6-8]. Таким чином, ціль даної роботи полягає в дослідженні та порівнянні бурого вугілля для отримання гумінових речовин та вивчення їх властивостей по відношенню селективності зв'язування до розчинів металів.

В даній роботі досліджено зразки бурого вугілля Олександрійського родовища та порівняння їх зі зразками бурого вугілля та окисленого кам'яного вугілля. Порівняння здійснювалося за такими показниками як: технічний аналіз, елементний склад та вихід гумінових кислот. Порівняння здійснювали між зразками та згідно літературних даних [10-14]. Отримували гумінові кислоти за стандартною методикою, обробкою вугілля слабким розчином луку з подальшим утворенням кислого середовища в розчині гуматів, після чого гумінові кислоти випадали в осад. Отримані гумінові кислоти зважували та проводили розрахунок $(\text{HA})_{\text{f}}^{\text{daf}}$ з досліджуваних зразків вугілля.

Характеристики вугілля та вихід на гумінових в перерахунку на суху органічну масу наведені в таблиці 1. Для зручності та подальшого дослідження

зразки вугілля різних родовищ були позначені як «Зразок 1»- буре вугілля Олександрійського родовища, «Зразок 2» - буре вугілля Дніпровського буровугільного басейну, «Зразок 3» - окислене вугілля.

Таблиця 1

Характеристики вугілля та вихід на гумінових в перерахунку на суху органічну масу

Найменування	Технічний аналіз, %				Елементний аналіз, %					(НА) ^{daf} , %
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	O ^{daf} _d	
Зразок 1	16.8	48.7	2.50	29.1	61.13	5.56	0.51	3.64	29.16	79.44
Зразок 2	30.6	36.7	4.00	43.7	60.71	4.87	1.30	4.00	29.12	75.30
Зразок 3	8.1	8.3	1.87	43.7	68.10	4.57	1.35	1.87	24.11	44.27

Реєстрація спектрів поглинання в ІЧ-області здійснювалась на спектрометрі «Nicolet 380» фірми «Thermo Electron Corporation» США в стандартних умовах. Досліджувані зразки вугілля, гумінові речовини отримані з вугілля, як до так і після взаємодії з металом були попередньо висушені та розтерті. Усі спектри були записані в діапазоні 4000–400 см⁻¹. Отримані інфрачервоні спектри представлені на рис. 1.

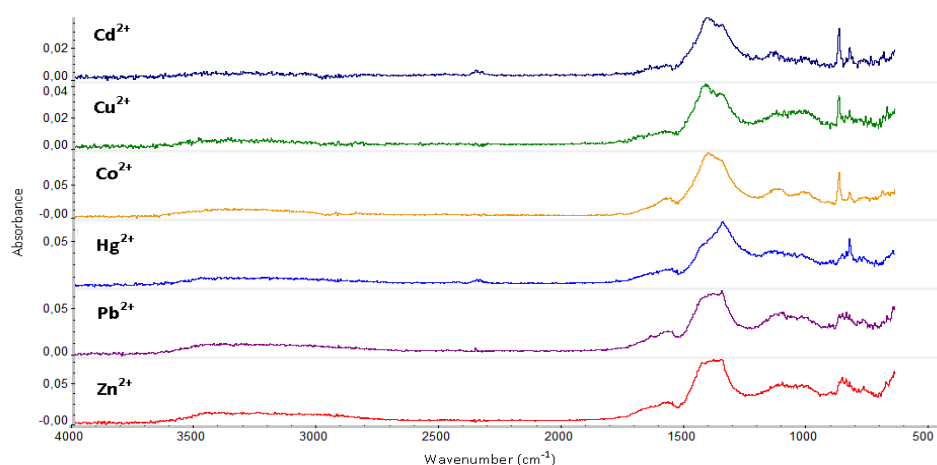


Рис. 1. ІЧ-спектр солей гуматів бурого вугілля Олександрійського родовища з іонами металів

Смуги деформації С-Н спостерігалися в області 900–700 см⁻¹ і були віднесені до ароматичних структур з ізольованими ароматичними вуглеводнями. Поява аліфатичних ланцюгів розкрита в області поглинання 3000–2700 см⁻¹. Широка смуга поглинання в районі 3400 см⁻¹ вказує на присутність ОН групи. Основні відмінності між спектрами гумінових кислот та бурого вугілля з'являються в регіонах 1100–1150 см⁻¹. Смуги поглинання в районі менше 700 см⁻¹ обумовлені наявністю мінеральних речовин. Зменшення на зникнення смуг поглинання в районі 1730 і 1250 на спектрі зразка гумінових речовин після сорбції з металом, є підтвердженням переходу їх в форму солей. Супутні зменшення смуги в районі 2668-2580 свідчить про те що адсорбція відбувається за рахунок ОН зв'язків карбоксильних груп.

