

*Т. Н. Мясоедова, Ю. С. Мирошниченко, Н. Ф. Копылова*  
(Южный федеральный университет; e-mail: nazarova@hotmail.ru)

## **О СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГУМАТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ**

*Проведено исследование сорбционной способности гуматов по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  при различных внешних условиях. Показано, что гуматы обладают высокой сорбционной способностью при небольших расходах. Статья представляет практический интерес для развития эффективных способов очистки вод от тяжёлых металлов.*

*Ключевые слова: гуматы, сорбция, ионы меди (II), степень извлечения.*

## ***T.N. Myasoyedova, Y.S. Miroshnichenko, N.F. Kopylova* ABOUT SORPTION ABILITY OF HUMATES TO COPPER IONS**

*Study of sorption ability of humates to  $Cu^{2+}$  ions under the different conditions was done. It was shown the humates have high sorption ability at small concentrations. Article directed to development of effective methods of wastewater treatment from heavy metals is of great practical interest.*

*Key words: humates, sorption, copper ions (II), degree of extraction.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 21 ноября 2014 г.

**Гуминовые вещества** являются естественным продуктом круговорота веществ в окружающей среде и важнейшим компонентом **природного защитного механизма**. Синтез гуминовых веществ происходит по принципу естественного отбора наиболее устойчивых к биоразложению структур, время жизни которых в окружающей среде исчисляется сотнями и тысячами лет [1]. Как следствие, фундаментальными свойствами их являются – нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и, как утверждали ранее, полидисперсность [2]. Не так давно была выдвинута новая концепция молекулярной организации гуминовых веществ, основанная на представлении о супрамолекулярном строении, согласно которой гуминовые вещества состоят из молекул относительно небольших размеров, соединённых между собой водородными или  $\pi$ - $\pi$  связями, а также поливалентными катионами. При наличии внутри молекулы гуминовых веществ гидрофобных участков и внешних гидрофильных зон, гипотеза о супрамолекулярном строении гуминовых веществ логично приводит к мицеллярной модели их организации в водной среде [3].

Таким образом, для них не существует понятия молекулы, для них характерен **молекулярный ансамбль**, где каждый параметр описывается распределением. Однако, гуминовые вещества, несмотря на разные источники происхождения, имеют единый и один из самых сложных принципов строения, превосходя нефти, лигнины и угли: наличие каркасной части, то есть ароматического углеродного скелета, замещённого алкильными и функциональными группами,

среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные, и периферической части, обогащённой полисахаридными и полипептидными фрагментами. В силу сложности строения, уникально широк спектр взаимодействий гуминовых веществ, особенно это касается их наиболее реакционноспособной части – *гумусовых кислот (гуматов)*. Наличие таких групп как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с ароматическими структурами обеспечивает их способность вступать в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах [1].

Важным прикладным направлением, активно развивающимся в последние годы, является разработка препаратов на основе гуминовых веществ, обладающих биологической активностью и детоксицирующим действием по отношению к поллютантам различной природы [4-6], в том числе к тяжёлым металлам. За рубежом уже используются твёрдые сорбенты на основе гуминовых веществ, предназначенные для очистки природных и грунтовых вод [7]. В данной работе изучена возможность ослабления токсического действия ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в водных растворах в присутствии гуминовых веществ.

Для реализации поставленной задачи были использованы гуматы, производимые ОАО "Аграрные Технологии" (г. Иркутск). Для постановки экспериментов готовили растворы с различной концентрацией ионов меди. В ёмкости с 50 мл медьсодержащего раствора добавляли водные растворы гуматов и гуматы для сухого внесения. При этом содержание гуматов составило от 0,4 до 4,6 г/л. Сорбцию проводили в статических условиях при перемешивании в течение 15 мин при различном рН. Потом пробу выдерживали некоторое время при комнатной температуре. Согласно [8], при этом образуются координационные соединения (комплексы), отличающиеся высокой прочностью. Для их осаждения проводили центрифугирование в течение 30 мин. Содержание ионов меди контролировалось йодометрическим методом, который основан на реакции восстановления меди (II) йодидом калия до меди (I); при этом выделившийся элементный йод титровался тиосульфатом натрия с присутствием крахмала [9]. Степень извлечения ионов меди вычисляли по формуле:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{N_{\text{T}}V}{10} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 100 \%,$$

