



Влияние кислотной активации на извлечение ионов марганца из природных и сточных промышленных вод

Л. А. Пимнева✉, А. А. Загорская, Е. А. Жеребчук
Тюменский индустриальный университет, ул. Луначарского, 2, Тюмень, 625001,
Российская Федерация

✉ pimnevala@tyuiu.ru



Аннотация. Увеличение концентрации марганца характерно не только для пресной воды, но и для сточных вод. Металл попадает в стоки в результате деятельности промышленных предприятий: обогащения марганцевых окисленных руд, производства гальванических элементов и органического синтеза. Соединения марганца являются сильными ядами с выраженными кумулятивными эффектами, которые ведут к блокированию ферментов, угнетению функции щитовидной железы и накапливаются в печени и почках. Для очистки природных и производственных сточных вод от марганца используют сорбционный метод, который позволяет удалить загрязнения до любой остаточной концентрации. Однако для снижения последствий антропогенного воздействия на окружающую среду в условиях роста объемов водопотребления требуется применение новых эффективных материалов. В настоящее время для очистки природной и сточных вод промышленных предприятий стали использовать модифицированные природные глинистые материалы. Авторы исследовали извлечение ионов марганца из водных растворов с помощью модифицированного диатомита. Обработку диатомита осуществляли раствором соляной кислоты для повышения количества поверхностных адсорбционных центров. Химическая модификация глинистых сорбентов увеличивает поровое пространство и удельную поверхность, что способствует возрастанию сорбционной емкости. Полученные экспериментальные результаты показывают увеличение обменной емкости модифицированной Н-формы: 1.45 мг/г в сравнении с нативной формой – 0.63 мг/г. Рассчитаны значения предельной величины сорбции: для нативной формы – 0.58 мг/г, для Н-формы – 1.19 мг/г. Определены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов марганца: 15.7 % для нативной формы и 63.2 % для модифицированной Н-формы.

Ключевые слова: сорбция, природные сорбенты, модификация соляной кислотой, модифицированный диатомит, ионы марганца, модель адсорбции Ленгмюра, изотерма адсорбции Фрейндлиха, модель адсорбции Темкина

Для цитирования: Пимнева Л. А., Загорская А. А., Жеребчук Е. А. Влияние кислотной активации на извлечение ионов марганца из природных и сточных промышленных вод. *Архитектура, строительство, транспорт*. 2024;(3):64–73. <https://doi.org/10.31660/2782-232X-2024-3-64-73>

The impact of acid activation on manganese ion extraction from natural water and industrial wastewater

Lyudmila A. Pimneva✉, Alla A. Zagorskaya, Elizaveta A. Zherebchuk
Industrial University of Tyumen, 2 Lunacharskogo St., Tyumen, 625001, Russian Federation

✉ pimnevala@tyuiu.ru



Abstract. Increased manganese concentration is characteristic not only of fresh water, but also of wastewater. Metal enters wastewater as a result of industrial activities such as manganese oxide ore beneficiation, galvanic cell production, and organic synthesis. Manganese compounds are strong poisons with pronounced cumulative effects. The effect leads to enzyme blockage, thyroid gland suppression, and accumulation in the liver and kidneys. Sorption method is used to remove manganese from natural water and industrial wastewater. This method can remove contaminants to any desired residual concentration. However, to mitigate the consequences of anthropogenic impact on the environment in the context of growing water consumption, the use of new, efficient materials is required. Currently, modified natural clay materials are being used for the purification of natural water and industrial wastewater. The authors investigated the extraction of manganese ions from aqueous solutions using modified diatomite. The diatomite was treated with a hydrochloric acid solution to increase the number of surface adsorption sites. Chemical modification of clay sorbents increases the pore space and specific surface area, which leads to an increase in sorption capacity. The experimental results showed an increase in the exchange capacity of the modified H-form: 1.45 mg/g compared to the native form – 0.63 mg/g. The values of maximum sorption capacity were 0.58 mg/g for the native form and 1.19 mg/g for the H-form. The optimal conditions for the sorption extraction of manganese ions were determined: 15.7 % for the native form and 63.2 % for the modified H-form.

