

Руднєва К.Є.

ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГУМАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ОЧИСТЦІ СЛАБОКИСЛИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна

Ключові слова: гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді, виділення свинцю, очистка води, механізм сорбції.

Вступ. У зв'язку з проведенням активних бойових дій на території України удару завдано багатьом промисловим об'єктам таким як заводи, військові склади тощо. Від цього страждає не тільки економічний сектор. Руйнування таких промислових об'єктів, які здебільшого мають у своєму складі високі концентрації важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, As) мають тяжкі наслідки для оточуючого середовища. Так важкі метали у високих концентраціях потрапляючи у природні води утворюють високомінералізовані розчини важких металів. Такі масштабні накопичення становлять серйозну небезпеку через їх високу активність і токсичні властивості, а подекуди і загрозу екологічної катастрофи.

Гумінові речовини – це органічні речовини, які природно утворюються в результаті окисного розкладання складних органічних молекул. Ці матеріали відіграють вирішальну роль у глобальному кругообігу вуглецю. Гумінові речовини являють собою полідисперсні, поліфункціональні поліелектроліти. Ці компоненти є найбільшими компонентами ґрунтів і є значною частиною вуглецевого резерву планети.

Широкий спектр функціональних груп, які входять до складу ГР, забезпечують різноманітні екологічні функції: акумулятивну, транспортну, регуляторну, протекторну, фізіологічну.

На теперішній час важливий пошук нових та вдосконалення вже відомих методів очистки вод від важких металів, які можуть бути економічно доцільними.

Аналіз публікацій. Гумінові кислоти (ГК) є аніонними поліелектролітами та відносяться до природних поглиначів численних забруднювачів – металів та неметалів [1-4]. Сорбенти¹ на основі ГК можуть застосовуватися для зв'язування не тільки катіонів, але також аніонів та органічних забруднювачів, наприклад, пестицидів [5]. Гумінові кислоти – природні поглиначі важких металів в областях промислових розробок. Їх реальна ефективність залежить від природного вмісту та зменшується при його зниженні [6].

Природне поглинання забруднювачів ГК не є остаточним – гумати здатні в деяких випадках звільнювати токсичні іони металів під впливом великих концентрацій

¹ Відносно термінології: слід відмітити, що термін «адсорбція» може бути використаний до утворення комплексів ГМ, оскільки має на увазі не тільки «класичне», відносно не стійке поглинання речовин на матеріалах з розвиненою поверхнею, але також загальний перенос матеріалу з рідкої фази на тверду з його зв'язуванням шляхом хімічної та/або фізичної взаємодії [12].

інших елементів, таких як Ca^{2+} . Крім того, ГК можуть бути природнім «транспортним» для металів в оточуючому середовищі [7], сприяючи їх міграції в інші середовища. Наявність гуматів ускладнює очистку природнього середовища, яка проводиться з використанням хелатних комплексів, таких як ЕДТА [8].

Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури ГК, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах [9–11]. Була відмічена здатність гуматів зв'язувати метали в деяких станах – більш здатному до обміну іонів металів на іони H^+ (менш міцні комплекси) і практично не здатному до обміну.

Підвищення ефективності сорбції при збільшенні концентрації функціональних груп, що приймають участь в утворенні зв'язків з іонами металів [13]. В цій самій роботі пояснено збільшення ефективності сорбції при високих значеннях рН – при переході від кислого до лужного середовища відбувається депротонування функціональних груп, що відповідають за утворення зв'язків з металами.

Вимірювання концентрацій металів при лабораторному та натурному вивченні їх сорбції гуміновими кислотами проводиться різними методами – із застосуванням іон-селективного електроду, методами гасіння флуоресценції, анодної вольтамперометрії [14]. При дослідженні комплексів Г-Ме показав ефективність метод маспектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) [15].

