

УДК 66.067.8.081.3

DOI: 10.17277/voprosy.2020.04.pp.009-021

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД: СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В. А. Гаджиева, Ю. С. Мирошниченко, Т. Н. Мясоедова

*ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

Рецензент д-р хим. наук, профессор Ю. А. Тунакова

Ключевые слова: гуминовые вещества; ионы меди; сорбция; эффективность очистки.

Аннотация: Исследована сорбционная активность гуминовых веществ, а именно модифицированного препарата «Гумата-80» (ОАО «Аграрные технологии», г. Иркутск), по отношению к ионам меди (II) в статических и динамических условиях. Показано, что исследуемый сорбент позволяет извлекать ионы меди (II) из высококонцентрированных растворов с эффективностью до 87 и 97 % соответственно для статических и динамических условий.

Сегодня актуальной экологической проблемой является загрязнение поверхностных вод ионами тяжелых металлов, которые представляют собой большую опасность ввиду их биологической активности, а также патогенного, мутагенного и канцерогенного воздействий на живые организмы [1]. При попадании ионов тяжелых металлов в водоемы у большинства низших организмов происходит нарушение развития при концентрации некоторых ионов тяжелых металлов от 0,01 до 0,1 мг/л, а гибель в некоторых случаях отмечается уже при концентрации 0,02 мг/л [2]. Основной

Гаджиева Виктория Александровна – аспирант кафедры техносферной безопасности и химии, e-mail: vgadzhieva@sfedu.ru; Мирошниченко Юлия Сергеевна – аспирант кафедры техносферной безопасности и химии; Мясоедова Татьяна Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности и химии, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения (г. Таганрог), ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, Россия.

источник поступления тяжелых металлов в водоемы – сточные воды электрохимических производств, работающих почти на всех предприятиях приборо- и машиностроения.

Одним из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных вод ионами тяжелых металлов является гальваническое производство. Несмотря на то, что постоянно совершенствуются старые и создаются новые технологии очистки промышленных стоков, гальваническое производство остается одним из наименее экологичных [3]. Данное производство отличается большим водопотреблением воды высокого качества и сбросом значительного количества отходов.

Высокий интерес представляет очистка промышленных стоков от ионов меди (II). Повышение количества меди в организме человека может спровоцировать различные воспалительные заболевания, образование злокачественных опухолей (преимущественно в прямой кишке), проблемы с почками. Также избыток меди в организме человека может стать причиной шизофрении, инфаркта миокарда, бронхиальной астмы, пневмонии или хронического бронхита.

Для очистки сточных вод в промышленности используется широкий спектр разнообразных сорбентов. В настоящее время наиболее приоритетной задачей в области решения проблем защиты окружающей среды становится поиск безопасных и эффективных способов очистки сточных вод. Наиболее перспективным направлением является разработка технологии очистки сточных вод, базирующейся на использовании сорбентов на основе природных и искусственных материалов, а также отходов производств [4]. Использование данных методов предполагает не только решение ряда экологических проблем, но и существенное удешевление конечного продукта, что обеспечивает экономическую целесообразность его применения.

Довольно широкое распространение получили сорбенты из отходов угольной промышленности. Угольная промышленность – один из самых активных источников загрязнения окружающей среды. Добыча угля влечет за собой образование большой массы отвалов, которые загрязняют воздух не только пылью, но и продуктами горения [5]. Существующие на данный момент методы по рекультивации терриконов являются нерациональными и устаревшими.

Благоприятные условия залегания запасов позволяют осуществлять добычу угля открытым способом, наиболее технологически простым и экономически выгодным. Уникальность технологических и физико-химических свойств обеспечивают бурый уголь популярность в качестве топлива и технологического сырья [6]. В результате образуется огромное количество отвалов. Одним из наиболее перспективных направлений переработки отходов бурых углей является получение гуминовых веществ.

Гуминовые вещества являются сложными, устойчивыми к биодеструкции, высокомолекулярными, темноокрашенными органическими соединениями природного происхождения. Они образуются в процессе разложения растительных и животных остатков под воздействием микроорганизмов и абиотических факторов среды [7]. Гуматы обладают достаточно широким спектром функциональных групп и ароматических фрагментов, которые в сочетании обуславливают способность гуминовых веществ вступать во взаимодействие с различного рода экотоксикантами, в том числе тяжелыми металлами [8].

Гуминовые вещества – экологически чистые, природные сорбенты, обладающие достаточно низкой стоимостью и высокой сорбционной активностью в сравнении с наиболее распространенными аналогами [7]. В настоящий момент актуально изучение строения гуматов, а также целесообразны исследования, направленные на изучение степени влияния различных факторов на сорбционную активность гуматов.