Keywords: sorption, natural sorbents, modification with hydrochloric acid, modified diatomite, manganese ions, Langmuir adsorption model, Freundlich adsorption isotherm, Temkin adsorption model

For citation: Pimneva L. A., Zagorskaya A. A., Zherebchuk E. A. The impact of acid activation on manganese ion extraction from natural water and industrial wastewater. *Architecture, Construction, Transport*. 2024;(3):64–73. (In Russ.) <https://doi.org/10.31660/2782-232X-2024-3-64-73>



1. Введение

Ежегодно весенние паводки обостряют экологическую проблему загрязнения водных объектов, особенно в регионах с развитой системой промышленных предприятий. В Тюменской области постоянно контролируется содержание ионов тяжелых металлов в водных источниках¹. Река Тура имеет большое значение для экономики Тюмени и региона в целом. Забор воды идет на хозяйственно-питьевые нужды многочисленных населенных пунктов, расположенных вдоль реки, а также на производственные цели промышленных предприятий. В 2022 г. на юге Тюменской области зарегистрировано 608 источников питьевого централизованного водоснабжения, из них поверхностных в бассейне реки Тура – 94.

Анализируя данные рис. 1, можно отметить, что забор воды в 2022 г. по сравнению с 2021 г. вырос на 7.8 %, а сброс сточных вод увеличился на 6.5 %. Из сбрасываемых промышленных и бытовых стоков 89.815 млн м³ являются загрязненными или недостаточно очищенными, что на 1.4 % выше уровня 2021 г.

Увеличение объемов отводимых промышленных и бытовых сточных вод на фоне снижения среднегодового уровня воды привело к загрязнению воды и негативному воздействию на экосистему реки. По результатам мониторинга², в 12 створах произошло повышение уровня загрязненности воды. Доминирующими поллютантами для бассейна Туры стали вещества, обуславливающие наличие ХПК и БПК₅, ионов аммония, соединений железа, меди, марганца, нефтепродуктов и фенолов.

¹ Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2022 г. Режим доступа: <https://tinyurl.com/3u74cwea> (дата обращения: 22.04.2024).

² Экспертиза водного химического риска Тюмени и Тюменского района. Режим доступа: https://tyumen.rosvodokanal.ru/about/open_info/svedeniya-o-kachestve/ (дата обращения: 25.04.2024).

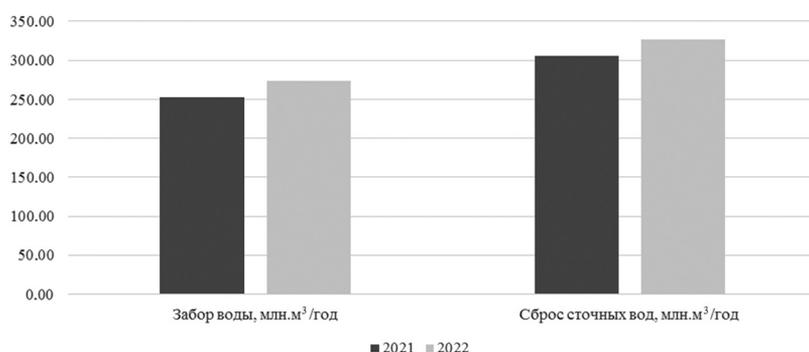


Рис. 1. Использование воды р. Туры для водохозяйственных нужд
(график составлен в соответствии с данными¹⁾)

Fig. 1. Use of the Tura River water for water management needs (the basis for the diagram were data¹⁾)

Уровни загрязнения по отдельным загрязняющим веществам в створе № 1 (на 7.4 км выше г. Тюмени) приведены на рис. 2.

Общее накопление загрязняющих веществ в окружающей среде в первую очередь сказывается на качестве питьевой воды. При исследовании в 2022 г. питьевых источников водоснабжения было установлено, что 12 % проб воды не соответствует гигиеническим нормативам по содержанию марганца. В сетях водоснабжения гигиеническим нормативам содержания марганца не соответствует 10.7 % проб, наибольший процент неудовлетворительных проб зарегистрирован в г. Тюмени, Тюменском, Ялуторовском районах и Заводоуковском городском округе³.

Марганец входит в список обязательно определяемых показателей качества воды⁴, поскольку относится ко второму классу опасности. Предельная концентрация марганца в питьевой воде должна составлять не более 0.1 мг/дм³.