Відомо, що комплекси Г-Ме мають низьку стабільність та відносно слабку зв'язувальну активність (ЗА) при низькому рН. Так, для комплексів з цинком вкрай низька ЗА гуматів спостерігається при $\text{pH}=1,5\dots2,5$. З підвищенням рН на 1 спостерігалось збільшення ЗА приблизно на порядок [16]. Таким чином, збільшення рН підвищує сорбційну здатність гумінових кислот та знижає коефіцієнт обміну $\text{H}^+/\text{Me}^{n+}$. Значення рН – не єдиний фактор, що впливає на ефективність сорбції. На неї також суттєво впливає іонна сила розчину (I_p). В роботі [17] відмічено, що зв'язування металів тим вище, чим нижче значення I_p . Причому величина I_p має більший вплив при високих показниках рН, досягаючи максимуму вплива в лужних розчинах.

При сорбції гуматами іонів металу частина останніх залишається в постійній концентрації в розчині. На думку дослідників [18], це свідчить про наявність рівноваги між процесами сорбції та десорбції. В роботі [19] здійснені розрахунки константи дисоціації комплексів Г-Ме для двухвалентних катіонів міді, цинку і нікелю. Було встановлено, що незважаючи на відмінності в рівнях ґрунту, з якого відбиралися гумінові кислоти, їх показники pK_a залишаються величинами одного порядку. Також моделювання різних механізмів комплексоутворення з визначенням констант дисоціації комплексів Г-Ме показано в роботі [20].

Незважаючи на наявність чітко виражених факторів, що визначають сорбційні можливості ГК відносно іонів різних металів, при вивченні взаємодії в реальних об'єктах необхідно також враховувати можливий вплив матриці – інгібуючу дію окремих іонів та їх «конкуренцію» при протіканні сорбційних процесів. Приклад такої «конкуренції» показаний в роботі [1] на прикладі сорбції в трійній системі іонів Ni , Ca і Al . Було відмічено інгібування комплексоутворення Ni при наявності високих концентрацій іонів кальцію, незважаючи на підвищене значення рН. В роботі [21] подібний ефект показаний у випадку сорбції Al^{3+} , а також детально розглянута кінетика взаємодії гумінових кислот з іонами Tb^{3+} , Eu^{3+} .

Хоча ГК мають високі сорбційні здібності по відношенню іонів важких металів, отримані комплекси все одно відносять до токсичних забруднювачів [22]. Існують технологічні процеси глибокої очистки від таких комплексів з використанням ультрафіль-

трації [23]. Ультрафільтрація із застосуванням мембран є перспективною та вже існуючою технологією фільтрації середовища, не змінюючи її фазовий склад, яка відрізняється високою енергоефективністю та відносно невеликою вартістю [24]. Однак не всі ефективні мембранні технології є доступними в промисловому масштабі [25]. Суттєвою проблемою є ефективне використання мембран в результаті їх забруднення в процесі фільтрації [22].

Основна частка досліджень, присвячених застосуванню ГК для зв'язування іонів металів, завершується на стадії отримання комплексів Г-Ме. Суттєво менше уваги приділяється процесам зворотного виділення сорбованих елементів [26]. Незважаючи на велику кількість технологічних процесів переробки, лише деякі є достатньо ефективними на практиці [27]. В цій роботі розглянуті підходи до виділення (концентрування) рідкоземельних елементів з водних розчинів у вигляді сполук з використанням, серед іншого, процесів фільтрації та осадження. Також відомий спосіб виділення золота з бурого вугілля з застосуванням в технологічному процесі сорбційних здібностей ГК [28]. Слід відмітити значну зацікавленість авторів у виділенні рідкоземельних елементів, у порівнянні з іншими [29], хоча значна кількість хімічних методів застосовується при виділенні таких елементів, як мідь, залізо, нікель, цинк та ін. без використання гумінових кислот.

Лабораторні дослідження. При дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) й ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм³ відповідно. Розчин ацетату свинцю перед використанням фільтрувався. Точний вміст міді та свинцю визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES) для кінцевих розчинів, приготованих з модельних [30].