В работе для исследования сорбционной активности гуматов по отношению к ионам меди (II) использовался модифицированный гумат, который получен путем химической обработки препарата «Гумат-80» (ООО «Аграрные технологии», г. Иркутск) хлоридом кальция (далее сорбент «Гумат-80»М).

Исследования сорбционной способности гуминового препарата «Гумат-80» по отношению к ионам тяжелых металлов изучены в работах [9, 10], но, в связи с высокой степенью растворимости препарата в воде, его использование ограничивается только статическими условиями. Наиболее часто на промышленных производствах процесс сорбции ионов тяжелых металлов осуществляется в динамических условиях. Данный способ позволяет обеспечить непрерывность технологического производства, а также возможность автоматизации. В целях изучения перспектив применения гуминовых веществ в динамических условиях проведена модификация гуминового препарата «Гумат-80», направленная на снижение его растворимости в воде, путем его обработки 2М раствором CaCl_2 с последующим отжигом при 330 °С в течение часа. В итоге полученный материал перетирался до пылеобразного состояния и использовался в качестве фильтрующей загрузки.

Элементный состав сорбента «Гумат-80»М исследован методом энергодисперсионного анализа (INCA Energy 450/XT с детектором X-Act DDD, Oxford Instruments) в сравнении с исходным препаратом «Гумат-80». Результат представлен в табл. 1. Элементный состав поверхности гуминового препарата «Гумат-80» достаточно сложен и характеризуется содержанием химических элементов кислорода, алюминия, кремния, магния, калия и железа, что говорит о наличии соответствующих оксидов. Присутствие алюминия и кремния в образцах может указывать на свойства образования алюмосиликатов. Также следует отметить наличие в составе препарата большого количества натрия.

Элементный состав поверхности полученного сорбента «Гумат-80»М показывает снижение количественного содержания определяемых элементов по сравнению с «Гумат-80». Наличие кальция указывает на образование

Таблица 1

Элементный состав гуминовых препаратов

Гуминовый препарат	Элементный состав, масс.%									
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
«Гумат-80»	46,8	27,5	2,9	5,0	7,65	0,3	–	2,3	0,95	5,4
«Гумат-80»М	24,5	17,0	0,34	1,15	1,15	0,2	15,0	0,04	9,09	0,23

кальциевой фазы, которая характеризуется как нерастворимая и менее активная, а также может указывать на более низкую растворимость полученного сорбента. Обработка «Гумат-80» раствором CaCl_2 обуславливает наличие хлора в атомарном составе поверхности «Гумат-80»М и увеличение содержания кальция.

В целях определения сорбционной активности полученного сорбента «Гумат-80»М в статических условиях по отношению к ионам меди Cu^{2+} проведен ряд экспериментов. В емкости, содержащие 50 мл медьсодержащего раствора с концентрацией ионов меди 300 мг/л, вносили сорбент так, чтобы его концентрация в растворе составила 0,4...4,6 г/л. Сорбция проводилась в статических условиях при перемешивании в течение одного часа с последующим центрифугированием в течение 30 минут (15 минут – 3000 об/мин, 15 минут – 1500 об/мин).

Для изучения сорбционной активности «Гумат-80»М в динамических условиях по отношению к ионам Cu^{2+} готовили растворы CuSO_4 с концентрациями 0,3 и 0,7 г/л. В стеклянную колонку диаметром 0,9 см и высотой 35 см устанавливали задерживающий слой для предотвращения потери сорбента, после чего засыпали сорбент (0,2 и 0,4 г). При этом скорость фильтрации составила 1 мл/мин. Схема установки представлена на рис. 1.

Через заполненную колонку пропускали раствор от одного до трех раз. После первого цикла очищенный раствор подвергался центрифугированию в течение 15 минут. При большем количестве циклов центрифугирование не требовалось.

Контроль содержания ионов меди осуществлялся методом йодометрического титрования [11]. Эффективность очистки α тяжелых металлов сорбентом вычислялась по формуле

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} 100 \%, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ – соответственно исходная и остаточная концентрации Cu^{2+} в пробе после сорбции, г/л.

