



УДК 628.31

Сорбция ионов меди (II) на водорослевой клетчатке в разряде электрического переменного тока

Амерханова Ш.К., Уали А.С.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда

Поступила в редакцию 22.04.2015 г.

Изучены процессы сорбционного концентрирования ионов меди (II) из водных растворов с использованием в качестве сорбирующего материала массу из диатомовых водорослей местного водоема. С целью увеличения сорбционной емкости сорбента и интенсификации процесса было использовано электрическое переменное поле (50 Гц). Рассчитано значение энергии активации процесса.

Ключевые слова: электрический переменный ток, сорбция, ионы меди, водорослевая клетчатка

Sorption of copper (II) ions at algal fiber in the discharge of the electrical alternating current

Amerkhanova Sh.K., Uali A.S.

Buketov Karaganda State University, Republic of Kazakhstan, 100028, Karaganda

The aim of the work was studying the sorption of copper (II) ions in the algal tissue in the discharge of electrical alternating current. An experimental study of sorption of copper (II) ions on algal cellulose was carried out in the presence and absence of an electric alternating current under static conditions. It is noted that mass based on the diatoms can be used as an adsorbent in the water purification from a copper (II) ions. Furthermore, it is shown that the process of engaging in the sorption concentrating AC (50Hz) leads to an increase in the sorption capacity of the sorbent and a sorption process intensification. This allows the concentration of copper (II) ions and other heavy metals from waste water without complicating the process. Also results obtained in carrying out the study were discussed.

Keywords: electrical alternating current, sorption, copper ions, algal fiber

Введение

В производственном цикле большинства машиностроительных, приборостроительных и других предприятий широко применяются различные гальванические процессы, которые характеризуются особой спецификой. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, с другой – образование большого объема жидких отходов: сточных вод (СВ), отработанных электролитов и различных концентратов. Наиболее токсичными загрязняющими веществами гальваноотходов являются ионы тяжелых металлов (ТМ).

На сегодняшний день разработано большое количество методов очистки гальваносток, из которых наиболее эффективными являются сорбционные. И в качестве сорбентов, в последнее время, чаще используются природные материалы

растительного и минерального происхождения. Однако, практика показывает, что эффективность очистки воды от примесей тяжелых металлов, в частности и меди (II), такими сорбентами недостаточно высока, и необходима дополнительная обработка.

Целью данной работы было изучение сорбции ионов меди (II) на водорослевой клетчатке в разряде электрического переменного тока (ЭПТ).

Теоретическая часть

Анализ литературных данных показал, что сейчас с целью интенсификации процессов сорбционной очистки, внедряют обработку всего объема реактора ультразвуком, постоянным или переменным электрическим полем [1-3].

Результаты подобных исследований показывают, что действие указанных полей на смесь раствор-сорбент в целом вызывает увеличение подвижности ионов сорбируемых тяжелых металлов, переводит процесс в стадию химической реакции, приводит к отрыву ионов от сольватных оболочек, что приводит к увеличению сорбционной емкости сорбента.

В связи с этим существует необходимость поиска новых высокоэффективных и доступных методов очистки сточных вод от ионов металлов.

Эксперимент

В качестве сорбента использовали высушенную и измельченную массу (0.5-2 мм), полученную на основе диатомовых водорослей, которые являются одной из главных составляющих морского планктона.

