

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК :544.723.23;661.183.123.3;66.067.8.081.3

СОРБЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА СЛАБОУСНОВНОМ
АНИОНИТЕ: ВЗАИМОСВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ АДСОРБАТА

© 2017 г. Д. А. Панкратов*, М. М. Анучина, Е. М. Борисова, А. Б. Воликов,
А. И. Константинов, И. В. Перминова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.05.2016 г.

Изучены процессы адсорбции на макропористой слабоосновной анионообменной смоле широкой выборки гуминовых веществ (ГВ) различного происхождения и фракционного состава. Установлено, что природа ГВ существенно влияет как на эффективность сорбции, так и на механизм взаимодействия с адсорбентом. Показана зависимость полученных термодинамических параметров сорбционных процессов для широкой выборки ГВ от их происхождения, состава и строения. Сделан вывод, что полученные результаты могут быть полезны для прогнозирования сорбционных свойств слабоосновных анионообменных смол по отношению к ГВ известного происхождения и структурно-группового состава.

Ключевые слова: гуминовые вещества, сорбция, природные полиэлектролиты, структурно-групповой состав, аниониты

DOI: 10.7868/S0044453717060206

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой природные сверхразветвленные полиэлектролиты, ароматический каркас которых замещен как кислородсодержащими функциональными группами, среди которых доминируют карбоксильные ($-\text{COOH}$) и гидроксильные ($-\text{OH}$) [1], так и азотсодержащими [2]. Помимо гидрофобного ароматического каркаса в составе ГВ присутствуют гидрофильные полисахаридные и пептидные фрагменты [3]. Как следствие, ГВ способны вступать в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия, что определяет их высокую активность в сорбционных процессах [4, 5]. Указанные свойства определяют ведущую роль ГВ в модификации поверхности глинистых минералов, лежащей в основе формирования структуры почв: гуминовые пленки образуют гидрофобные участки на поверхности гидрофильных глинистых минералов [6–8]. В предыдущих работах мы показали, что морфология адсорбционных слоев силанизированных ГВ на поверхности вода–стекло в существенной степени определяется молекулярной структурой адсорбата, а именно, наличием или отсутствием объемных полисахаридных фрагментов в его составе [9]. Наличие такой взаимосвязи позволяет прогнозировать свойства пленок силанизированных ГВ. В то же время важной задачей является установление взаимосвязи структура – сорбционные свойства для нативных препаратов ГВ без предварительной мо-

дификации органосиланами. Это позволит существенно углубить понимание движущих сил, определяющих адсорбцию ГВ на различных твердых субстратах [8, 10, 11].

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств ГВ различного происхождения на слабоосновном анионите и установление их взаимосвязи со структурой адсорбата. Слабоосновный анионит был выбран как модельный субстрат, позволяющий исследовать сорбцию ГВ без предварительной модификации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов ГВ различной природы использовали как коммерческие гуминовые препараты, так и фракции ГВ, выделенные и подготовленные в лабораторных условиях. В качестве коммерческих препаратов использовали гумат калия “Сахалинский” (ООО “Биомир-2000”, г. Москва, Россия), который получают щелочной экстракцией бурого угля (далее СНС); гумат калия “Powhumus” (Humintech, г. Дюссельдорф, Германия), который получают щелочной экстракцией леонардита – разновидности окисленного бурого угля [12] (далее СНР); лигногумат натрия (ООО “НПО “РЭТ”, г. Санкт-Петербург, Россия), который получают путем окисления лигносульфоната, т.е. в нем присутствуют сильнокислые сульфоновые группы (далее ЛН). В ра-

Таблица 1. Данные по элементному, структурно-групповому и молекулярно-массовому составу изученных препаратов ГВ