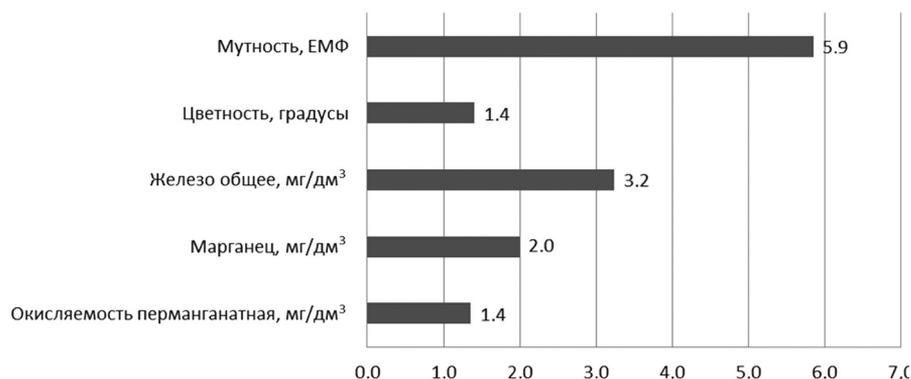


Рис. 2. Превышение санитарно-гигиенических нормативов качества воды в створе № 1, 2022 г.
(график составлен авторами)

Fig. 2. Exceedance of sanitary and hygienic water quality standards at the intake point No. 1, 2022
(graph obtained by the authors)

³ Поверхностные воды. Случаи высокого и экстремально высокого загрязнения поверхностных вод. Юг Тюменской области. Режим доступа: <http://omsk-meteo.ru/index.php/ru/home/monitoring-zagryazneniya-okruzhayushchej-sredy/yug-tyumenskoj-oblasti/poverkhnostnye-vody/sluchai-vysokogo-zagryazneniya-ekstremalno-vysokogo-zagryazneniya> (дата обращения: 27.04.2024).

⁴ Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2 .1.5.1315-03. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/901862249> (дата обращения: 27.04.2024).

В воде с высоким содержанием концентрации ионов марганца (II) повышается токсичность по отношению к живым организмам. Известно, что ионы Mn^{2+} приводят к снижению содержания железа и гемоглобина в крови живых организмов [1]. Соединения марганца являются сильными ядами с выраженными кумулятивными эффектами, которые приводят к блокированию ферментов, угнетению функции щитовидной железы и накапливаются в печени и почках [2].

Для очистки природных вод от загрязнителей применяют реагентный и электрокоагуляционный методы. Использование этих методов увеличивает стоимость затрат на электроэнергию и реагенты. В питьевых водах накапливаются остаточные ионы металлов [3, 4]. Эффективными и экологически безвредными методами считаются сорбционные методы [5]. В последние годы как в России, так и за рубежом интенсивно стали использовать для очистки вод глинистые минералы [6, 7]. Выбор природного сорбента определяется его доступностью и эффективностью очистки вод [8–10].

Целью данной работы явилось исследование сорбционных свойств и текстуры сорбента на основе нативного и модифицированного диатомита.

2. Материалы и методы

В качестве сорбента в работе был использован природный и модифицированный диатомит. Сорбент является осадочной кремнистой породой. Диатомит представляет отложения одноклеточных микроорганизмов со сложно структурированным кремниевым панцирем. Структура диатомита представлена аморфным коллоидным кремнеземом. Кремнезем образовался при диффузионном осаждении с содержанием глинистых включений. Аморфный кремнезем в диатомите отличается от обычного кремнезема. Диатомит обладает большой пористостью.

Рентгеноструктурным анализом (РСА) с помощью сканирующего растрового микроскопа JEOLJSM 6510 LV (Япония) определили химический состав диатомита (таблица 1). Исследования показали, что структура диатомита богата кремнеземом органического происхождения, остатками радиолярий, диатомитовых водорослей и кремниевых губок (рис. 3).