Выбор концентрации ионов меди (II) в растворе аргументирован тем, что сточные воды гальванического производства действующих крупных металлургических предприятий содержат в своем составе ионы ТМ, в частности меди, от 20 до 200 мг/л. Выбор температурного интервала от 298 до 318 К обусловлен тем, что сточные воды гальванических производств имеют температуру при промывке гальванических ванн 45-60°C, после смешения с технической водой и разбавлении температура снижается до 35-45°C [4]. Так как сточные воды непосредственно при сбросе имеют рН 4-6, после разбавления рН может принимать средние значения равные 5-5.5, это условие может относиться к случаю использования сорбционной очистки либо до блока нейтрализации, либо без него; выбор более щелочной среды обусловлен тем, что в очистных сооружениях для полноты осаждения ионов тяжелых металлов стоки подщелачивают, тем самым нейтрализуют избыток кислоты, осаждают ионы металлов – т.е. используют реагентный метод очистки, для более глубокой очистки (физико-химическими методами) необходимо наличие адсорбера, который в основном заполняется активированным углем, бентонитом или другими катионоактивными сорбентами [4]. Выбранные условия моделируют использование абсорбера непосредственно на линии сброса сточных вод, а также после реагентной очистки).

Исходный раствор концентрацией 100 мг/л был приготовлен из сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марки ч.д.а.) при пересчете на безводную соль.

Для поддержания необходимого значения рН среды были использованы растворы соляной кислоты (0.1 М) и едкого натра (0.1 М).

Изучение процесса сорбции ионов меди осуществляли в статических условиях из водных растворов сульфата меди при перемешивании и

термостатировании, при постоянном значении pH. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,5 г, заливали их 50 мл водного раствора сульфата меди и выдерживали определенное время под действием ЭПТ с частотой ν (Гц). В качестве источника тока использовали низкочастотный генератор ГЗ-112, электрод с платиновыми пластинами (рабочая поверхность каждой пластины составила 1 см^2), сила тока 12 А, напряжение 6 В.

Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов меди (C_{eq}) на атомно-абсорбционном спектрометре АА-140 (Varian).

В основу эксперимента был положен метод планирования эксперимента [5]. Опыты проводились согласно 4-х факторной 3-х уровневой матрице, в качестве варьируемых факторов были использованы pH (5, 8, 10), температура (298, 308, 318 К), продолжительность контакта (80, 180, 360 мин), частота переменного электрического тока (50, 500, 5000 Гц).

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по 5 параллельным значениям с доверительной вероятностью 0.95. Относительная случайная ошибка не превышала 3%. Доверительный интервал составляет от ± 0.002 до ± 0.015 .

Обсуждение результатов

Адсорбционная способность сорбента может быть оценена на основе экспериментальных данных по величине адсорбции. Расчет величины адсорбции проводили согласно зависимости:

$$a = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m},$$

где C_0 , C_{eq} – исходная (начальная) и равновесная концентрации ионов меди (II), мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г; a – величина адсорбционной емкости, мг/г.

По экспериментальным данным были получены уравнения зависимостей сорбционной емкости от pH среды, температуры (T), времени (τ) и частоты приложенного переменного электрического тока (ν) с коэффициентами корреляции, приведенные в табл. 1.

Таблица 1 Уравнения зависимости величины сорбции a от условий эксперимента с соответствующими коэффициентами корреляции

№	Зависимость	Коэффициент корреляции, R
1	$a=3.478\text{pH}+16.100$	0.972
2	$a=0.344T+63.350$	0.952
3	$a=0.001\nu+40.920$	0.999
4	$a=4.503\ln(\tau)+19.370$	1.00

Высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о достаточном соответствии уравнения экспериментальным данным. Видно, что зависимость сорбционной емкости от продолжительности контакта сорбента с раствором в логарифмическом виде, тогда как остальные зависимости имеют линейный вид. Оптимальные значения pH и температуры выбраны исходя из того, что при данных

условиях эксперимента достигается максимальное значение адсорбционной емкости сорбента по отношению к ионам меди (II).