Параметр		CHS	CHA-SH	CHP	LH	LHA	PHF	PHA	
Содержание элементов в пересчёте на беззольную пробу, мас. %	C	50.79	52.66	53.40	49.65	43.31	50.59	50.79	
	H	4.71	4.25	5.15	6.21	4.67	5.11	4.71	
	N	0.00	1.96	1.31	0.00	0.37	5.45	0.00	
	O	44.50	41.13	40.14	44.14	51.65	38.85	44.50	
Массовая доля золы (ω ,%)		32.0	6.8	21.6	21.1	2.6	8.8	17.9	
Распределение по структурным фрагментам, % от общего C	C=O	6.0		7.0	4.3		8.1	5.3	
	COO	19.4		14.2	4.3		15.2	15.8	
	ΣC_{Ar}	$C_{Ar}O$	10.5		10.5	15.0		10.5	8.2
		C_{Ar}	41.8		41.1	36.7		26.2	25.0
	ΣC_{Alk}	OCO	4.5		5.4	4.5		5.8	5.4
		$C_{Alk}O$	6.4		6.5	26.9		21.8	18.8
	CH_n	11.4		15.4	8.3		12.5	21.4	
Молекулярная масса, кДа		6–11			3		18–20		

боте также использовали обессоленные препараты гумата калия “Сахалинского” (CHA-SH) и лигногумата натрия (LHA) (ниже описываются как “обессоленные”). Для этой цели из растворов исходных гуматов осаждали гуминовые кислоты путем подкисления растворов соляной кислотой до pH 1. Полученные осадки диализовали и высушивали на ротаторном испарителе.

Помимо промышленно производимых гуматов изучали свойства ГВ, выделенных из торфа: нефракционированные ГВ осокового торфа (Ивановская обл., Россия) – PHF и гуминовые кислоты тростниково-осокового торфа (Тверская обл., Россия) – PHA. Препараты торфяных ГВ выделяли щелочной экстракцией согласно [13] после обработки измельченного торфа бензол-этанольной смесью. Щелочные экстракты обессоливали, пропуская через катионит, подкисляли, декантировали и очищали выделенный осадок при помощи диализа, используя диализные мембраны. Полученные препараты подвергали сушке на ротаторном испарителе [2].

Исследованные ГВ охарактеризовывали методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C (табл. 1). Содержание C, H и N определяли в лаборатории микроанализа ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН. Элементный состав ГВ пересчитывали на беззольное органическое вещество. Содержание кислорода рассчитывали по разности: $[O], \% = 100 - ([C] + [H] + [N])$.

Исследование структурно-группового состава проводили на ЯМР-спектрометре “Avance 400” компании “Bruker” с рабочей частотой для ядер ^{13}C 100 МГц. Для этого навеску ГВ ~40 мг растворяли в 0.6 мл 0.3 М NaOD/D₂O и помещали в 5 мм ампулу для ЯМР. Количественные спектры реги-

стрировали с применением импульсной последовательности CPMG, при этом широкополосную развязку от протонов во время регистрации сигнала спада свободной индукции выключали для исключения ядерного эффекта Оверхаузера (импульсная техника INVGATE). Для полной релаксации всех ядер ^{13}C длительность релаксационной задержки составляла 7.8 с [14].

Молекулярно-массовое распределение определяли с помощью эксклюзионной хроматографии. Фракционирование проводили на хроматографической системе Abimed, включающей в себя ВЭЖХ насос, автосамплер, стеклянную колонку ($\varnothing 15$ мм, $L = 25$ см), спектрофотометрический УФ-детектор и регистрирующий компьютер. Колонку заполняли гелем “Тоуорепарл” TSK HW-55S (Toso-Naas, Япония) с диапазоном фракционирования 1–200 кДа по полидекстранам. В качестве подвижной фазы использовали фосфатный буфер (0.03 М, pH 6.8). Условия анализа те же, что и в [15].

В качестве ионообменной смолы использовали макропористый слабоосновный анионит АНС (ГП “Смоли”, г. Днепродзержинск, Украина). Так как смола поставляется в смешанной Cl⁻, OH⁻ (до 60%) форме, ее переводили в хлоридную форму путем обработки 1 М HCl (марки “ос.ч.”), и последующего промывания бидистиллированной водой до нейтральной реакции [16]. Подготовленный анионит сушили в течение суток в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C и хранили в герметичном контейнере. Насыпная масса образца, определенная по методике [17], составила 0.45 г/мл, а массовая доля влаги [18] – 4.4%.