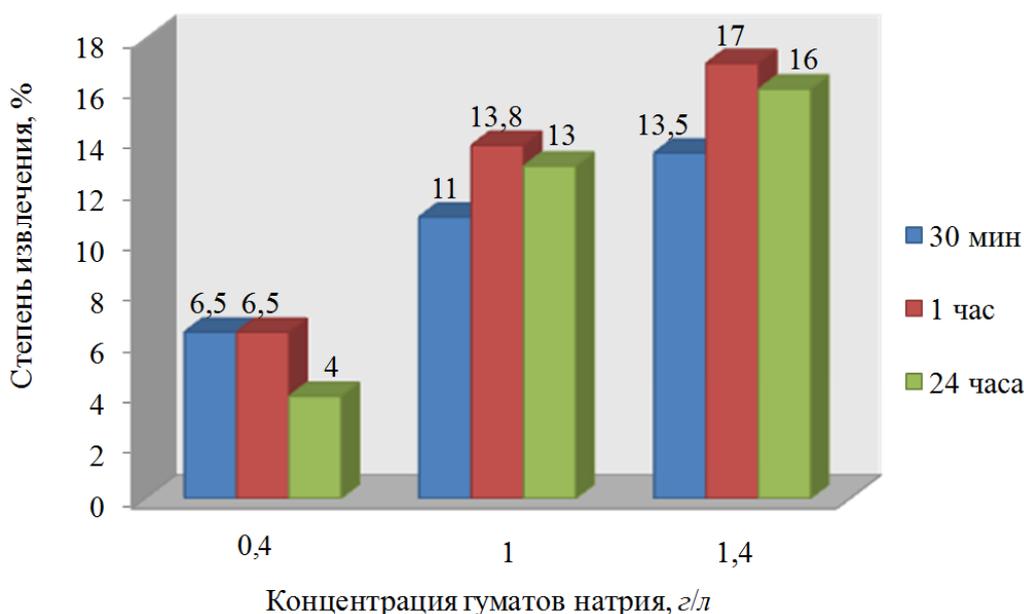
где  $N_{\text{T}}$  – концентрация тиосульфата, моль/л;

$V$  – объём титранта, израсходованного на титрование, л;

$M_{\text{Cu}^{2+}}$  – молярная масса меди, г/моль.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения эксперимента (время сорбции, концентрация гуматов натрия, рН, расход сорбента) для достижения наибольшей степени извлечения ионов меди.

На первом этапе была исследована сорбционная активность гуматов натрия в кислой среде и при температуре  $20 \pm 2$  °С (рис. 1.). Подкисление медьсодержащего раствора производили серной кислотой.



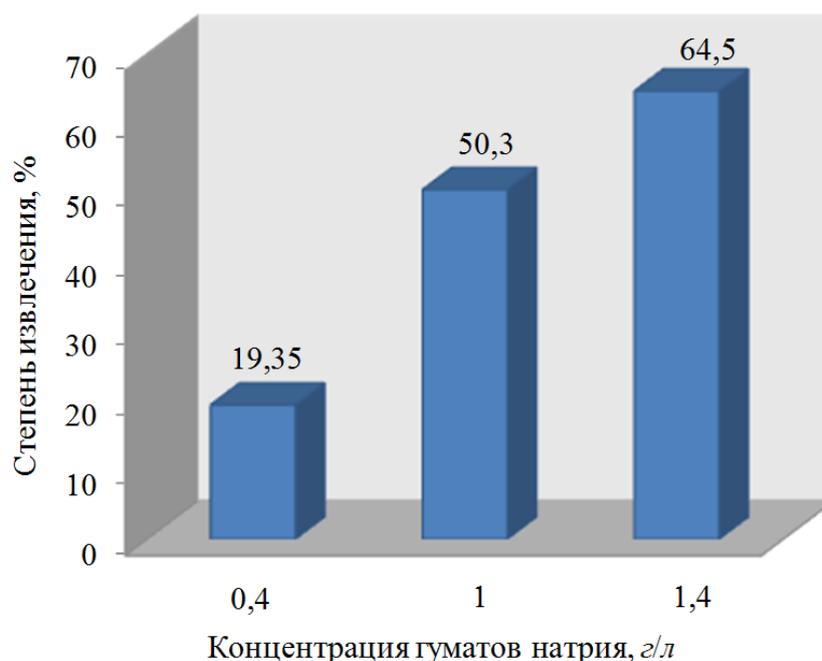
**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения меди от количества гуматов натрия (исходная концентрация ионов меди – 0,32 г/л, рН = 2).  
Время сорбции: 30 мин, 1 ч, 24 ч

Как видно из рис. 1, степень извлечения ионов меди (II) незначительна и повышение концентрации гуматов натрия не оказывает влияния на эффективность извлечения. Это связано с тем, что при рН = 2-3, гуминовые кислоты возвращаются в свою исходную форму и образуют водонерастворимую фазу в виде коллоидов, которые коагулируют с образованием гелеобразных осадков. Значения рН около 2-3 соответствуют точке коагуляции, при которой происходит необратимое коагулирование коллоидов и полимеризация молекул гуминовых кислот. При этом блокируются их реакционные центры, резко снижается площадь поверхности раздела фаз и падает их физико-химическая и биологическая активность [10].