Приготування гуматів

Виділення гумінових кислот з сировинного матеріалу (торф, буре вугілля) здійснювалося згідно з роботами [31].

Навіски 50 мг гумінових кислот (тут и далі – в перерахунку на органічну складову), виділених з торфу й бурого вугілля (БУ) розчинялися в 0,1 н розчині NaOH (не більш 2 см³ розчину лугу).

Навіски гумату калію 50 мг китайського виробництва розчинялися в 2 см³ деіонізованої води.

Визначення вологості та зольності гумінових кислот. Для дослідження використовували ГК, виділені з торфу та бурого вугілля, а також гумати калію, керуючись підходами, описаними в [32]. Враховуючи деякі відмінності в умовах досліджень в зазначених роботах, в даній роботі вологість визначалася ваговим методом при 105 °C на протязі 6 годин (до постійної маси), зольність – шляхом витримання в муфельній печі при 800 °C протягом 2 годин (до постійної маси). В подальших розрахунках використовувалися значення маси органічної частини ГК та гуматів калію.

Методологія дослідження

Проведення експерименту здійснювалося поетапно:

1. Для визначення зв'язувальної здатності гуматів 50 см³ модельних розчинів переносилося в колби на 250 см³, добавлялося 150 см³ деіонізованої води, потім добавлялися розчини гуматів (див. нижче), об'єм розчину доводився водою до мітки й перемішувався. Значення рН розчину сульфату міді (до додавання гуматів) складало 4,40, аце-

тату свинця – 5,94. Значення рН після додавання гуматів до розчину сульфату міді складало 4,65–4,72, після додавання до розчину ацетату свинця – 6,12–6,28.

2. Отримані суміші витримувалися протягом 5 годин, потім відфільтровувалися при атмосферному тиску через паперові фільтри з розміром пор 3–5 мкм. З фільтратів відбиралося по 50 см³ для визначення залишкового вмісту Cu²⁺, Pb²⁺ методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES).

3. Гуминові залишки на фільтрах промивалися деіонізованою водою та змивалися в скляний стакан с деіонізованою водою до об'єму ~ 200 см³, кислотність знижалася шляхом додавання 1 н HNO₃ до значення рН=2,1–2,2. Об'єм розчину доводився деіонізованою водою до об'єму 250 см³, витримувався 5 годин, після чого відфільтровувався згідно наведеної вище методології. З фільтратів відбиралося по 50 см³ для визначення вмісту виділених Cu²⁺, Pb²⁺. Залишок з фільтру кількісно переносився для проведення наступного циклу сорбції-десорбції.

Наведені етапи 1–4 складають один цикл сорбції та регенерації. Всього проводилося три циклу. Вихідні концентрації робочих розчинів склали: Cu²⁺ – 84 мг/дм³, Pb²⁺ – 216 мг/дм³.

Визначення типу залежності (лінійна, нелінійна) сорбції важких металів проводилось на прикладі свинцю для приведеного вище розчину. Маса гуматів склали 25, 50, 100, 200 мг. Значення рН розчинів ацетату свинця після додавання лужних розчинів гуматів склали від 5,98 (для 25 мг гуматів) до 6,46 (для 200 мг гуматів).

Результати та обговорення

В результаті послідовного проведення циклів сорбції-десорбції встановлено, що переважна частина сорбованих іонів Cu²⁺, Pb²⁺ виділяється при зниженні рН до значення 2,1–2,2. Частка десорбованої міді склали 85 % (для ГК з бурого вугілля й торфу) та 88% (для гуматів калію). Доля десорбованого свинцю склали 91 % (для ГК з бурого вугілля), 86 % (для ГК з торфу), 89 % (для гуматів калію).

Дані по сорбції й десорбції (регенерації сорбента) наведені на рис. 1–4. Тип сорбційної залежності проілюстрований на рис. 5. Дані по ступеню очистки (сорбції) при надлишку гуматів наведені в табл. 1.