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции изученных препаратов ГВ на слабоосновном анионите АНС и стандартные отклонения невязок для предложенных моделей

Параметр		CHS	CHA-SH	CHP	LH	LHA	PHF	PNA
Уравнение Ленгмюра*	Γ_{\max} , мг/г	(59.3)	146.0	78.8	117.4	122.7	21.2 (14.8)	6.4 (9.1)
	$K \times 10^3$, л/мг	(9.0)	1.5	2.6	2.5	1.3	14.4 (24.1)	43.6 (23.6)
	R^2	(0.982)	0.987	0.995	0.996	0.997	0.963 (0.996)	0.811 (0.996)
Уравнение Фрейндлиха*	β	(1.23)	1.25	1.06	0.94	0.40	1.64	2.01
	$1/n$	(0.63)	0.63	0.60	0.68	0.77	0.40	0.18
	R^2	(0.997)	0.997	0.994	0.990	0.999	0.868	0.630
Уравнение Ленгмюра**	$\Gamma_{\max}^{\text{cor}}$, мг/г	(40.3)	136.0	61.8	92.6	119.5	19.3 (13.5)	5.2 (7.4)
	$K^{\text{cor}} \times 10^3$, л/мг	(13.2)	1.6	3.3	3.2	1.3	15.8 (26.4)	53.1 (28.7)
	$\Delta G + R\text{Tln}M$, кДж/моль	(10.72)	15.98	14.18	14.27	16.46	10.27 (9.01)	7.27 (8.80)
Уравнение Фрейндлиха**	β^{cor}	(1.07)	1.22	0.96	0.87	0.40	1.55	1.71
	$1/n^{\text{cor}}$	(0.63)	0.63	0.60	0.68	0.77	0.40	0.18
$C_p = 0-333$ мг/л	$s_{\text{л}}$, мг/г	3.0	4.9	1.8	13.1	3.9	3.6	3.7
	$s_{\text{ф}}$, мг/г	2.4	2.5	2.8	19.7	14.9	8.6	3.0
	$s_{\text{лф}}$, мг/г	2.2	4.7	1.0	16.4	10.8	6.4	3.6
$C_p = 0-1000$ мг/л	$s_{\text{л}}$, мг/г	—	10.6	3.0	23.3	28.3	3.3	3.8
	$s_{\text{ф}}$, мг/г	—	2.6	2.8	31.5	38.3	7.1	3.3
	$s_{\text{лф}}$, мг/г	—	5.0	1.8	27.4	33.2	5.0	3.5

Примечание. В скобках приведены данные для начального участка изотермы; * и ** — без учета и с учетом содержания золы в ГВ.

Для получения изотерм сорбции ГВ готовили серию навесок 0.05 г анионита, которые заливали 45 мл раствора ГВ с концентрациями от 20 до 1000 мг/л. Полученные растворы помещали в центрифужные пробирки и перемешивали полным переворачиванием сосудов с частотой 45 об/мин в течение 20 ч. Затем сосуды выдерживали 1 ч и определяли содержание ГВ в растворах спектрофотометрическим методом (по поглощению при 254 нм).

Величину избыточной (гиббсовской) адсорбции определяли по формуле [19]:

$$\Gamma = (C_0 - C_p)V/m,$$

где C_0 и C_p — исходная и равновесная концентрации (мг/л) вещества в растворе объемом V (л) над навеской m (г) сорбента.