Увеличение времени сорбции с 30 мин до 24 ч не оказывает влияния на повышение степени извлечения.

Далее были проведены исследования по изучению сорбционной активности гуматов при рН = 6. Следует отметить, что данная величина рН достигается при смешении модельного медьсодержащего раствора и гуматов.

Из рис. 2 видно, что при рН = 6 происходит значительное повышение степени извлечения ионов меди при увеличении содержания гуматов. Максимум степени извлечения, равный 64,5 %, достигается при содержании гуматов натрия – 1,4 г/л.



**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения ионов меди от количества гумата натрия (исходная концентрации меди – 0,32 г/л, время сорбции – 1 ч, рН = 6)

Далее сорбцию осуществляли при повышенной температуре. Из табл. 1 видно, что повышение температуры и продолжительность сорбции не оказывают влияние на степень извлечения ионов меди.

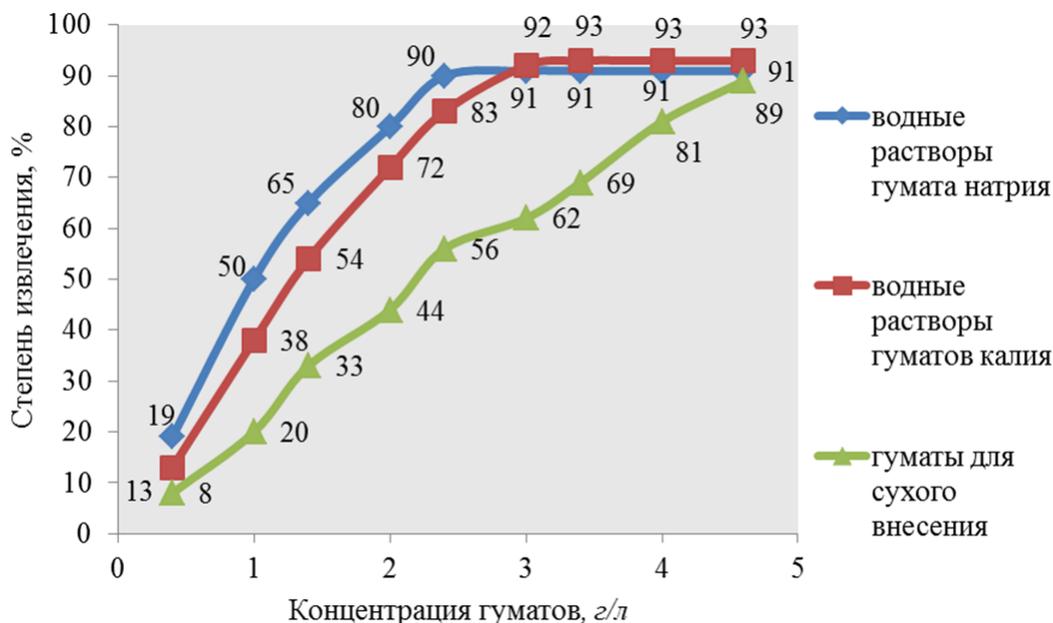
Таблица 1

**Зависимость степени извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  от температуры и времени сорбции при концентрации гуматов натрия 1 г/л**

Температура нагрева раствора, °С	Время сорбции, мин	Степень извлечения, %
40	30	63
	45	63
	60	64
60	30	63
	45	63
	60	65

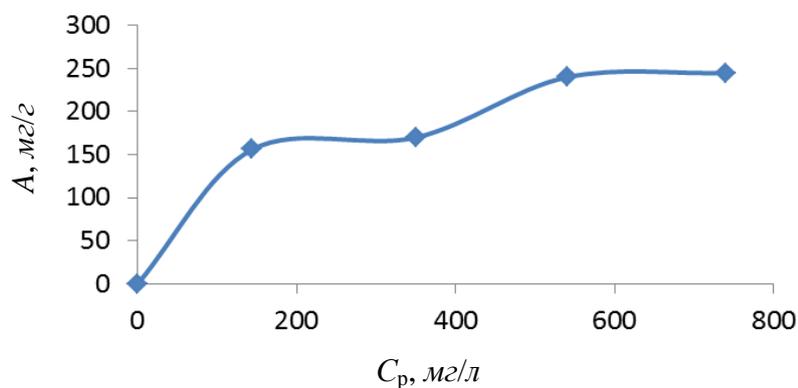
На втором этапе исследований было выявлено влияние вида сорбента (гуматы для сухого внесения, водные гуматы калия и натрия) на степень извлечения ионов меди. Величина сорбционной активности зависит от концентрации ионов металла в исходном растворе, соотношения массы сорбента к объёму металлсодержащего раствора, а также дисперсности гуминовых веществ, что также подтверждается авторами работы [5]. Наибольшая дисперсность наблюдается у водных гуматов натрия, тогда как наименьшая – у гуматов для сухого внесения.