Таблица 1 / Table 1

Состав диатомита Ирбитского месторождения Свердловской области
Composition of diatomite from the Irbit deposit in the Sverdlovsk Oblast

Содержание	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
% масс.	80.11	9.18	0.286	1.83	0.703	4.90	0.814	0.983

Рентгенофазовым анализом определили фазовый состав диатомита. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с линейным детектором Lynxeye с медным анодом (CuK α -излучение, Ni-фильтр). Полученные экспериментальные данные позволили выделить в диатомите пять фаз: монтмориллонит (ММТ) – 55 %, гидрослюда – 23 %, смешанослойный минерал (ССО) – 18 %, каолинит – 3 % и хлорит – 1 %.

Анализ отечественных [11, 12] и зарубежных [13, 14] исследований показал, что эффективными являются модифицированные формы природных глинистых сорбентов. Химическая модификация глинистых сорбентов увеличивает поровое пространство и удельную поверхность, что способствует возрастанию сорбционной емкости [15].

Первичную обработку природного диатомита начали с отмывки водой от глинистых примесей и отделения мелкой фракции. Навеску исходного диатомита смешивали с 1.0 М раствором соляной кислоты в соотношении Т : Ж = 1 : 10. При 90 °С полученную смесь нагревали на водяной бане в тече-

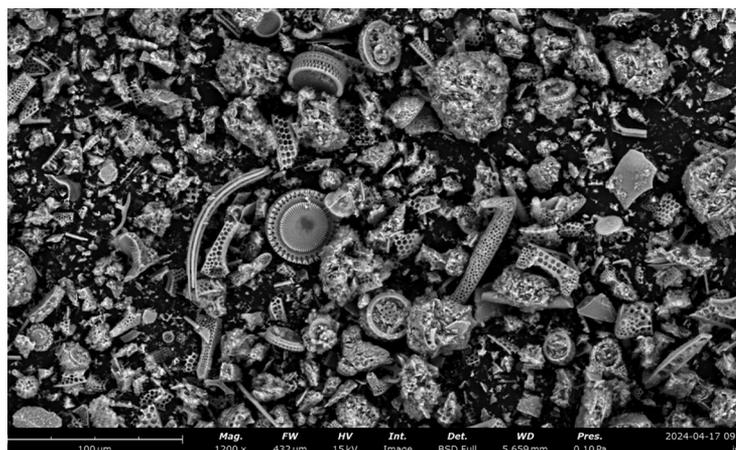


Рис. 3. Микрофотография природного диатомита, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (фото авторов)
Fig. 3. Scanning electron microphotograph of natural diatomite (author's photo)

ние 4 часов. Смесь охлаждали при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды ($pH = 6$).

Сорбцию ионов марганца из водных растворов сульфата марганца проводили в статических условиях при температурах 298, 318 и 333 К. Растворы ионов марганца (II) с концентрациями от 0.02 до 0.12 М готовили методом разбавления. Анализ раствора на содержание ионов марганца проводился комплексонометрическим титрованием [16].

Сорбционную емкость (A) и степень извлечения (α) сорбента определяли по формулам:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V_{p-pa}}{m_{\text{сорбента}}},$$
$$\alpha (\%) = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0},$$

где C_0, C – исходная и равновесная концентрация ионов марганца, мг/дм³;

V_{p-pa} – объем раствора, дм³;

$m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

Современные сорбционные технологии требуют использования сорбентов с повышенной обменной емкостью и высокой избирательной способностью. Модифицирование природных сорбентов позволяет создать новый тип материалов – полусинтетические сорбенты. Эти сорбенты можно отнести к композиционным материалам. Основой являются природные глинистые минералы, содержащие диоксиды кремния, оксиды алюминия и железа. При модифицировании таких материалов неорганическими и органическими соединениями происходит изменение внутренней структуры. В результате такого модифицирования происходит увеличение удельной поверхности природного сорбента, что улучшает поглотительную способность сорбента.

Для увеличения удельной поверхности диатомита нами была проведена активация с использованием соляной кислоты. Раствор 1.0 М соляной кислоты способен частично растворять обменные катионы металлов, таких как алюминий, железо, кальций, магний. Растворенные ионы металлов покидают в кристаллической решетке свои места. Свободные места занимают катионы водорода. Ионы водорода при этом образуют активные центры в диатомите. Таким образом, при активации соляной кислотой происходит изменение химического состава диатомита (рис. 4) с уменьшением размера частиц от 0.5–2.0 мм. В результате изменилась пористость диатомита (таблица 2).