Параметры уравнений Ленгмюра [20] и Фрейндлиха [21] получали линеаризацией экспериментальных данных в обратных или логарифмических координатах. В табл. 2 приводятся соответствующие параметры без учета и с учетом данных о содержании золы в исходных препаратах, полученных указанным выше методом (табл. 1). Значения энергии Гиббса для реакций адсорбции рассчитывали из значений констант равновесия. В табл. 2 указанные значения приводятся относительно массы адсорбата с учетом содержания зо-

лы. Для оценки и сравнения энергетических эффектов адсорбции ГВ на анионите из приведенного в табл. 2 значения ΔG следует вычесть слагаемое $\sim 2.5 \ln M$, где M — молекулярная масса данного ГВ (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения количественных характеристик сорбции ГВ различного происхождения на анионообменной смоле использовали статический метод. Полученные по такой методике результаты характеризуют термодинамические свойства изучаемых систем, позволяя сделать заключение об относительном изменении адсорбционных взаимодействий для однотипных адсорбатов. Полученные изотермы сорбции (рис. 1) демонстрируют зависимость характера сорбционных взаимодействий от природы ГВ. Большая часть изотерм, особенно на начальном участке равновесных концентраций, хорошо описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 2) и согласуется с изотермами типа IVa по классификации БЭТ [22], характерными для сорбентов смешанно-пористой структуры.

Исключение составляют ГВ торфяного происхождения, причем один из препаратов — **PNA** — характеризуется самой низкой эффективностью

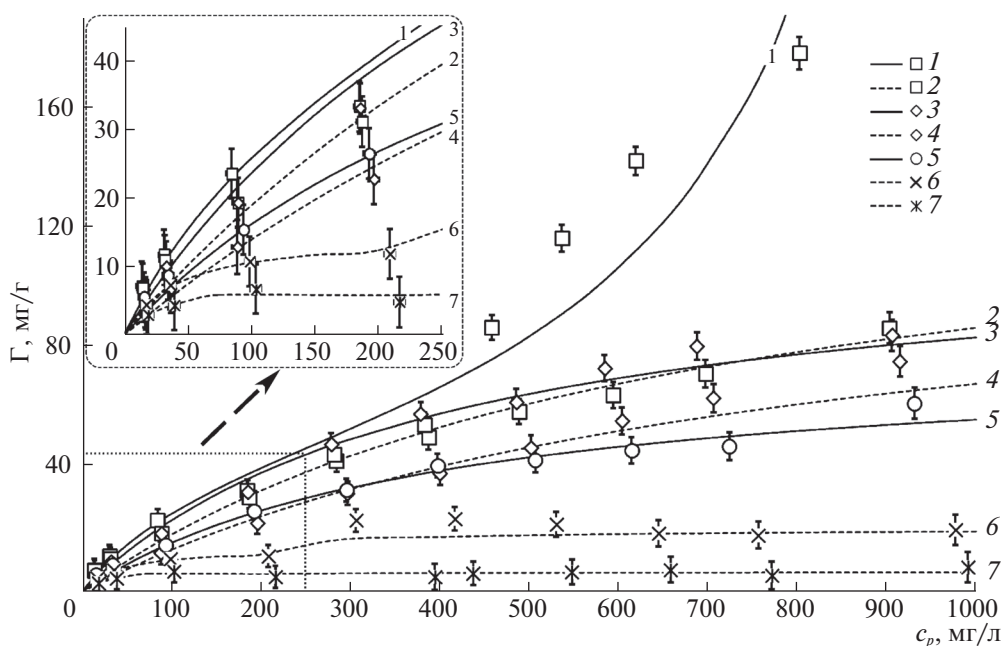


Рис. 1. Экспериментальные данные по сорбции ГВ на анионите АНС и соответствующие им теоретические изотермы (1 – в модели БЭТ, 2–7 – Ленгмюра): препараты коммерческие (сплошные линии: 1 – **СНС**, 3 – **ЛН**, 5 – **СНР**) и обессоленные (пунктирные линии: 2 – **СНА-ШН**, 4 – **ЛНА**, 6 – **РНФ**, 7 – **РНА**).

сорбции на всем исследованном интервале концентраций (рис. 1, кривая 7) и минимальной величиной энергии Гиббса (табл. 2). Препарат **РНФ** характеризуется наличием слабо выраженного максимума величины адсорбции при средних значениях равновесной концентрации (рис. 1, кривая 6). Возможной причиной является присутствие в составе данного препарата как гуминовых, так и фульвокислот.