Для визначення властивостей гумінових речовин при взаємодії з важкими металами здійснювали за допомогою модельованих розчинів з солей відповідних металів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Готували розчини на дистильованій воді з відомою їх концентрацією - 5 мг/л.

Ультрафільтрацію проводили в непроточній комірці, із застосування мембран типу UF-20-PAN. Досліджено методом комплексоутворення-ультрафільтрація, селективність гумінових речовин по відношенню до Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} при цьому продуктивність становила від 60-70 л/м²год. Селективність наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Селективність гумінових речовин по відношенню до іонів важких металів

Метал	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 2,5 мг/л	36,15	31,01	22,65	26,15	23,54	26,78
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 5 мг/л	76,21	78,58	55,78	64,56	58,24	60,3
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 10 мг/л	88,54	90,98	77,54	71,26	70,46	75,35

Після проведених досліджень можливо зробити висновки. Буре вугілля Олександрійського родовища містить велику кількість (близько 80%) гумінової кислоти, яка являється основою для отримання ефективних водорозчинних сорбентів. В результаті дослідження виявлено, що ефективність дії гумінових речовин в процесі комплексоутворення-ультрафільтрація залежить від виду сировини, з якого вони отримані. Встановлено, що отримані гумінові речовини з бурого вугілля Олександрійського родовища, ефективні в застосовуванні в якості сорбента для важких металів Ефективність дії гумінових речовин при зв'язуванні іонів міді та свинцю дуже висока в порівнянні з іншими металами при співвідношенні 1:1 і вище. Взаємодія гумінових речовин може бути фізична (сорбція) та хімічна (іонний обмін та комплексоутворення). Ефективність процесу залежить ще від швидкості трансмембранного потоку, температури, типу мембрани.

Бібліографічний список

1. European Association for Coal and Lignite [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://euracoal.eu/info/euracoal-eu-statistics/> (дата звернення 17.02.2022).
2. Собко Б.Е. Потенциальная роль бурого угля в энергетическом балансе страны / Б.Е. Собко, А.А. Шустов., А.П. Белов // Национальный горный университет, Интехпроект. – Днепр. – 2018. – С. 42.

3. Мінеральні ресурси України – Київ, Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України», 2020. 270с.
4. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / М.: Химия. – 1974. – С. 272.
5. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – С. 640.
6. Tipping E Cation binding by humic substances / Cambridge environmental chemistry series. – No. 11. – UK: Cambridge University Press. – 2004. – 434 p.
7. Kitae Baek Humic-Substance-Enhanced Ultrafiltration for Removal of Heavy Metals / Kitae Baek, Ji-Won Yang // Separation Science and Technology. – No. 40. – 2005. – P. 699–708.
8. Petrov S. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation–ultrafiltration process / S. Petrov, V. Nenov // Desalination. – No. 162. – 2004. – P. 201–209.
9. Ehsan Sarlaki. Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis // Renewable Energy 163 (2021) p. 105-122
10. Manzak, Aynur & Kurşun, Cem & Yıldız, Yasemin. (2017). Characterization of humic acid extracted from aqueous solutions with polymer inclusion membranes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 81. 10.1016/j.jtice.2017.10.024.
11. Jarukas, L.; Ivanauskas, L.; Kasparaviciene, G.; Baranauskaite, J.; Marksa, M.; Bernatoniene, J. Determination of Organic Compounds, Fulvic Acid, Humic Acid, and Humin in Peat and Sapropel Alkaline Extracts. Molecules 2021, 26, 2995. <https://doi.org/10.3390/molecules26102995>
12. Niu, H.; Yang, H.; Tong, L. Structural Characterization and Adsorption Capability of Carbonaceous Matters Extracted from Carbonaceous Gold Concentrate. Minerals 2021, 11, 23. <https://dx.doi.org/10.3390/min11010023>
13. Wesley Machado Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil // Heliyon 6 (2020)
14. E Kurniati Humic Acid Isolations from Lignite by Ion Exchange Method //The 2nd International Joint Conference on Science and Technology (IJCST) 2017

ALEXANDRIA LIGNITE AS A SOURCE OF HUMIC SUBSTANCES

Sinitsyna A.O., PhD student, Karnozhytskyi P.V., PhD in technical sciences

The efficiency of using lignite of the Alexandria deposit for production of humic substances is determined. The elemental composition and IR spectra of brown coal of different origin and the yield of humic acids from them were studied and compared. The efficiency of using humic substances obtained from lignite of the Alexandria deposit in the binding of heavy metal ions using the method of complexation - ultrafiltration. The productivity of the solution of humic substances with ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} through membranes was determined. The retention coefficient of metal ions, which depends on the concentration of humic substances and their origin, is calculated. Studies suggest that the use of ultrafiltration-complexation with the use of complexing agents based on humic substances of lignite of the Alexandria deposit, can significantly increase the degree of purification of aqueous solutions from heavy metal ions. These studies are relevant and bring novelty to the field of application of lignite.

Key words: lignite, humic substances, humic acids, ultrafiltration, heavy metal ions