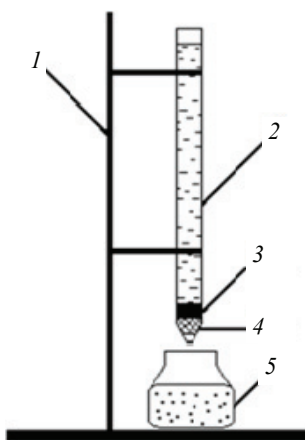


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
1 – штатив; 2 – фильтровальная колонка;
3 – слой сорбционного материала; 4 – удерживающий слой; 5 – приемная емкость

Результаты измерений эффективности очистки модельных растворов от ионов меди Cu^{2+} в зависимости от количества сорбента в статических и динамических условиях представлены на рис. 2, 3, из которых видно, что полученный сорбент обладает значительной эффективностью очистки. Достаточно высокая степень связи металлов с молекулами гуминовых веществ свидетельствует об устойчивой стабильности металлоорганических комплексов гуминовых кислот с ионами меди и относительно высокой комплексообразующей способности данного

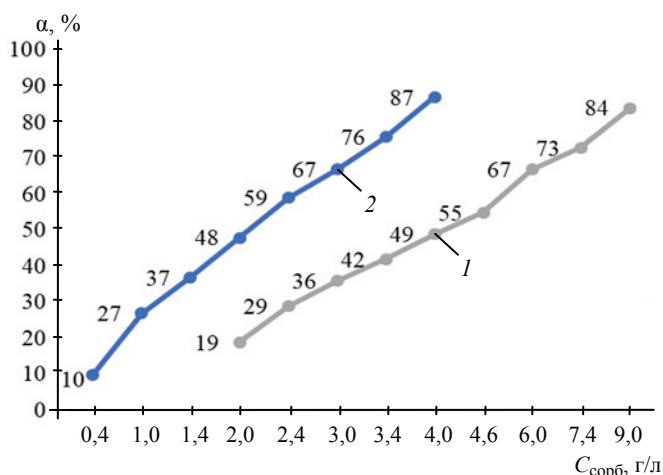


Рис. 2. Эффективность очистки модельных растворов от ионов меди Cu^{2+} в зависимости от концентрации «Гумат-80»М $C_{\text{сорб}}$ в статических условиях, г/л: 1 – 0,3; 2 – 0,7

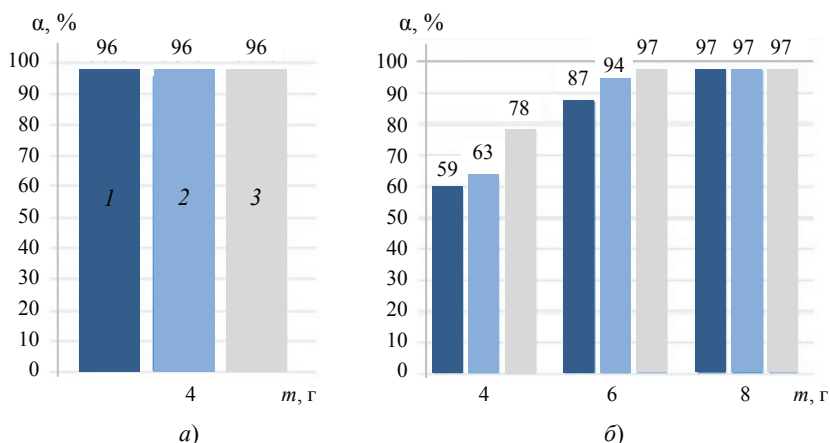


Рис. 3. Эффективность очистки модельных растворов от ионов меди Cu^{2+} в зависимости от массы сорбента «Гумат-80»М на 1 л и числа циклов очистки в динамических условиях (исходная концентрация ионов меди, $C_{\text{Cu}^{2+}}$, г/л): а – 0,3; б – 0,5; 1, 2, 3 – 1-й, 2-й, 3-й циклы соответственно

металла, а также о повышенном сродстве его к реакционным центрам гуминовых кислот. Связывание гуминовых веществ с ионами меди в статических условиях происходит в результате выпадения нерастворимых гуматов меди в виде осадка. В динамических условиях связывание происходит по мере образования сорбционных слоев, то есть полного насыщения сорбента в верхней части колонки и дальнейшего передвижения фронта сорбции вниз.

Установлено, что эффективность извлечения тяжелых металлов в статических условиях зависит от дозы сорбента. Следовательно, ее увеличение приводит к повышению степени очистки. В динамических условиях эффективность очистки зависит от массы сорбента, то есть высоты слоя

загрузки, и числа циклов очистки. Показано, что, подобрав оптимальные дозы сорбента «Гумат-80»М, можно добиться эффективной и достаточно глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов в статических и динамических условиях. Таким образом, применение сорбента «Гумат-80»М позволяет очищать растворы с высоким содержанием ионов меди.

Проведен инфракрасный спектральный анализ образцов на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (Bruker Optik GmbH, Германия) методом фрустрированного полного внутреннего отражения в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с использованием программного обеспечения OPUS. Полученные спектры представлены на рис. 4.