Изотерма сорбции образца **СНС** имеет явно выраженный ступенчатый характер (рис. 1, кривая 1). Так, начиная с равновесной концентрации ~400 мг/л, величина избыточной адсорбции гумата калия резко возрастает. Подобные изменения изотерм сорбции обычно связывают с возможностью реализации многослойной сорбции. Для этой изотермы дополнительно получены параметры описания в модели полимолекулярной сорбции из растворов БЭТ [23] (рис. 1, кривая 1). Определенные для этой модели величины предельной адсорбции ($\Gamma_{\max}^{\text{cor}} = 50.0$ мг/г) и константы сорбционного равновесия ($K_L = 7.8 \times 10^{-3}$ л/мг) хорошо согласуются с аналогичными параметрами, полученными на начальном участке сорбции для модели Ленгмюра (табл. 2). При этом значение константы сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя $K_S = 9.52 \times 10^{-4}$ л/мг.

Отметим, что изотерма сорбции приготовленного из этого препарата обессоленного образца ГВ (**СНА-ШН**), повторяя на начальном участке изотерму очищенного коммерческого образца, на

втором – продолжает монотонное возрастание (рис. 1, кривая 2). При этом изотерма сорбции препарата **СНА-ШН** в модели Ленгмюра характеризуется экстремально высоким значением предельной сорбции и незначительной величиной константы адсорбции (табл. 2).

Кривые изотерм сорбции исходного образца лигногумата (**ЛН**) и полученного из него обессоленного препарата (**ЛНА**) монотонно изменяются в изученном диапазоне концентраций (рис. 1, кривые 3 и 4 соответственно). Из полученных для этих препаратов параметров уравнения Ленгмюра (табл. 2) следует, что, несмотря на наибольшие значения $\Gamma_{\max}^{\text{cor}}$, характеризующие данную группу препаратов, ее отличают минимальные значения константы равновесия адсорбции. Это приводит к явно выраженной линейности соответствующих изотерм (табл. 2 – параметр $1/n^{\text{cor}}$ уравнения Френдлиха), причем **ЛНА** отличается большей прямолинейностью изотермы и меньшими значениями величины адсорбции на всем исследованном участке концентрации.

Третий коммерческий препарат (**СНР**) в сравнении с другими аналогичными образцами на участке больших концентраций продемонстрировал минимальную сорбцию (рис. 1, кривая 5).

Таким образом, из анализа полученных изотерм сорбции следует, что очистка гуматов с применением диализа приводит либо к незначительному снижению эффективности взаимодействия сорбата и сорбента (как в случае образцов

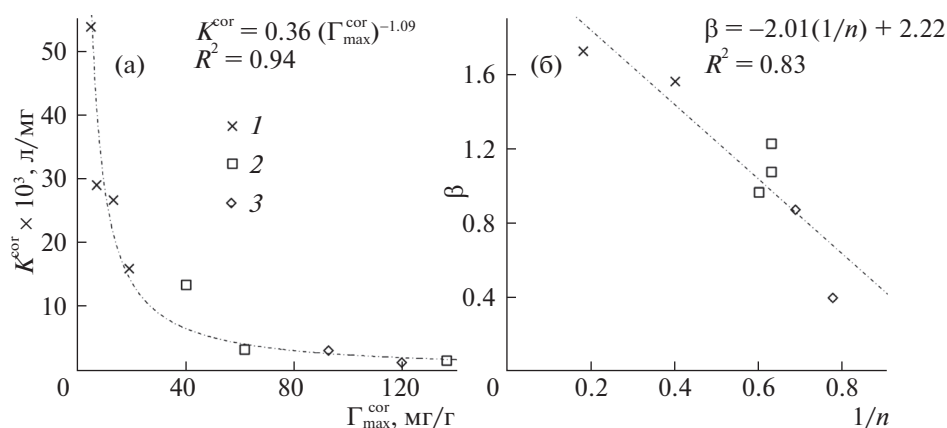


Рис. 2. Корреляционные зависимости между параметрами уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б), описывающих сорбцию на АНС торфяных ГВ (1), угольных ГВ (2) и лигногумата (3).