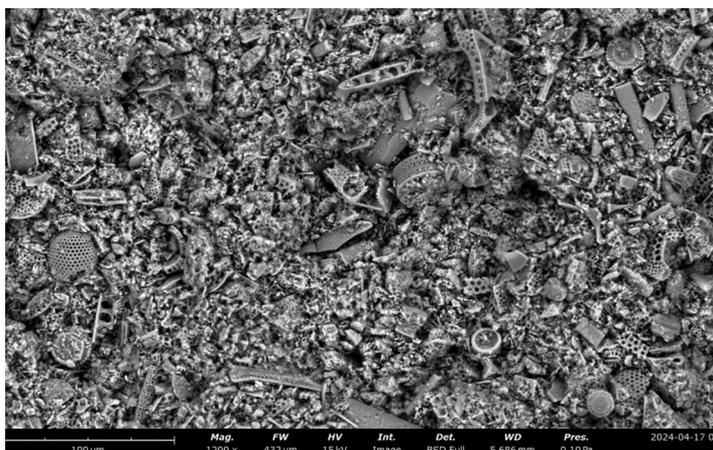


Рис. 4. СЭМ-микрофотография диатомита, обработанного раствором 1.0 М соляной кислоты (фото авторов)
 Fig. 4. SEM-microphotograph of diatomite treated with 1.0 M hydrochloric acid solution (author's photo)

Таблица 2 / Table 2

Характеристики нативного и модифицированного диатомита
 Characteristics of native and modified diatomite

Сорбент	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Истинная плотность, г/см ³	pH водной суспензии
Диатомит нативный	31.7	0.013	2.09	2.77
Диатомит модифицированный	81.6	0.034	2.33	0.801

Важным показателем фильтрующих загрузок является механическая прочность, которая характеризуется истираемостью и измельчаемостью. Если сравнить показатели кварцевого песка Верх-Исетского района г. Екатеринбурга (истираемость 0.14 % и измельчаемость 1.17 %) и диатомита, то последний имеет истираемость 0.05 % и измельчаемость 0.09 % и превосходит кварцевый песок по механической прочности.

С увеличением концентрации марганца Mn²⁺ в исходном растворе обменная емкость возрастает (рис. 5). При сравнении величины обменной емкости диатомита в нативной и модифицированной формах видно, что в модифицированной форме обменная емкость возрастает больше чем в два раза (с 0.63 до 1.45 мг/г). Увеличение обменной емкости связано с заменой обменных катионов. Частичное удаление OH-группы в шестикоординационном ионе алюминия приводит к образованию свободных связей в кристаллической решетке. Эти связи заполняются катионами водорода соляной кислоты. Малые размеры катионов водорода легко внедряются на поверхность сорбента и внутрь кристаллической решетки. Кислотная природа модифицированного диатомита проявляется за счет протекающих химических процессов с соляной кислотой.

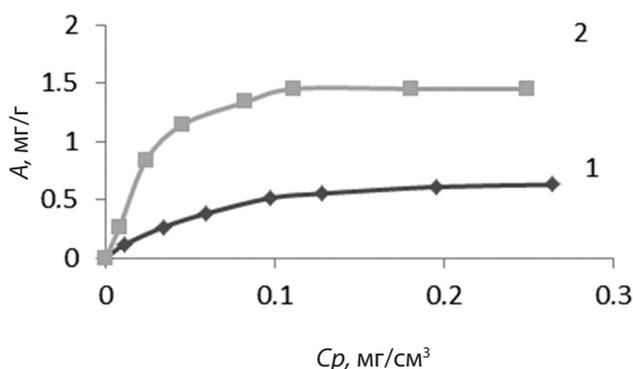
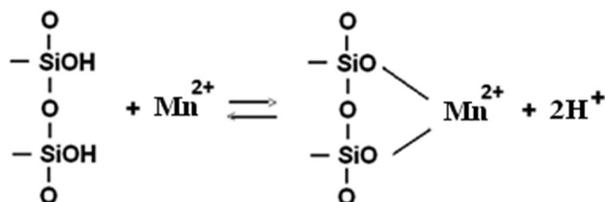


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов марганца для нативной (1) и модифицированной (2) форм диатомита (график составлен авторами)
 Fig. 5. Manganese ion sorption isotherms for native (1) and modified (2) forms of diatomite (graph obtained by the authors)

Механизм сорбции марганца Mn^{2+} на диатомите в обеих формах заключается в реакции ионного обмена:



Результаты таблицы 3 подтверждают, что на модифицированной форме диатомита степень извлечения ионов марганца (II) возрастает в 2.5 раза по отношению к нативной форме.