В биосорбции значение pH влияет на растворимость ионов металлов и суммарный заряд поверхности биосорбента, протоны могут адсорбироваться на поверхности сорбента или быть свободными. Такое поведение будет зависеть от функциональных групп, присутствующих на стенках клетки водоросли, которые, в свою очередь, определяют постоянную кислотность. Таким образом, значение pH среды влияет на равновесное состояние системы, в соответствии со следующими уравнениями:



где K_a определяется по формуле:

$$K_a = \frac{[B^-] \cdot [H^+]}{[B - H]}$$

$$pK_a - pH = \lg \frac{[B - H]}{[B^-]}$$

Значения pH ниже, чем pK_a , равновесие (1) смещается влево, при множестве протонов и увеличении pH до его значения равного pK_a . При pH среды выше, чем pK_a , произойдет обратное. Из полученных в работе данных (табл. 2) установлено, что при переходе от слабокислой к слабощелочной среде увеличивается сорбционная емкость сорбента.

Таблица 2. Зависимость сорбционной емкости сорбента от pH (время контакта 24 ч)

pH	$C(Cu^{II})_{ост}$, мг/л	$C(Cu^{II})_{сорб}$, мг/л	X, %	a, мг/г
5	24.30	75.70	75.70	757.00
8	9.78	90.22	90.22	902.20
10	8.85	91.15	91.15	911.50
X, % - степень очистки				

Это, по-видимому, связано с тем, что при pH 10, ион меди (II) образует ионную форму $Cu(OH)^+$. Время контакта сорбента с раствором в данном случае составило 24 часа, это связано в том, что ранее в ряде работ [6-8] приводятся данные о том, что ионы меди (II) связываются с функциональными группами, действующими на поверхности сорбента максимум в первые сутки, далее происходит процесс десорбции.

При влиянии pH среды на процесс сорбции, установлено, что в слабощелочной (pH=8) и щелочной (pH=10) средах сорбционная емкость составила 90.22 мг/г и 91.5 мг/г соответственно, а это на 14.52 мг/г и 15.45 мг/г выше, чем кислой среде. Результаты, отражающие влияние pH на сорбционную емкость изучаемого сорбента, приведены в таблице 2.

Высокую емкость сорбента, видимо, можно объяснить тем, что поверхность водорослей содержит большое количество слабых кислотных-основных групп. В работе [9] приведены значения pK_a , для вида *P. Tricornutum* $pK_{a_1}^s = 9.12 \pm 0.02$; $pK_{a_2}^s = 6.68 \pm 0.03$; $pK_{a_3}^s = 3.77 \pm 0.02$, для *T. Weissflogii* $pK_{a_1}^s = 9.14 \pm 0.02$; $pK_{a_2}^s = 6.72 \pm 0.03$; $pK_{a_3}^s = 3.96 \pm 0.02$. Величину $pK_a < 4$ можно отнести к карбоксильным группам, значения pK_a в области 9 относятся к α -аминогруппам аспарагина, глицина, аланина и лейцина, тогда как $pK_a \approx 6.7$ относятся к первичным аминогруппам, связанных с наличием хитина. Также в случае слабощелочной среды

карбоксильные группы депротонируются и цвиттер–ион переходит из нейтральной формы в анионную, при этом ион металла связывается как с карбоксильной группой – так и с аминогруппой, для кислой среды карбоксильные группы не диссоциированы, а аминогруппы заряжены положительно, что исключает образование прочной донорно-акцепторной связи. Для сильнощелочной среды имеет место диссоциация только карбоксильной группы и образуются комплексы аналогичные для карбоновых кислот, однако стабилизация которых обусловлена наличием не второй карбоксильной группы, а гидроксильной [10].

Поскольку сорбент имеет в составе карбоксильные и аминогруппы, то проводя аналогию с водными растворами аминокислот или пептидов, можно заметить, что максимальные константы устойчивости комплексов практически всех аминокислот наблюдаются именно для ионов меди ($\lg K=6-10$) [11]. Также известно, что для ионов меди приращение энергии расщепления d–уровня имеет максимальную величину, по сравнению с другими ионами 3d-металлов [11]. В работах [12-14] показано, что ионы меди обладают максимальным сродством как к атому кислорода, так и к атому азота, в первом случае образуется связь с преобладанием электростатической природы, а во втором – донорно-акцепторная, что в свою очередь приводит к образованию прочного шести или семичленного цикла, который является термодинамически стабильным (при $pH=8$).