Широкие пики, наблюдаемые у всех исследуемых образцов при 3300 см^{-1} , отвечают за колебания связи О–Н ароматических и алифатических групп. Пики при 2924 см^{-1} , характерные для образца «Гумат-80»М, объясняются симметричными и асимметричными колебаниями растяжения С–Н алифатических связей в группах CH_2 и CH_3 [12].

Дискретный пик в районе 1500 см^{-1} на поверхности образца «Гумат-80», вероятно, относится к ароматической С=C связи. При этом наблюдается смещение пика и изменение его интенсивности в область 1560 см^{-1} на поверхности образца «Гумат-80»М и 1572 см^{-1} после сорбции ионов Cu^{2+} (образец «Гумат-80»М + Cu^{2+}).

Характерные пики, наблюдаемые при частотах 1370 см^{-1} (образец «Гумат-80»), 1408 см^{-1} (образец «Гумат-80»М), 1415 см^{-1} (образец «Гумат-80»М + Cu^{2+}), связаны с С–Н-деформированием групп CH_2 и CH_3 и/или антисимметричным растяжением СОО-групп. Поглощение излучения коротковолновой части спектра образца «Гумат-80»М + Cu^{2+} в области $1070\text{--}1004\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями первичных спиртовых и углеродных гидроксильных групп. Пик при 990 см^{-1} на поверхности образца «Гумат-80» относится к валентным колебаниям С–О в группах С–ОН. После модификации образца происходит сдвиг пика в область 871 см^{-1} .

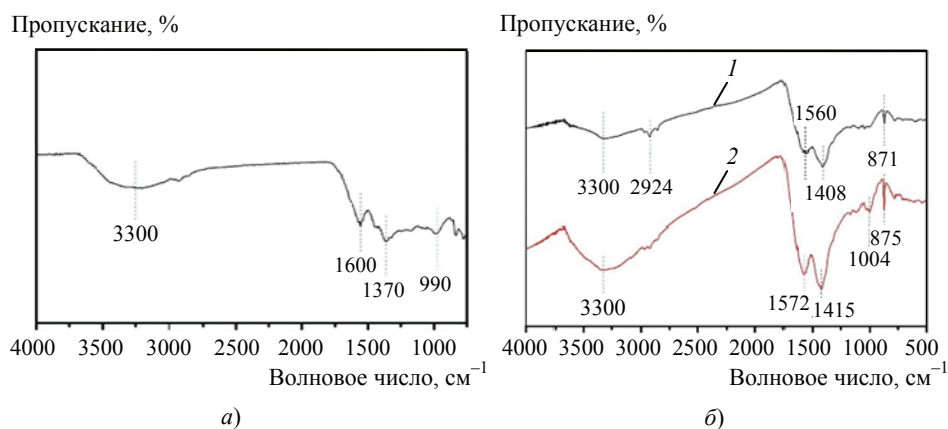


Рис. 4. ИК-спектры:

а – «Гумат-80»; б – «Гумат-80»М: 1 – «Гумат-80»М; 2 – «Гумат-80»М + Cu^{2+}

В области поглощения $860...400\text{ см}^{-1}$ для образцов «Гумат-80»М и «Гумат-80»М + Cu^{2+} наблюдается широкое размытие поглощения, на фоне которого проявляется ряд размытых полос поглощения, характеризующих различные колебания пиранозного кольца и деформационные колебания гидроксильных групп [13].

Основные сведения о сорбционных свойствах материалов могут быть получены из изотерм сорбции, которые представляют собой зависимость содержания сорбируемого иона в фазе сорбента A от равновесной концентрации данного иона в растворе $C_{\text{равн}}$ при постоянной температуре. Изотермы сорбции позволяют рассчитывать степень извлечения элементов при варьировании объема раствора и массы сорбента, что имеет важное практическое значение, а также вычислять сорбционную емкость сорбентов по ионам элементов. Анализ формы изотермы дает возможность сделать предположения о механизме процесса сорбции.

Величина адсорбции A , ммоль/г, определялась по формуле

$$A = \frac{\sum (C_0 - C_{\text{равн}}) V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , $C_{\text{равн}}$ – соответственно концентрации раствора до контакта с сорбентом и после наступления сорбционного равновесия, ммоль/мл; V – объем раствора, из которого идет сорбция, мл; m – масса сорбента, мг.

По полученным данным строили графическую зависимость в координатах $A - C_{\text{равн}}$ (рис. 5). Исследование адсорбционных свойств сорбента «Гумат-80»М осуществлялось в статических условиях при дозировке адсорбционного материала 2,00 г/л и времени адсорбции 1 час. Ввиду физической и химической неоднородности гуминовых веществ довольно сложно выделить преобладающий механизм сорбции, поэтому изотерма адсорбции ионов меди «Гуматом-80М» в статических условиях (см. рис. 5) обрабатывалась в рамках двух общепринятых форм представления результатов экспериментов: моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, которые представлены на рис. 6.