Из рис. 3 видно, что гуматы натрия обладают наилучшей сорбционной активностью. Степень извлечения ионов меди при расходе водных растворов гуматов натрия 2,4 г/л достигает 90 %. В то время, как для водных растворов гуматов калия при расходе 3 г/л степень извлечения меди составляет 92 %, а для гуматов сухого внесения – 89 % при расходе 4,6 г/л.



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения меди от количества гуматов (исходная концентрации меди – 0,32 г/л, время сорбции – 1 ч, рН = 6, сорбция при комнатной температуре)

Экспериментально была определена равновесная адсорбционная ёмкость при постоянной температуре как функция равновесной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Для этого была построена изотерма сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  гуматом натрия (рис. 4).



**Рис. 4.** Изотерма сорбции ионов меди гуматами натрия

Величина адсорбции ионов меди гуматами натрия определялась по формуле:

$$A = \frac{V(C_0 - C_p)}{m},$$

где  $V$  – объём раствора, из которого идёт адсорбция, л;  
 $C_0$  – концентрация раствора до контакта с адсорбентом, мг/л;  
 $C_p$  – после наступления адсорбционного равновесия, мг/л;  
 $m$  – масса адсорбента, г.

Изотерма адсорбции имеет S-образный вид, что свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , взаимодействии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с гуматами.

### Выводы

Исследована сорбционная способность гуматов, производимых ОАО "Аграрные Технологии" (г. Иркутск).

Подобраны оптимальные параметры проведения эксперимента (время сорбции, концентрация гуматов натрия, pH, расход сорбента) для достижения наибольшей степени извлечения ионов меди. При pH = 6 концентрации гуматов – 1,4 г/л и времени сорбции – 1 ч достигается максимум степени извлечения – 64,5 %.

Установлено, что степень извлечения ионов меди не зависит от температуры и продолжительности сорбции при заданной температуре.

Выявлено влияние вида сорбента (гуматы для сухого внесения, водные гуматы калия и натрия) на степень извлечения ионов меди. Степень извлечения ионов меди при расходе водных растворов гуматов натрия – 2,4 г/л достигает 90 %. В то время как для водных растворов гуматов калия при расходе 3 г/л степень извлечения меди составляет 92 %, а для гуматов сухого внесения – 89 % при расходе – 4,6 г/л.

Экспериментально определена равновесная адсорбционная емкость при постоянной температуре как функция равновесной концентрации. Построена изотерма сорбции ионов меди гуматами натрия. Изотерма адсорбции имеет S-образный вид.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рассматривать гуматы как перспективные сорбенты, обладающие детоксицирующими свойствами по отношению к ионам меди.

## Литература

1. **Пузырева В.М., Демичева Ю.Л.** Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия Тульского Государственного университета. Науки о Земле. 2010. № 2.
2. **Перминова И.В.** Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1.
3. **Ришар К., Гийо Ж., Азуер Ж.-П., Халле А., Трубецкая О. Е., Трубецкой О.А.** Роль фракционирования при изучении фотохимических свойств гумусовых веществ // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 1.
4. **Рогова Т.В., Сюдюкова К.В., Переломов Л.В., Камаева О.А., Шишкова А.Ю.** Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей // Известия Тульского Государственного университета. Естественные науки. 2013. № 2-1.
5. **Kochany J., Smith W.** Application of humic substances in environmental remediation // In Proceedings of Humic Substances Seminar IV. Boston MA. 2001. Pp. 32.
6. **Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Бодоев Н.В., Бальбурова Т.А.** Сорбция ионов тяжёлых металлов гуматами аммония, натрия и калия // Фундаментальные исследования. 2005. № 9.
7. **Sanjay H.G., Srivastava K.C., Walia D.S.** Mixed Waste remediation using HUMASORB-CS™ – an adsorbent to remove organic and inorganic contaminants. ARCTECH Inc., Chantilly, Virginia, 1997.
8. **Холин Ю.В.** Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Universitates. 2001. № 4.
9. **ГОСТ 15934.1-91.** Концентраты медные. Методы определения меди. Определение меди.
10. **Шульгин А.И.** Водорастворимые гуминовые кислоты, способ их получения и способ детоксикации земель и рекультивации почв сельскохозяйственного назначения, осуществляемый с помощью этих водорастворимых гуминовых кислот // Патент на изобретение № 2031095, 1995. <http://bankpatentov.ru/node/264629>.