ЛН/ЛНА), либо к изменению механизма этого взаимодействия (CHS/CHA-SH). ГВ торфяного происхождения характеризуются более слабой адсорбцией на данной анионообменной смоле.

Полученные в результате анализа изотерм сорбции данные могут быть аналитически описаны в рамках той или иной условной сорбционной модели (табл. 2). Анализ формальных параметров, полученных в рамках модели сорбции по Ленгмюру, показывает, что для изученной выборки ГВ величины предельной сорбционной емкости обратно пропорциональны константам равновесия процесса сорбции (рис. 2а). При этом данные, относящиеся к ГВ одного происхождения, группируются на отдельных участках соответствующей зависимости. Так, ГВ торфяного происхождения характеризуются минимальными значениями $\Gamma_{\max}^{\text{cor}}$ и максимальными величинами K^{cor} (рис. 2а), тогда как препараты лигногумата обладают высокими значениями предельной адсорбции и минимальными значениями константы адсорбции. Для ГВ угольного происхождения полученные значения предельной сорбции и константы равновесия в целом имеют средние значения.

Аналогично можно показать, что полученные из экспериментальных данных параметры модели Фрейндлиха линейно связаны между собой (рис. 2б). При этом ГВ торфяного происхождения характеризуются минимальными значениями $1/n$, и максимальными β ; лигногуматы — максимальными $1/n$ и минимальными β ; а ГВ угольного происхождения — группируются на среднем участке корреляционной прямой (рис. 2б).

Очевидно, что причина найденных закономерностей заключается в структурных различиях изученных ГВ. Ключевой характеристикой структуры ГВ различного происхождения является их структурно-групповой состав (табл. 1). Статистический анализ полученных эксперимен-

тальных данных (табл. 1 и 2) позволил установить корреляционные взаимосвязи между некоторыми формальными параметрами уравнений сорбции (K^{cor} , β и $1/n$) и отношением $\Sigma C_{\text{Ar}}/\Sigma C_{\text{Alk}}$ для ГВ различной природы (рис. 3 для K^{cor} и $1/n$). Отношение содержания ароматического углерода к алифатическому ($\Sigma C_{\text{Ar}}/\Sigma C_{\text{Alk}}$) рассчитывается из данных ЯМР ^{13}C и может служить для оценки гидрофобно-гидрофильного баланса молекулярного ансамбля ГВ [24], так как представляет собой соотношение содержания гидрофобных ароматических фрагментов к гидрофильным алифатическим фрагментам, в составе которых преобладают углеводы и пептиды. ГВ угольного происхождения содержат значительную долю каркасного углерода ароматической природы, что может затруднять образование адсорбатом связей с несколькими адсорбционными центрами адсорбента. Это является причиной относительно низкого значения константы адсорбции для ГВ угольного происхождения (рис. 3а). С другой стороны, ароматический углерод определяет гидрофобные свойства ГВ, что является причиной образования дополнительных адсорбционных центров гидрофобной природы для аналогичных каркасных фрагментов других молекул адсорбата. Следствие этого — относительное увеличение предельной величины адсорбции (рис. 2а), и реализация многослойной сорбции (рис. 1, кривая 1). ГВ торфяного происхождения, напротив, обладая значительной разветвленной периферической частью углеводной природы, получают возможность образовывать связи одновременно с несколькими сорбционными центрами, вследствие чего значительно увеличивается константа сорбции (энтропийный эффект) (рис. 3а). С другой стороны, это приводит к уменьшению отношения числа доступных сорбционных центров к числу молекул адсорбата, и уменьшению