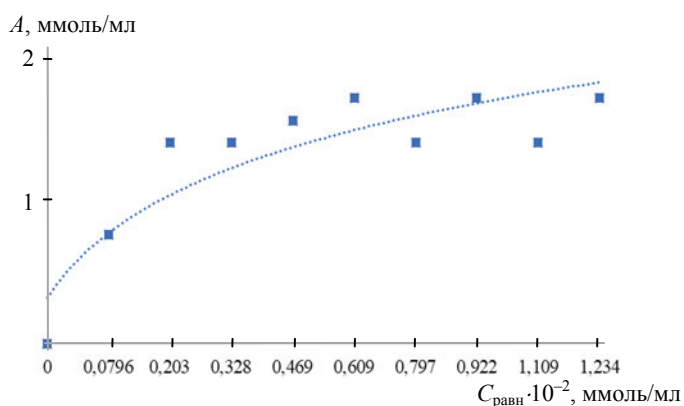


Рис. 5. Изотерма адсорбции ионов меди гуминовым сорбентом «Гумат-80»М

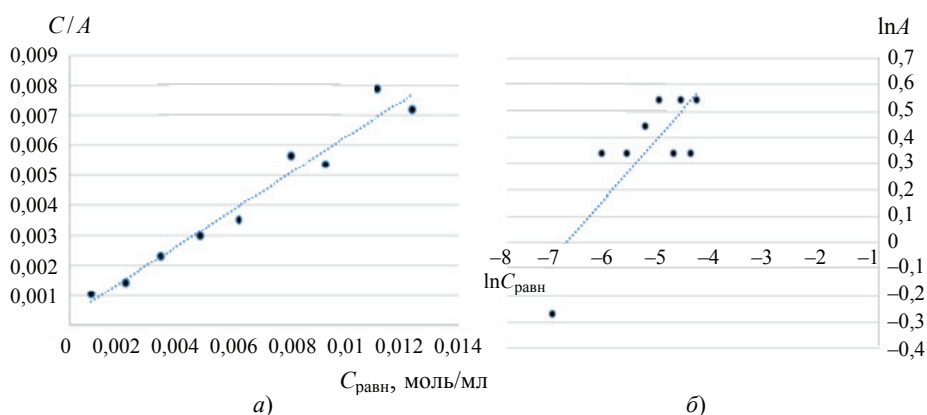


Рис. 6. Изотермы адсорбции сорбента «Гумат-80»М в координатах линейных уравнений:
a – Ленгмюра; *б* – Фрейндлиха

При использовании линейных форм моделей Ленгмюра $y = 0,5987x + 0,0003$ с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,96$ и Фрейндлиха $y = 0,2261x + 1,556$, $R^2 = 0,6579$, определены значения констант уравнений изотерм данных моделей соответственно $K_L = 1963,32$ л/г и $K_F = 0,192$ ммоль/г. Величина предельной адсорбции A_m составила 1,6978 ммоль/г. Процесс адсорбции ионов меди сорбентом «Гумат-80»М лучше всего описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентом аппроксимации $R^2 = 0,96$ (см. рис. 6).

Величина $1/n = 0,2261$ характеризует степень приближения изотермы к прямой. Ее можно рассматривать как показатель неоднородности сорбционных центров – $1/n$ приближается к 0 по мере возрастания неоднородности и стремится к 1 при увеличении их однородности. Учитывая полученные данные, сделан вывод, что полученный сорбент характеризуется неоднородностью сорбционных центров, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам меди (II). Сорбция ионов меди определяется процессами хемосорбции и физической адсорбции. Высокое значение константы K_L характеризует степень родства адсорбата к адсорбенту и является мерой адсорбционной активности сорбента.

Основываясь на полученных данных, можно рассчитать также статическую обменную емкость исследуемых сорбентов. Расчет статической обменной емкости сорбентов проводился по стандартной методике, разработанной ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. Ф. Федоровского» [16]. Сорбция в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой воды с сорбентом в течение определенного времени и последующего отделения сорбента от воды в результате центрифугирования. При однократном введении сорбента в количестве g на определенный объем обрабатываемой воды исходным расчетным уравнением является уравнение баланса для статической обменной емкости, мг/г:

$$COE = g + VC_{\text{равн}} = VC_{\text{исх}} \quad (3)$$

где g – масса сухого сорбента, г; V – объем приливаемой к сорбенту воды, л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная (остаточная) концентрация в фильтрате, устанавливающаяся в воде после перемешивания воды и сорбента в течение времени t , мг/л; $C_{\text{исх}}$ – концентрация исходной воды, мг/л.