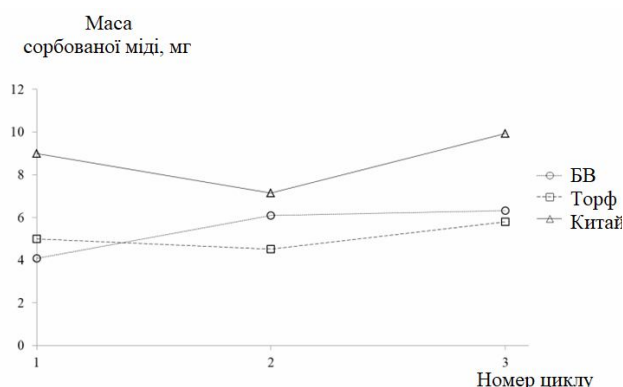


Рисунок 1 – Маса сорбованої міді в 3-х циклах сорбції-десорбції

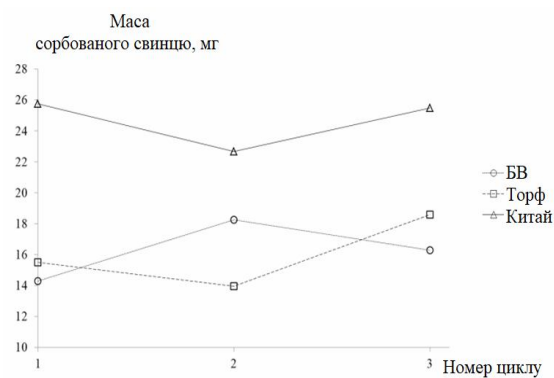


Рисунок 2 – Маса сорбованого свинцю в 3-х циклах сорбції-десорбції

Також встановлено, що відношення середніх значень питомої сорбції свинцю та міді склали від 2,8 до 3,1 для різних типів гумінових кислот (гуматів). Близькість вказаних значень до відношення атомних мас свинцю й міді (3,3), на думку авторів, слід

вважати ознакою взаємодії іонів міді та свинцю з гуматами в стехіометричному співвідношенні за рахунок хімічної реакції (реакцій).

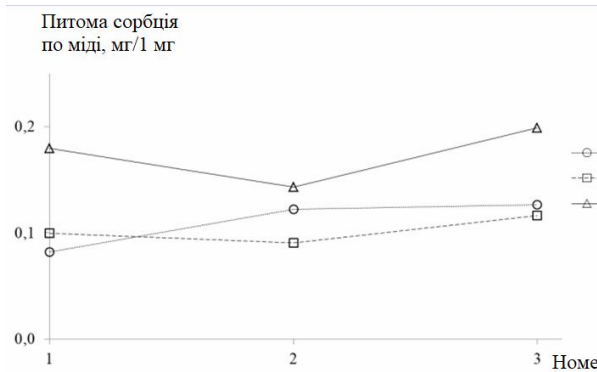


Рисунок 3 – Питомі сорбції по міді в 3-х циклах сорбції-десорбції

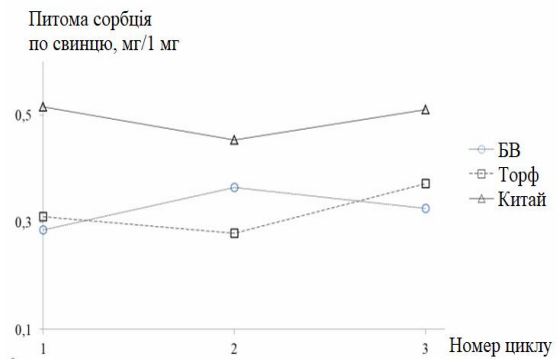


Рисунок 4 – Питомі сорбції по свинцю в 3-х циклах сорбції-десорбції

Таблиця 1 – Частка сорбованого свинцю при визначенні типу сорбційної залежності

Показник	Тип гуматів		
	гумати калію (Китай)	ГК з торфу	ГК з БУ
Доля сорбованого свинцю, %	98,5	97,8	96,9