Таблица 3 / Table 3

Степень извлечения ионов марганца (II) при сорбции на диатомите
The degree of extraction of manganese (II) ions by sorption with diatomite

C_0 , ммоль/см ³	0.01	0.03	0.05	0.08	0.1	0.15	0.2
T, K							
Диатомит в нативной форме, α , %							
298	15.8	12.3	10.4	8.7	7.3	5.3	4.1
318	31.6	17.5	13.5	10.0	8.5	6.2	4.8
333	47.4	22.8	16.5	11.9	10.0	7.0	5.4
Диатомит в кислотной форме, α , %							
298	45.8	38.6	31.1	22.6	19	12.6	9.5
318	52.6	47.4	35.2	25.2	20.5	14.0	10.5
333	63.2	54.4	40.4	29.0	23.5	15.9	12.0

При описании процесса сорбции ионов марганца на диатомите использовались модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. В таблице 4 представлены результаты расчетов.

Модель Ленгмюра характеризует образование мономолекулярного сорбционного слоя. Описание сорбции на гетерогенной поверхности характеризует модель Фрейндлиха. В изотерме Фрейндлиха энергия сорбции находится в логарифмической зависимости от степени заполнения поверхности, а в модели Темкина данная зависимость линейна.

Таблица 4 / Table 4

Изотермы сорбции ионов марганца на диатомите
Sorption isotherms of manganese ions with diatomite

Диатомит	Изотермы			
Изотерма Ленгмюра $A = A_{\infty} (C/(k_L + C))$				
	T, K	$A_{\infty}, \text{мг/дм}^3$	k_L	R^2
Нативная форма	298	0.58	23.25	0.999
	318	0.61	35.65	0.999
	333	0.66	54.25	0.999
H-форма	298	1.19	70.0	0.996
	318	2.36	211.5	0.999
	333	2.73	366	0.999

Продолжение таблицы 4 / Continuation of table 4

Диатомит	Изотермы			
Изотерма Фрейндлиха $A = k_f \cdot C^n$				
	T, K	n	lgk _f	R ²
Нативная форма	298	2.36	1.05	0.998
	318	2.83	1.11	0.999
	333	3.97	1.07	0.999
H-форма	298	5.71	0.304	0.996
	318	6.58	0.33	0.999
	333	6.99	0.383	0.999
Изотерма Темкина $A = (1/\alpha) \cdot \lg(k_T \cdot C_p)$				
	T, K	1/α	lgk _T	R ²
Нативная форма	298	0.134	5.25	0.976
	318	0.123	6.10	0.982
	333	0.113	7.13	0.971
H-форма	298	1.021	2.39	0.984
	318	0.946	2.68	0.979
	333	1.000	2.84	0.983

Примечание: A – количество сорбированного марганца (мг/г),
 k_L и A_∞, k_f и n, k_T и α – константы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно

4. Заключение

Изучена сорбция ионов марганца (II) нативной и модифицированной формами диатомита. Полученные экспериментальные результаты показывают обменную емкость в нативной форме – 0.63 мг/г, в H-форме – 1.45 мг/г.

Степень извлечения ионов марганца (II) с увеличением температуры сорбции от 298 до 333 К в нативной форме увеличивается с 15.8 до 47.4 %, в модифицированной H-форме – с 45.8 до 63.2 %.

Изотермы сорбции в интервале исходных концентраций от 0.01 до 0.2 мг/мл при контакте с диатомитом в нативной и H-форме хорошо описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции (R² = 0.999). Параметры процесса A_∞ и k_L модели Ленгмюра для нативной формы – 0.58 мг/г и 23.25 л/мг, для H-формы – 1.19 мг/г и 70 л/мг соответственно. Расчеты показывают увеличение обменной емкости в 2 раза при модификации диатомита в кислой среде.