Статическая обменная емкость при заданных рабочих условиях эксперимента выводится из уравнения баланса

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})V}{g}. \quad (4)$$

В результате вычислений статическая емкость сорбента составила 838,98 мг/г.

Для исследования динамической емкости сорбента по ионам меди 150 мл модельного раствора с начальной концентрацией ионов меди 0,9 г/л, пропускали через фильтровальную колонку с навеской сорбента массой 0,2 г со скоростью 0,7 мл/мин. На выходе из колонки фильтрат отбирался порциями по 15 мл, после чего проводилось определение остаточной концентрации ионов Cu^{2+} . Процесс сорбции считался завершенным после достижения концентрации ионов Cu^{2+} в фильтрате, равной концентрации исходного раствора.

Определение динамической емкости сорбентов по ионам меди проводили по формуле

$$\text{ДЕС} = \frac{\sum(C_0 - C_{\text{равн}})V}{m}, \quad (5)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов меди Cu^{2+} в растворе, ммоль/мл; $C_{\text{равн}}$ – концентрация ионов меди Cu^{2+} в фильтрате, ммоль/мл; V – объем фильтрата, мл; m – масса сорбента, г.

Исходя из полученных данных, значение динамической емкости сорбента по ионам меди составило 1,74 ммоль/г, что является довольно высоким значением в сравнении с динамическими емкостями других сорбентов (табл. 2).

Полученные результаты обусловлены тем, что процесс сорбции в динамических условиях позволяет наиболее эффективно использовать емкость сорбента. Данное утверждение вытекает из характера работы загрузки фильтра. По мере прохождения очищаемого раствора через загрузку

Таблица 2

Динамические емкости различных сорбентов по ионам меди

Вид сорбента	Динамическая емкость сорбента, ммоль/г	Источник
СЭХ 1.0	0,24	[17]
Торф оводненный	0,12	[18]
Композиционный ионит	1,05	[19]
СЭХ 0.5	0,79	[20]
«Гумат-80»М	1,74	Данное исследование

сорбционного гуминового материала концентрация вещества в нем снижается за счет поглощения его сорбентом. Также постепенно, начиная от входного сечения, увеличивается насыщенность сорбента извлекаемым из воды веществом. По прошествии некоторого времени, сначала первый слой, а затем и последующие слои загрузки, после полного насыщения перестают извлекать из воды загрязняющее вещество [21].

Из вышесказанного следует, что сорбент «Гумат-80»М обладает достаточно высокой эффективностью очистки водных растворов от ионов меди в динамических и статических условиях (до 97 и 87 % соответственно), что может позволить применять его для очистки сточных вод на предприятиях горнодобывающей промышленности, гальванических производствах, машиностроительных заводах.

Список литературы

1. Ульянова, В. В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / В. В. Ульянова. – Саратов, 2015. – 16 с.
2. Голованова, И. Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных / И. Л. Голованова // Биология внутренних вод. – 2008. – № 1. – С. 99 – 108.
3. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.
4. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов / Н. М. Привалова, М. В. Двадненко, А. А. Некрасова [и др.] // Политемат. сетевой электрон. науч. журнал Кубанского гос. аграрного ун-та. – 2015. – № 113. – С. 297 – 306.
5. Юркова, А. А. Влияние угольной пыли на экологию / А. А. Юркова // Междунар. журнал гуманитарных и естественных наук. – 2020. – № 3-1 (42). – С. 11 – 13. doi: 10.24411/2500-1000-2020-10194
6. Технология утилизации угольных шламов с отходами производства гуматов / А. В. Папин, А. Н. Заостровский, В. С. Солодов [и др.] // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2006. – № 2 (53). – С. 86–87.
7. Пузырева, В. М. Гуминовые вещества как природные сорбенты / В. М. Пузырева, Ю. Л. Демичева // Известия Тульского гос. ун-та. Науки о Земле. – 2010. – № 2. – С. 22 – 25.
8. Смирнова, Ю. В. Механизм действия и функции гуминовых препаратов / Ю. В. Смирнова, В. С. Виноградова // Агротех. вестник. – 2004. – № 1. – С. 22–23.
9. Мясоедова, Т. Н. О сорбционной способности гуматов по отношению к ионам меди / Т. Н. Мясоедова, Ю. С. Мирошниченко, Н. Ф. Копылова // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – № 1 (59). – С. 209 – 215.
10. Сорбционная способность гуминового препарата Гумат-80 при различном pH среды / Ю. С. Мирошниченко, В. А. Гаджиева, В. А. Голиков, Т. Н. Мясоедова // Системы обеспечения техносферной безопасности : материалы V Всероссийской конф. и школы для молодых ученых (с междунар. участием), 5–6 октября 2018 г., Таганрог. – Таганрог, 2018. – С. 151 – 153.
11. ГОСТ 15934.1–91 Концентраты медные. Методы определения меди. – Введ. 1992-07-01. – М. : Издательство стандартов, 1992. – 11 с.