Известно, что одним из путей модификации сорбционной емкости сорбентов является изменение условий очистки непосредственно в процессе сорбции, а также введение в процесс дополнительных внешних условий таких как обработка объема реактора ультразвуком, электрическим постоянным или переменным током и др.

В данной работе интенсификация процессов сорбционного концентрирования проводили двумя путями: а) предварительной активации сорбента в водном растворе, б) интенсификации процесса в процессе сорбции.

В случае активации сорбента переменным током до процесса сорбции средняя сорбционная емкость составляла 965.70 мг/г ($pH=10$, $\tau=90$ мин). Тогда так в результате проведения процесса сорбции в разряде электропеременного поля значение сорбционной емкости сорбента достигает 989.87 мг/г ($pH=10$, $\tau=90$ мин). Выбор времени контакта сорбента и сорбата аргументирован тем, что равновесие в системе «ион металла – сорбент» достигается для ионов меди (II) в течение первых 2 часов.

Результаты процессов сорбционного концентрирования ионов меди (II) из водных растворов ($pH=10$) с использованием сорбента, прошедшего предварительную активацию с применением ЭПТ (50 Гц, 90 мин) в зависимости от продолжительности процесса сорбции приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты процессов сорбционного концентрирования ионов меди (II) из водных растворов ($pH=10$) с использованием сорбента, прошедшего предварительную активацию

τ , мин	$C(Cu^{II})_{ост}$, мг/л	$C(Cu^{II})_{сорб}$, мг/л	X, %	a, мг/г
30	5.43	94.57	94.57	945.70
60	4.42	95.58	95.58	955.81
90	3.43	96.57	96.57	965.70

В табл. 4 приведены результаты изучения процессов электросорбции и определения сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам Cu^{2+} .

Таблица 4. Результаты процессов сорбционного концентрирования ионов меди (II) из водных растворов (pH=10) путем интенсификации в электрическом переменном поле (50 Гц)

τ, мин	C(Cu ^{II}) _{ост.} , мг/л	C(Cu ^{II}) _{сорб.} , мг/л	X, %	a, мг/г
30	19.43	80.57	99.69	996.99
60	7.95	92.05	99.84	998.44
90	1.01	98.98	98.98	989.87

Лучшие результаты, полученные в случае проведения процессов сорбции непосредственно под прямым действием электрического переменного тока, по видимому, можно объяснить поляризацией и дегидратацией ионов меди (II) и функциональных групп на поверхности сорбента. Установлено, что длительность воздействия не приводит к каким-либо значительным изменениям сорбционной емкости сорбента. В табл. 5 приведены результаты изменения концентрации сорбированной меди и адсорбционной емкости сорбента при температурах 298, 308, 318 К (pH 10, частота ЭПТ 50 Гц).

Таблица 5. Концентрация сорбированной меди и адсорбционная емкость сорбента

τ, мин	C(Cu ^{II}) _{сорб.} , мг/л			a, мг/г		
	298 К	308 К	318 К	298 К	308 К	318 К
30	80.57	82.45	85.17	805.70	824.54	851.71
45	92.02	93.89	94.18	920.20	938.91	941.84
60	92.05	94.25	95.97	920.53	942.50	959.74
75	93.63	95.32	97.12	936.32	953.21	971.21
90	98.98	99.15	99.37	989.87	993.17	994.53

В соответствии с теорией Дебая-Хюккеля [15], ион окружен ионной атмосферой противоположного знака, тормозящей его движение, за счет катодоретического и релаксационного эффектов.

По Дебаю, если жидкость состоит из сферических молекул, обладающих дипольным моментом, то время релаксации процесса поляризации определяется по формуле

$$\mu = \frac{4\pi\eta a^3}{kT},$$

где η - вязкость, а - радиус молекулы.