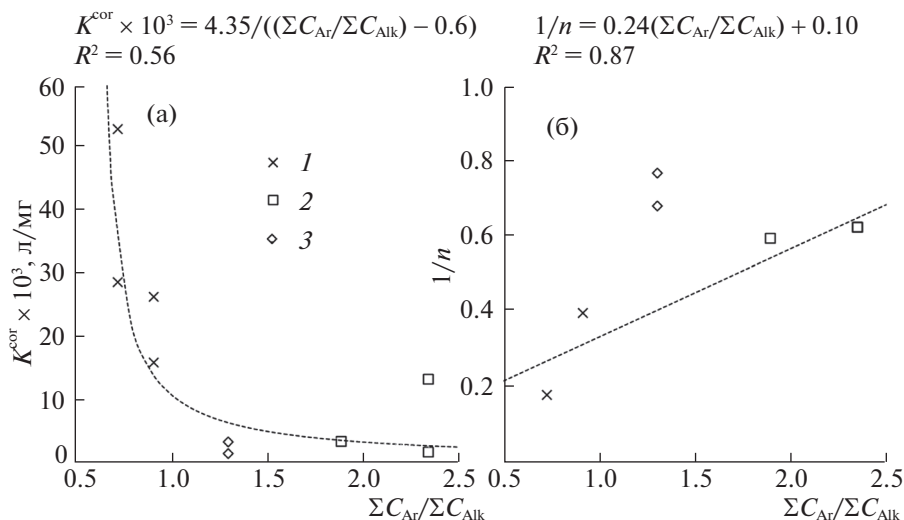


Рис. 3. Корреляции сорбционных характеристик и структуры ГВ: а – параметры модели Ленгмюра; б – параметры модели Фрейндлиха для торфяных ГВ (1), угольных ГВ (2) и лигногумата (3).

величины предельной адсорбции для торфяных ГВ (рис. 2а).

Из рис. 3б видно, что лигногуматы “выпадают” из корреляционных отношений параметров модели адсорбции Фрейндлиха для ГВ естественного происхождения. Причинами этого могут быть как иная природа ароматического углерода [25], так и принципиально иной характер взаимодействия ГВ с анионитом посредством сильно-кислотных сульфогрупп. С другой стороны, это подтверждает ведущую роль карбоксильных групп при взаимодействии ГВ естественного происхождения со слабоосновным анионитом.

На основании полученных в настоящей работе данных и следующих из них корреляционных отношений можно предложить следующие универсальные уравнения, описывающие сорбцию ГВ природного происхождения с известным относительным содержанием ароматического углерода к алифатическому ($\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}}$) в рамках модели Ленгмюра:

$$\Gamma_{\text{Л}} = (0.21(\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}}) - 0.11)C_{\text{p}}^{\text{cor}} / ((\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}}) + 4.4 \times 10^{-3}C_{\text{p}}^{\text{cor}} - 0.6)$$

или в рамках модели Фрейндлиха:

$$\Gamma_{\text{Ф}} = (1.9 - 0.4(\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}})) \times C_{\text{p}}^{\text{cor}(0.24(\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}}) + 0.1)}$$

где $C_{\text{p}}^{\text{cor}} = C_{\text{p}}(100 - \omega\%) / 100$ – равновесная концентрация ГВ исправленная на содержание золы в препарате.

Оценкой достоверности предложенных моделей может служить стандартное отклонение невязок для полученных экспериментальных данных (рис. 1), исправленных на содержание золы:

$$s_{\text{м}} = ((\Sigma(\Gamma_{\text{i}}^{\text{cor}} - \Gamma_{\text{м}}(C_{\text{i}}^{\text{cor}}))^2) / (n - 1))^{1/2},$$