12. Effective removal of Pb^{2+} and Cu^{2+} from highly concentrated aqueous solutions: comparative sorption study / T. N. Myasoedova, Yu. S. Mirosnichenko, V. A. Gadzhieva [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2019. – Т. 155. – С. 272 – 284. doi:10.5004/dwt.2019.24049
13. Методы исследования древесины и ее производных : учеб. пособие / Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова, И. Б. Катраков [и др.] ; под ред. Н. Г. Базарновой. – Барнаул : Алтайский гос. ун-т, 2002. – 160 с.
14. Zheng, Y. Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels / Y. Zheng, S. Hua, A. Wang // *Desalination*. – 2010. – Vol. 263. – P. 170 – 175.
15. Никифорова, Т. Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами : дис. ... д-ра техн. наук : 02.00.06 / Никифорова Татьяна Евгеньевна. – Иваново, 2014. – 365 с.
16. Стандарт Российского геологического общества СТО РосГео 08-002-98 Твердые негорючие полезные ископаемые. Технологические методы исследования минерального сырья. Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы. Методы. – М. : РосГео, 1998. – 47 с.
17. Извлечение ионов меди (II) сорбентом на основе хитозана в статических и динамических условиях / Е. И. Багазеева, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXIV Российской молодежной науч. конф., посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений, 23 – 25 апреля 2014 г., Екатеринбург. – Екатеринбург, 2014. – С. 163–164.
18. Митракова, Т. Н. Применение материалов естественного происхождения для сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II) : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Т. Н. Митракова. – М., 2017. – 24 с.
19. Иканина, Е. В. Определение оптимальных условий динамического концентрирования меди (II) композиционным сорбентом методом математического моделирования / Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // *Бутлеровские сообщения*. – 2010. – Т. 22, № 11. – С. 16 – 24.
20. Петрова, Ю. С. Физико-химические свойства и аналитическое применение сульфозетилированного хитозана для определения меди и серебра : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Ю. С. Петрова. – Екатеринбург, 2014. – 24 с.
21. Халтурина, Т. И. Водоотводящие системы промышленных предприятий / Т. И. Халтурина, О. В. Чурбакова. – Красноярск : Сибирский федер. ун-т, 2008. – 261 с.

References

1. Ulyanova V.V. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, Saratov, 2015, 16 p. (In Russ.)
2. Golovanova I.L. [Influence of heavy metals on the physiological and biochemical status of fish and aquatic invertebrates], *Biologiya vnutrennikh vod* [Biology of internal waters], 2008, no. 1, pp 99-108. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Klimov Ye.S., Buzayeva M.V. *Prirodnyye sorbenty i kompleksy v ochistke stochnykh vod* [Natural sorbents and complexones in wastewater treatment], Ulyanovsk: UIGTU, 2011, 201 p. (In Russ.)
4. Privalova N.M., Dvadenko M.V., Nekrasova A.A., Popova O.S., Privalov D.M. [Purification of oily waste water using natural and artificial sorbents], *Politematicheskii setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University], 2015, no. 113, pp. 297-306. (In Russ., abstract in Eng.)