При низких температурах ориентация молекул электрическим полем затруднена, поэтому α невелика. При повышении температуры время релаксации уменьшается из-за уменьшения вязкости, ориентация молекул облегчается, что приводит к увеличению интенсивности дипольно-релаксационной поляризации и резкому росту ε, которая после достижения максимума уменьшается, приблизительно обратно пропорционально температуре за счет роста теплового движения молекул, препятствующего упорядочению полярных молекул (диполей). Полученные данные свидетельствуют о благоприятствующем влиянии температуры на сорбционную емкость изучаемого сорбента по отношению к ионам меди (II) за счет увеличения подвижности ионов в растворе.

При обработке кинетических данных одной из главных задач является определение энергии активации диффузии сорбата (в данном случае) извлекаемого компонента в твердую фазу, поскольку эта величина связана с механизмом исследуемого процесса.

Расчет констант скорости адсорбции при температуре T проводили с использованием уравнения модели псевдо-первого порядка химической кинетики:

$$a_{\tau} = a_{eq} (1 - e^{-k_1 \tau}),$$

где a_{eq} и a_{τ} – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени τ , соответственно (мг/г), k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин^{-1} , согласно которому были получены данные $k_1=0.0110$ (298 К), $k_2=0.0078$ (318 К).

Для вычисления энергии активации (E_a , кДж/моль) взаимодействия сорбента с извлекаемым ионом Cu (II) в рассматриваемых системах было использовано уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

где k – константа скорости реакции, с^{-1} ; T – температура, К; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная.

На основании зависимости сорбционной емкости от времени при разных температурах была рассчитана величина энергии активации, которая составляет 13.63 кДж/моль. Из литературных данных [16] известно, что при сорбционном концентрировании значение энергии активации сорбции колеблется от 8.5 до 42.0 кДж/моль; причем значение 12.6–42.0 кДж/моль характеризует процессы диффузии в пленке, рассчитанное значение энергии активации указывает на протекание диффузии сорбата внутри пленки сорбента.

Заключение

Таким образом, установлено, что, во-первых, массу на основе диатомовых водорослей можно использовать в качестве сорбента при очистке вод от ионов меди (II), во-вторых, ввод электрического переменного тока (сила тока 12 А, напряжение 6 В, частота 50 Гц), расход электроэнергии равен 0,108 кВт·ч в процесс сорбции увеличивает сорбционную емкость сорбента и обеспечивает интенсификацию процесса сорбции, в совокупности это повышает эффективность процесса сорбционной очистки промышленных сточных вод от ионов ТМ без усложнения схемы очистки. Отработанные сорбенты могут быть утилизированы путем сжигания с последующим использованием золы в качестве модифицирующих добавок к углеродным сорбентам.

Список литературы

1. Голик В.И., Лузин Б.С. // *Обогащение руд*. 2004. № 3. С. 7-11.
2. Лузин Б.С., Голик В.И. // *Обогащение руд*. 2004. №4. С.10-14.
3. Romera E., Gonzalez F., Ballester A. et al. // *ScienceDirect*. 2007. Vol. 97. pp. 3344-3353.
4. Климов Е.С., Бузаева М.Б. *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*. Ульяновск: УлГТУ. 2011. 201 с.
5. Малышев В.П. *Математическое планирование металлургического и химического эксперимента*. Алматы: Наука. 1977. 37 с.
6. Brdar M.M., Šćiban M.B., Kukić D.V., Došenović T.M. // *Hem. Ind.* 2014. Vol. 68. No 6. pp. 793-799.
7. Bystrzejewski M., Pyrzyńska K. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011., Vol. 377. No 1-3. pp. 402-408.

8. Georgiev D., Bogdanov B., Hristov Ya., Markovska I. // *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. 2012. Vol. 6. No 4. pp. 1098-1102.

9. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Luis M.L. // *Marine Chemistry*. 2000. Vol. 70. pp. 161-170.

10. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия. 1991. 240 с.

11. Амерханова Ш.К. Электрохимические и физико-химические свойства халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда: Автореф. дис.д-ра хим. наук: 25.02.2005. Караганда, 2004. 50 с.

12. Willams D.R. // *Journal of the Chemical Society (A)*. 1970. No 9. pp.1550-1555.

13. Farkas E., Epyedy É.A., Micera G., Garribba E. // *International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry*. 2000. Vol. 19. No 14. pp. 1724-1736.

14. Khalie M.M., Attia A.E. // *Chem. And Eng.* 2000. Vol. 45. No 6, pp. 1108-1111.

15. Киреев Д.С., Белоглазов И.Н., Эль-Салим С.З. // *Обогащение руд*. 2006. № 6. С.42-45.

16. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Липунов И.Н., Первова И.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 2. С. 334-344.

References

1. Golik V.I., Luzin B.S., *Obogaschenie rud*, 2004, No 3, pp. 7-11.

2. Luzin B.S., Golik V.I., *Obogaschenie rud*, 2004, No 4, pp.10-14.

3. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Biazquez M.L., Munoz J.A., *ScienceDirect*, 2007, Vol. 97, pp. 3344-3353.

4. Klimov E.S., Buzaeva M.B. Prirodnye sorbenty i komplekxony v ochildke stochnykh vod, Ulyanovsk, UIGTU, 2011, 201 p.

5. Malyshev V.P. Matematicheskoe planirovanie metallurgicheskogo i khimicheskogo experimenta, Almaty, Nauka, 1977, 37 p.

6. Brdar M.M., Šćiban M.B., Kukić D.V., Došenović T.M., *Hem. Ind.*, 2014, Vol. 68, No 6, pp. 793-799.

7. Bystrzejewski M., Pyrzyńska K., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, Vol. 377, No 1-3, pp. 402-408.

8. Georgiev D., Bogdanov B., Hristov Ya., Markovska I., *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 2012, Vol. 6, No 4, ;pp.1098-1102.

9. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Luis M.L., *Marine Chemistry*, 2000, Vol. 70, pp. 161-170.

10. Charykov A.K., Osipov N.N. Karbonovye kisloty i karboksilatnye komplekxy v khimicheskoy analize, Leningrad, Khimiya, 1991, 240 p.

11. Amerkhanova Sh.K. Elektrokhimicheskie i fiziko-khimicheskie svoistva khalkogenidov medi i metallov pervogo perekhodnogo ryada, Abstract of Dis. ... Dr. Chem.Sci.: 25.02.2005, Karaganda, 2004, 50 p.

12. Willams D.R., *Journal of the Chemical Society (A)*, 1970, No 9, pp.1550-1555.

13. Farkas E., Epyedy É.A., Micera G., Garribba E., *International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry*, 2000, Vol. 19, No 14, pp. 1724-1736.

14. Khalie M.M., Attia A.E., *Chem. And Eng.*, 2000, Vol. 45, No 6, pp. 1108-1111.

15. Kireev D.S., Beloglazov I.N., El'-Salim C.Z., *Obogaschenie rud*, 2006, No 6, pp. 42-45.

16. Khuramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 334-344.

Амерханова Шамшия Кенжегазиевна – профессор кафедры физической и аналитической химии, д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, Караганда, тел. +77772477197

Уали Айтолкын Сайлаубекқызы – доц. кафедры химической технологии и нефтехимии, к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, Караганда

Amerkhanova Shamshiya K. – Professor of Department of Physical and Analytical Chemistry, Prof., Buketov Karaganda State University, Republic of Kazakhstan, Karaganda, e-mail: amerkhanova_sh@mail.ru

Uali Aitolkyn S. – Associate professor of Department of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry, PhD, Buketov Karaganda State University, Republic of Kazakhstan, Karaganda, e-mail: ualieva.84@mail.ru