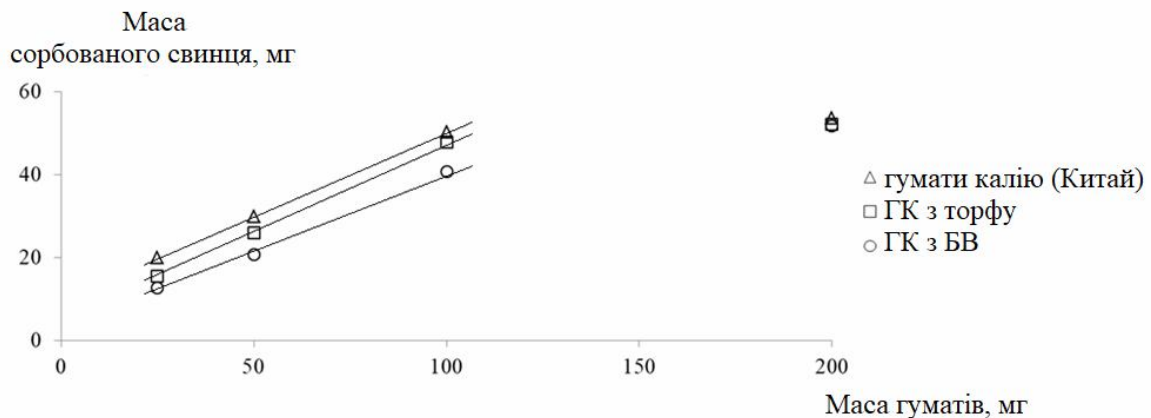


Рисунок 5 – Оцінка залежності характеру сорбції від кількості гуматів, доданих в розчин

Аналізуючи рис. 5, слід дійти до висновку, що загальний характер сорбції важких металів (на прикладі свинцю) має залежність, подібну до лінійної. Величина R^2 для перших трьох значень сорбції при лінійному апроксимуванні складає від 0,996 до 0,999. Відхилення від лінійності в області сорбції 200 мг гуматів пояснюється їх надлишком (надлишковою сорбційною здатністю) по відношенню до вмісту свинцю.

Висновки. Гумати лужних металів з різних джерел є ефективним засобом очищення водних розчинів від іонів міді (II) та свинцю (II) в слабокислому середовищі у високих концентраціях. Ступень очистки по свинцю при надлишку гуматів склала 97–99 % для розчинів з концентрацією Pb^{2+} 216 мг/дм³.

Гумінові кислоти є здатним до регенерації сорбентом і можуть бути відновлені до повторного використання шляхом зниження рН розчину до значення 2,1–2,2.

Трьохразове використання тих самих ГК у вигляді гуматів натрію або калію показують принципово відтворюваний рівень сорбції від циклу до циклу.

Ступінь вилучення міді й свинцю з комплексів Г-Ме у порівнянні з сорбованою кількістю склала 85–91 %.

При наведених умовах експерименту питома сорбція гумінових кислот у вигляді гуматів склала (на органічну складову): 0,10–0,17 мг міді/мг гуматів, 0,31–0,49 мг свинцю/мг гуматів.

Відмінності у значеннях питомої сорбції свинцю та міді співвідносяться для ГК різного походження от 2,8 до 3,1 (при відношенні атомних мас свинцю й міді 3,3 відповідно), що дозволяє припустити відбування хімічної реакції (реакцій) в процесі сорбції в стехіометричному співвідношенні.

Сорбція в умовах експерименту описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбованого металу (іонів) – маса гуматів.