5. Yurkova A.A. [Influence of coal dust on ecology], *Mezhdunarodnyy zhurnal gumanitarnykh i yestestvennykh nauk* [International journal of humanitarian and natural sciences], 2020, no. 3-1 (42), pp. 11-13, doi: 10.24411/2500-1000-2020-10194 (In Russ., abstract in Eng.)
6. Papin A.V., Zaoistrovskiy A.N., Solodov V.S., Ismagilov M.S., Gudkov A.I. [Technology of utilization of coal slimes with wastes of gumatov production], *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kuzbass State Technical University], 2006, no. 2 (53), pp. 86-87. (In Russ.)
7. Puzyreva V.M., Demicheva Yu.L. [Humic substances as natural sorbents], *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o Zemle* [Bulletin of the Tula State University. Earth Sciences], 2010, no. 2, pp. 22-25. (In Russ., abstract in Eng.)
8. Smirnova Yu.V., Vinogradova B.C. [Mechanism of action and functions of humic preparations], *Agrokhimicheskiy vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2004, no. 1, pp. 22-23. (In Russ.)
9. Myasoyedova T.N., Miroshnichenko Yu.S., Kopylova N.F. [On the sorption capacity of humates in relation to copper ions], *Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti* [Technologies of technosphere safety], 2015, no. 1 (59), pp. 209-215. (In Russ., abstract in Eng.)
10. Miroshnichenko Yu.S., Gadzhiyeva V.A., Golikov V.A., Myasoyedova T.N. *Sistemy obespecheniya tekhnosfernoy bezopasnosti* [Systems for ensuring technosphere safety], Proceedings of the V All-Russian conference and school for young scientists (with international participation), 5-6 October, 2018, Taganrog, 2018, pp. 151-153. (In Russ.)
11. *GOST 15934.1-91 Kontsentraty mednyye. Metody opredeleniya medi* [GOST 15934.1-91 Copper concentrates. Methods for the determination of copper], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1992, 11 p. (In Russ.)
12. Myasoedova T.N., Miroshnichenko Yu.S., Gadzhieva V.A., Chechevatov A.I., Kremennaya M.A., Popov Yu.V., Lazorenko G.I. Effective removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from highly concentrated aqueous solutions: comparative sorption study, *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 155, pp. 272-284, doi:10.5004/dwt.2019.24049
13. Bazarnova N.G. [Ed.], Karpova Ye.V., Katrakov I.B. [et al.] *Metody issledovaniya drevesiny i yeye proizvodnykh: uchebnoye posobiye* [Methods of research of wood and its derivatives: textbook], Barnaul: Altayskiy gosudarstvennyy universitet, 2002, 160 p. (In Russ.)
14. Zheng Y., Hua S., Wang A. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels, *Desalination*, 2010, vol. 263, pp. 170-175.
15. Nikiforova T.Ye. *PhD Dissertation (Technical)*, Ivanovo, 2014, 365 p. (In Russ.)
16. *Standart Rossiyskogo geologicheskogo obshchestva STO RosGeo 08-002-98 Tverdyye negoryuchiye poleznyye iskopayemye. Tekhnologicheskiye metody issledovaniya mineral'nogo syr'ya. Gidrometallurgicheskiye sposoby otsenki mineral'nogo syr'ya. Ionoobmennyye protsessy. Metody* [Standard of the Russian Geological Society STO RosGeo 08-002-98 Solid non-combustible minerals. Technological methods of research of mineral raw materials. Hydrometallurgical methods for evaluating mineral raw materials. Ion exchange processes. Methods], Moscow: RosGeo, 1998, 47 p. (In Russ.)
17. Bagazeyeva Ye.I., Petrova Yu.S., Neudachina L.K., Pestov A.V. *Problemy teoreticheskoy i eksperimental'noy khimii* [Problems of theoretical and experimental chemistry], Abstracts reports of the XXIV Russian youth scientific conference dedicated to the 170th anniversary of the discovery of the chemical element ruthenium, 23 - 25 April, 2014, Yekaterinburg, 2014, pp. 163-164. (In Russ.)

18. Mitrakova T.N. *Extended abstract of candidate's of technical thesis*, Moscow, 2017, 24 p. (In Russ.)

19. Ikanina Ye.V., Markov V.F., Maskayeva L.N. [Determination of optimal conditions for dynamic concentration of copper (II) by a composite sorbent by the method of mathematical modeling], *Butlerovskiye soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2010, vol. 22, no. 11, pp. 16-24. (In Russ., abstract in Eng.)

20. Petrova Yu.S. *Extended abstract of candidate's of chemical thesis*, Yekaterinburg, 2014, 24 p. (In Russ.)

21. Khalturina T.I., Churbakova O.V. *Vodootvodyashchiye sistemy promyshlennykh predpriyatiy* [Water disposal systems of industrial enterprises], Krasnoyarsk: Sibirskiy federal'nyy universitet, 2008, 261 p. (In Russ.)

Removal of Ions of Copper (II) from Polluted Water: Sorption Activity of Humic Substances under Static and Dynamic Conditions

V. A. Gadzhieva, Yu. S. Miroshnichenko, T. N. Myasoedova

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Keywords: humic substances; copper ions; sorption; cleaning efficiency.

Abstract: The paper studies the sorption activity of humic substances, namely, modified compound "Gumata-80" (JSC "Agrarian Technologies", Irkutsk), in relation to ions of copper (II) in static and dynamic conditions. It is shown that the sorbent under study allows the extraction of copper (II) ions from highly concentrated solutions with an efficiency of up to 87 and 97%, respectively, for static and dynamic conditions.

© В. А. Гаджиева, Ю. С. Мирошниченко,
Т. Н. Мясоедова, 2020