Таким образом, в результате применения диатомита, модифицированного соляной кислотой, происходит увеличение пропускной способности на очистных сооружениях. При этом снижаются затраты воды на промывку фильтров из природных сорбентов.



Вклад авторов. Пимнева Л. А. – сбор и обобщение данных, проведение экспериментального исследования, анализ результатов; Загорская А. А. – обзор литературы, Жеребчук Е. В. – проведение экспериментального исследования.

Author contributions. Lyudmila A. Pimneva, data collection and collation, conducting the experimental study, and results analysis; Alla A. Zagorskaya, review; Elizaveta V. Zherebchuk, conducting the experimental study.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest. The authors declare no relevant conflict of interest.

Список литературы

1. Медведев И. Ф., Деревягин С. С. *Тяжелые металлы в экосистемах*. Саратов: Ракурс; 2017. 178 с.
2. Волобуева Е. Е., Пимонова С. А., Булычева О. С. Токсические свойства марганца. *Успехи современного естествознания*. 2014;6:87.
3. Назаров В. Д., Назаров М. В., Разумов В. Ю., Дремина М. А., Осипова А. А. Очистка природных вод от железа и марганца. *Градостроительство и архитектура*. 2017;7(4):54–59. <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2017.04.9>
4. Дзюбо В. В., Алферова Л. И., Васильев В. М. О некоторых особенностях озонирования подземных вод. *Вода и экология: проблемы и решения*. 2018;2:10–16. <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.20.2.10-16>
5. Головки Т. К., Гармаш Е. В., Скугорева С. Г. Тяжелые металлы в окружающей среде и растительных организмах. *Вестник института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2008;7:2–7.
6. Jean Wilfried Hounfodji, Wilfried G. Kanhounon, Gaston Kpotin, Guy S. Atohou, Juliette Laine, Yann Foucaud, Michael Badawi. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. *Chemical Engineering Journal*. 2021;407:127176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127176>
7. Folasegun Anthony Dawodu, Kovo Godfrey Akpomie. Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(2):129–141. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>
8. Фоменко А. И., Соколов Л. И. Исследование сорбционных свойств болотных руд для извлечения ионов марганца и железа из подземных вод. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(2):257–263. <https://doi.org/10.1134/S004446181902018X>
9. Дударев В. И., Минаева Л. А. Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2024;14(1):35–40. <https://doi.org/10.21285/achb.897>
10. Падалкин Н. В., Евшин П. Н. Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод. *Труды Кольского научного центра РАН*. 2019;10(1-3):262–269. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.262-269>
11. Сынбулатова Р. И., Осипова Е. А. Сорбенты для извлечения ионов меди. В сб.: *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции, Оренбург, 26–27 января 2023 г.* Оренбург: Оренбургский государственный университет; 2023. С. 4436–4440.
12. Ханхасаева С. Ц., Бадмаева С. В., Ухинова М. В. Синтез Fe-алюмосиликатных материалов на основе монтмориллонита и тестирование их сорбционных свойств. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022;22(4):534–544. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom/2022.22/10609>
13. Yurak V., Apakashev R., Dushin A., Usmanov A., Lebzin M., Malyshev A. Testing of natural sorbents for the assessment of heavy metal ions' adsorption. *Applied Sciences*. 2021;11(8):3723. <https://doi.org/10.3390/app11083723>
14. Piri M., Sepehr E., Samadi A., Farhadi K. H., Alizadeh M. Contaminated soil amendment by diatomite: chemical fraction of zinc, lead, copper and cadmium. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2021;18:1191–1200. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02872-0>
15. Boriskov D., Efremova S., Komarova N., Tikhomirova E., Bodrov A. Applicability of the modified diatomite for treatment of wastewater containing heavy metals. *E3S Web of Conferences*. 2021;247(7):01052. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124701052>
16. Шварценбах Г., Флашка Г. *Комплексонометрическое титрование*. Москва: Химия; 1970. 360 с.