Література

1. Zhou P., Yan H., Gu B. Competitive complexation of metal ions with humic substances // *Chemosphere*. 2005, Vol. 58. P. 1327–1337.
2. Leboeuf E.J., Weber JR W. Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 2000, Vol. 34. P. 3632–3640
3. Xue S., Zhao Q.-L., Wei L., Ren N.-Q. Behavior and characteristics of dissolved organic matter during column studies of soil aquifer treatment. 2009, Vol. 43. P. 499–507.
4. Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.
5. Janoš P., Kormunda M., Novák F., Zivotsky O., Fuitová J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides. *Reactive & Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 46–52.
6. Ding H, Tang L, Nie Y, Ji H. Characteristics and interactions of heavy metals with humic acid in gold mining area soil at a upstream of a metropolitan drinking water source // *Journal of geochemical exploration*. 2018. Vol. 200. P. 266–275.
7. G. Lu, A. J. Haes, T. Z. Forbes. Detection and identification of solids, surfaces, and solutions of uranium using vibrational spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 374. P. 314–344.
8. Mo C., Zhanbin H., Bang X., Tao F., Hui D. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite. *Mining Science and Technology*. 2010, Vol. 20. P. 0864–0871.
9. Boguta P., Sokołowska Z. Interactions of Zn (II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. *PLoS ONE*. 2016. Vol. 11. P. 1–20.

10. Hanke D., Dick P. D. Organic Matter Stocks and the Interactions of Humic Substances with Metals in Araucaria Moist Forest Soil with Humic and Histic Horizons. Division - Soil Processes and Properties Commission - Soil Chemistry. 2017. Vol. 41. P. 1–20.
11. Bryan N.D., Jones D.L.M., Keepax R. E., Farrelly D. H., Abrahamsen L. G., Pitois A., Ivanov P., Warwick P., Evans N. The role of humic non-exchangeable binding in the promotion of metal ion transport in groundwaters in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*. 2007. Vol. 9. P. 329–347.
12. Bryan N.D., Jones D.L.M., Keepax R. E., Farrelly D. H., Abrahamsen L. G., Pitois A., Ivanov P., Warwick P., Evans N. The role of humic non-exchangeable binding in the promotion of metal ion transport in groundwaters in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*. 2007. Vol. 9. P. 329–347.
13. Kim H., Baek K., Kim B., Yang J. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, Vol. 122. P. 131–136.
14. Cao D., Wang X., Wang Q., Fang X., Jin J., Hao X., Iritani E., Katagiri N. Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 606. A. 118103. P. 1–11.
15. Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*. 2007, Vol. 243. P. 128–141.
16. Waller P.A., Pickering W.F. The lability of zinc humate species. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015, Vol. 3. P. 9–21.
17. Bahemmat M., Farahbakhsh M., Kianirad M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, Vol. 312. P. 307–318.
18. Kalina M., Klučáková M., Sedláček P. Utilization of fractional extraction for interactions between humic acids and metals characterization of the interactions between humic acids and metals// *Geoderma*. 2013 Vol. 207-208. P. 92–98.
19. Paul S., Sharma T., Saikia D., Saikia P. P., Borah D., Baruah M. K. Evaluation of pKa Values of Soil Humic Acids and their Complexation Properties. *International Journal of Plant & Soil Science*. 2015, Vol. 6(4). P. 218–228.
20. Evans L.J., Sengdy B., Lumsdon D. G., Stanbury D.A. Cadmium adsorption by an organic soil: a comparison of some humic – metal complexation models. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015 Vol. 15. P. 93–100.
21. Lippold H., Eidner S., Kumke M. U., Lippmann-Pipke J. Diffusion, degradation or on-site stabilisation – Identifying causes of kinetic processes involved in metal–humate complexation // *Applied Geochemistry*. 2012, Vol. 27. P. 250–256.
22. Kanagaraj P., Mohamed I. M.A., Huang W., Liu C. Membrane fouling mitigation for enhanced water flux and high separation of humic acid and copper ion using hydrophilic polyurethane modified cellulose acetate ultrafiltration membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 2020 Vol. 150. A. 104538. P. 1–11.
23. Cao D., Wang X., Wang Q., Fang X., Jin J., Hao X., Iritani E., Katagiri N. Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 606. A. 118103. P. 1–11.
24. *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment*. Editors: Ismail A. F., Matsuura T. 2016 Taylor & Francis Group, London, UK. 319 p.
25. Al-Saydeha S.A., El-Naasa M. H., Zaidib S.J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 56. P. 35–44.