где $\Gamma_{\text{i}}^{\text{cor}}$ – экспериментально полученная величина адсорбции для равновесной концентрации $C_{\text{i}}^{\text{cor}}$, $\Gamma_{\text{м}}(C_{\text{i}}^{\text{cor}})$ – вычисленная для модели М величина адсорбции ГВ с концентрацией $C_{\text{i}}^{\text{cor}}$, согласно указанным выше уравнениям (табл. 2). Учитывая, что погрешность определения величины адсорбции в эксперименте составляет от 3.5 до 5.5 мг/г, можно утверждать, что представленные уравнения позволяют адекватно описать сорбцию ГВ угольного или торфяного происхождения в широком диапазоне концентраций. При этом наименьшее отклонение результатов уравнения $\Gamma_{\text{Л}}$ наблюдается для ГВ торфяного происхождения, тогда как уравнение $\Gamma_{\text{Ф}}$ дает наиболее близкие к экспериментальным результаты в случае угольных ГВ. Более универсальным уравнением представляется выражение:

$$\Gamma_{\text{ЛФ}} = (\Gamma_{\text{Л}} + \Gamma_{\text{Ф}}) / 2,$$

позволяющее описать изотермы сорбции ГВ в широком диапазоне величин ($\Sigma C_{\text{Ar}} / \Sigma C_{\text{Alk}}$). Полученные уравнения могут быть полезны для прогнозирования сорбционных свойств слабоосновных анионообменных смол по отношению к ГВ известного происхождения и структурно-группового состава, например, при производстве сорбентов для очистки воды [26]. Очевидно, что аналогичные выражения могут быть получены и для сорбентов другой природы.

Таким образом, при изучении адсорбции ГВ различного происхождения и фракционного состава на макропористой слабоосновной анионообменной смоле АНС показано, что наибольшие величины сорбции наблюдаются для гумата калия, производимого из бурых углей. Проведен анализ полученных термодинамических параметров сорбционных процессов для широкой выборки ГВ, из которого следует их зависимость от происхождения, состава и строения ГВ. Предложены уравнения связи величины адсорбции ГВ на анионите и относительного содержания ароматического углерода к алифатическому.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-14-00167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
2. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (меланоидины). М.: ДеЛи принт, 2008. 246 с.
3. Stevenson F.J. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: John Wiley&Sons, 1994. 443 p.
4. Bolto B., Dixon D., Eldridge R. // *React. Funct. Polym.* 2004. V. 60. P. 171.
5. Humbert H., Gallard H., Suty H., Croue' J.-P. // *Water Res.* 2005. V. 39. P. 1699.
6. Piccolo A., Mbagwu J.S.C. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1999. V. 63. P. 1801.
7. Goebel M.O., Woche S.K., Bachmann J. et al. // *Ibid.* 2007. V. 71. P. 1593.
8. Feng X., Simpson A.J., Simpson M.J. // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. № 11. P. 1553.
9. Karpouk L.A., Ponomarenko S.A., Mourran A. et al. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 8. P. 2452.
10. Vogelmann E.S., Reichert J.M., Prevedello J. et al. // *Catena.* 2013. V. 110. P. 24.
11. Polyakov A.Y., Goldt A.E., Sorkina T.A. et al. // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. № 23. P. 8097.
12. Hofrichter M. Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal. Steinbuechel (Eds.), Wiley-VCH, 2001. 523 p.
13. Lowe L.E. // *Sci. Total. Environ.* 1992. V. 113. P. 133.
14. Kovalevskii D.V., Permin A.B., Perminova I.V. et al. // *Moscow University Chemistry Bulletin.* 2000. V. 41. P. 39.
15. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 2477.
16. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. 160 с.
17. Иониты. Метод определения насыпной массы. ГОСТ 10898.2-74. М.: Изд-во Стандартов, 1985. С. 2.
18. Иониты. Методы определения влаги. ГОСТ 10898.1-84. М.: Изд-во Стандартов, 1985. С. 6.
19. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
20. Langmuir I. // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. V.40. № 9. P. 1361.
21. Freundlich Von H. // *Koll.-Zeitschr.* 1908. V. 3. P. 212.
22. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1940. V. 62. № 7. P. 1723.
23. Amanollah E., Jafar S., Soltan M. et al. // *Adsorption.* 2009. V. 15. № 1. P. 65.
24. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 3781.
25. Novak F., Sestauberova M., Hrabal R. // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1093. P. 179.
26. Панкратов Д.А., Борисова Е.М., Воликов А.Б. // *Водоочистка.* 2015. № 1. С. 27.