References

1. Medvedev I. F., Derevyagin S. S. *Heavy metals in ecosystems*. Saratov: Rakurs; 2017. (In Russ.)
2. Volobueva E. E., Pimonova S. A. The toxic properties of manganese. *Advances in Current Natural Sciences*. 2014;6:87. (In Russ.)
3. Nazarov V. D., Nazarov M. V., Razumov V. Yu., Dryomina M. A., Osipova A. A. Purification of natural waters of iron and manganese. *Urban Construction and Architecture*. 2017;7(4):54–59. (In Russ.) <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2017.04.9>
4. Dzyubo V. V., Alferova L. I., Vasiliev V. M. On some features of ozone treatment of ground waters. *Water and Ecology*. 2018;2:10–16. (In Russ.) <https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.20.2.10-16>
5. Golovko T. K., Garmash E. V., Skugoreva S. G. Heavy metals in the environment and plant organisms. *Vestnik instituta biologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya RAN*. 2008;7:2–7. (In Russ.)

6. Jean Wilfried Hounfodji, Wilfried G. Kanhounon, Gaston Kpotin, Guy S. Atohoun, Juliette Laine, Yann Foucaud, Michael Badawi. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. *Chemical Engineering Journal*. 2021;407:127176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127176>
7. Folasegun Anthony Dawodu, Kovo Godfrey Akpomie. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(2):129–141. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>
8. Fomenko A. I., Sokolov L. I. Study of sorption properties of bog ores for extraction of manganese and iron ions from ground water. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(2):288–294. <https://doi.org/10.1134/S1070427219020186>
9. Dudarev V. I., Minaeva L. A. Use of carbon sorbents to extract manganese from solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):35–40. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/achb.897>
10. Padalkin N. V., Evshin P. N. Modified sorbents based on silica clay for water treatment. *Transactions of the Kola Science Centre*. 2019;10(1-3):262–269. (In Russ.) <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.262-269>
11. Synbulatova R. I., Osipova E. A. Sorbents for copper ion extraction. In: *University Campus as a Regional Center of Education, Science, and Culture: Materials of the All-Russian Scientific and Methodical Conference, Orenburg, January 26-27, 2023*. Orenburg: Orenburg State University; 2023. P. 4436–4440.
12. Khankhasaeva S. Ts., Badmaeva S. V., Ukhinova M. V. Synthesis of Fe-containing aluminosilicate materials based on montmorillonite and an assessment of their sorption properties. *Sorption and Chromatography Processes*. 2022;22(4):534–544. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom/2022.22/10609>
13. Yurak V., Apakashev R., Dushin A., Usmanov A., Lebzin M., Malyshev A. Testing of natural sorbents for the assessment of heavy metal ions' adsorption. *Applied Sciences*. 2021;11(8):3723. <https://doi.org/10.3390/app11083723>
14. Piri M., Sepehr E., Samadi A., Farhadi K. H., Alizadeh M. Contaminated soil amendment by diatomite: chemical fractions of zinc, lead, copper and cadmium. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2021;18:1191–1200. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02872-0>
15. Boriskov D., Efremova S., Komarova N., Tikhomirova E., Bodrov A. Applicability of the modified diatomite for treatment of wastewater containing heavy metals. *E3S Web of Conferences*. 2021;247(7):01052. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202124701052>
16. Schwarzenbach G., Flaschka H. *Die komplexometrische Titration*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 1965. 332 p.



Информация об авторах

Пимнева Людмила Анатольевна, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Российская Федерация, pimnevala@tyuiu.ru
Загорская Алла Александровна, старший преподаватель кафедры техносферной безопасности, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Российская Федерация, zagorskajaaa@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3147-0438>

Жеребчук Elizaveta Васильевна, обучающийся, Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Российская Федерация

Information about the authors

Lyudmila A. Pimneva, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Professor in the Department of Building Materials, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation, pimnevala@tyuiu.ru

Alla A. Zagorskaya, Senior Lecturer in the Department of Technosphere Safety, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation, zagorskajaaa@tyuiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3147-0438>

Elizaveta V. Zhrebchuk, Student, Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

Получена 22 мая 2024 г., одобрена 19 августа 2024 г., принята к публикации 17 сентября 2024 г.

Received 22 May 2024, Approved 19 August 2024, Accepted for publication 17 September 2024