26. Royer-Lavall'ee A., Neculita C.M., Coudert L. Removal and potential recovery of rare earth elements from mine water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, Vol. 89. P. 47–57.

27. Amato A., Becci A., Birloaga I., De Michelis I., Ferella F., Innocenz V., Ippolito N.M., Pillar Jimenez Gomez C., Vegliò F., Beolchini F. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 106. P. 41–53.

28. Bratskaya S., Volk A., Ivanov V., Ustinov A., Barinov N., Avramenko V. A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal–humic interactions. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 2009. Vol. 73. P. 3301–3310.

29. Ziemkiewicz, P.; He, T.; Noble, A.; Liu, X. Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Coal Mine Drainage; West Virginia Mine Drainage Task Force Symposium: Morgantown, WV, USA, 2016. P. 1–7.

30. ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. / Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України Дата початку дії 01.01.2008. – 18 с.

31. Swift, R.S. (1996) Organic Matter Characterisation, in D.L. Sparks (eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Sci. Soc. Am. Book Series no. 5. P. 1011–1069.

32. Lamar R.T., Olk D. C., Mayhew L., Bloom P. R. A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. *Journal of AOAC International*. 2014, Vol. 97, No. 3. P. 721–730.

УДК 543.544.43 + 343.983.4

Руднєва К.Є.

ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГУМАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ОЧИСТЦІ СЛАБОКИСЛИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Зруйновані військові та промислові об'єкти мають тяжкі наслідки не тільки для економіки країни, але також для довкілля та природних ресурсів. На даний час гумінові кислоти є досить добре відомим та в достатній мірі дослідженим природним сорбентом. Завдяки широкому спектру функціональних груп вони виконують акумулятивну, транспортну, регуляторну, протекторну та фізіологічну функцію. Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного описаного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури гумінових кислот, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах. Тому шляхи підвищення ефективності сорбції, вдосконалення та пошук нових властивостей цих речовин все ж таки залишаються актуальними.

У даній роботі показані можливості зворотнього зв'язування іонів міді та свинцю у слабокислих водних розчинах при значеннях рН 4,4–6,3. Гумінові кислоти були виділені з торфу та бурого вугілля, а також використовувалися гумати калію виробництва Китай. У наведеному дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) й ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм³ відповідно. Регенерація комплексів гуматів металу

проводилася шляхом зниження рН середовища до 2,1–2,2. Ступінь сорбції по свинцю становив 97–99 % для розчинів Pb^{2+} з концентрацією 216 мг/дм³. Дослідження показали ефективність повторного застосування регенерованих гуматів зі ступенем виділення металів 85–91 % щодо сорбованої кількості.

Вміст металів в експерименті визначався методом атомної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Також встановлено, що відношення середніх значень питомої сорбції свинцю та міді склало від 2,8 до 3,1 для різних типів гумінових кислот (гуматів). Близькість вказаних значень до відношення атомних мас свинця й міді (3,3), на думку автора, пов'язане із взаємодією іонів міді та свинцю з гуматами в стехіометричному співвідношенні за рахунок хімічної реакції (реакцій). Сорбція наведена в експерименті описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбованого металу (іонів) – маса гуматів.

Ключові слова: гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді, виділення свинцю, очистка води, механізм сорбції.

Руднева Е.Е.

ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СЛАБОКИСЛЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Разрушенные военные и промышленные объекты несут тяжелые последствия не только для экономики страны, но и для окружающей среды и природных ресурсов. В настоящее время гуминовые кислоты являются достаточно хорошо известным и в достаточной степени исследованным природным сорбентом. Благодаря широкому спектру функциональных групп, они выполняют аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную и физиологическую функцию. Взаимодействие ионов металлов с гуматами не имеет единого четкого описанного механизма. Этому способствуют сложность и разнообразие структуры гуминовых кислот, а также различные условия реакций в лабораторных и природных условиях. Поэтому пути повышения эффективности сорбции, совершенствования и поиска новых свойств этих веществ все же остаются актуальными.

В данной работе показаны возможности обратной связи ионов меди и свинца в слабокислых водных растворах при значениях рН 4,4–6,3. Гуминовые кислоты были выделены из торфа и бурых углей, а также использовались гуматы калия производства Китая. В данном исследовании использовались модельные растворы сульфата меди (II) и ацетата свинца (II) с расчетной концентрацией в пересчете на медь и свинец около 400 и 1000 мг/дм³ соответственно. Регенерация комплексов гуматов металла производилась путем снижения рН среды до 2,1–2,2. Степень сорбции по свинцу составляла 97–99 % для растворов Pb^{2+} с концентрацией 216 мг/дм³. Исследования показали эффективность повторного применения регенерированных гуматов со степенью выделения металлов 85–91 % по отношению к сорбированному количеству.

Содержание металлов в эксперименте определялось методом атомной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Также установлено, что отношение средних значений удельной сорбции свинца и меди составило от 2,8 до 3,1 различных типов гуминовых кислот (гуматов). Близость указанных значений по отношению к атомным массам свинца и меди (3,3), по мнению автора, связана с взаимодействием ионов меди и свинца с гуматами в стехиометрическом соотношении за счет химической реакции (реакций). Сорбция, приведенная в экс-

перименте, описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбованого металла (іонів) – маса гуматів.

Ключевые слова: гуматы щелочных металлов, гуминовые кислоты, сорбция металлов, регенерация гуматов, выделение меди, выделение свинца, очистка воды, механизм сорбции.

Rudneva K.E.

REPEATED WASTE OF HUMATIVES INTO PLAIN METALS IN THE PURIFICATION OF WEAKLY ACID WATER, TO CLEAN Cu^{2+} , Pb^{2+}

Destroyed military and industrial facilities have grave consequences not only for the country's economy, but also for the environment and natural resources. At present, humic acids are quite well known and have been sufficiently studied by the natural sorbent. Due to a wide range of functional groups, they perform accumulative, transport, regulatory, protective and physiological functions. The interaction of metal ions with humates does not have a single clear described mechanism. This is facilitated by the complexity and diversity of the structure of humic acids, as well as various reaction conditions in laboratory and natural conditions. Therefore, ways to increase the efficiency of sorption, improve and search for new properties of these substances still remain relevant.

In this work, the possibilities of reverse bonding of copper and lead ions in slightly acidic aqueous solutions at pH values of 4,4–6,3 are shown. Humic acids were isolated from peat and brown coal, and potassium humates produced in China were also used. In this study, model solutions of copper (II) sulfate and lead (II) acetate were used with a calculated concentration in terms of copper and lead of about 400 and 1000 mg/dm³, respectively. The regeneration of metal humate complexes was carried out by lowering the pH of the medium to 2,1–2,2. The degree of lead sorption was 97–99 % for Pb^{2+} solutions with a concentration of 216 mg/dm³. Studies have shown the effectiveness of re-use of regenerated humates with a degree of metal release of 85–91 % in relation to the sorbed amount.

The metal content in the experiment was determined by inductively coupled plasma atomic spectroscopy.

It was also found that the ratio of the average values of the specific sorption of lead and copper was from 2,8 to 3,1 for various types of humic acids (humates). The proximity of these values with respect to the atomic masses of lead and copper (3,3), in the author's opinion, is associated with the interaction of copper and lead ions with humates in a stoichiometric ratio due to a chemical reaction (reactions). The sorption given in the experiment is described by a linear dependence in the coordinate system: the mass of the sorbed metal (ions) – the mass of humates.

Keywords: alkali metal humates, humic acids, metal sorption, humate regeneration, copper recovery, lead recovery, water purification, sorption mechanism.