

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

На правах рукописи

Исаков Владимир Александрович

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ АЭРОБНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОСАДКОВ
И ОСАДКОВ ИЛОВЫХ ПЛОЩАДОК
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Специальность 1.5.15 – Экология (химические науки)

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Зыкова Ирина Викторовна

Великий Новгород
2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Анализ существующих методов определения констант устойчивости и состава комплексов тяжелых металлов с биополимерами, входящими в состав аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок биологических очистных сооружений	11
1.1 Современные методы обезвреживания аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов	11
1.2 Анализ лигандной способности биологически активных веществ к металлам	15
1.3 Анализ существующих методов определения констант устойчивости комплексов металлов с лигандами	30
1.4 Анализ существующих методов определения стехиометрического состава комплексов металлов с лигандами	36
1.5 Цели и задачи исследования	46
Глава 2 Характеристика объекта и методов исследования	48
2.1 Изучение форм связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок и форм извлекаемых металлов при введении различных по природе соединений	48
2.2 Изучение концентрационных констант устойчивости комплексов металлов с биолигандами, входящими в состав осадков биологических очистных сооружений	55
Глава 3 Формы связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок	61
3.1 Изучение форм связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок	61
3.2 Изучение взаимодействия металлов с биолигандами, входящими в состав осадков биологических очистных сооружений	66

Глава 4 Смещение равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы различных по природе соединений	83
4.1 Изучение влияния физико-химических параметров на степень извлечения металлов из твердой фазы аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок при введении в их системы различных по природе соединений	83
4.2 Изучение форм металлов, извлекаемых из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после обработки осадков различными по природе соединениями	88
4.3 Извлечение металлов из водной фазы после очистки аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок	95
Глава 5 Практические рекомендации для использования метода очистки аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов	103
Выводы	107
Список литературы	109

Введение

Актуальность исследования. За год в России образуется порядка 2 млн тонн осадков по сухому веществу, а при исходной влажности 98% их масса составляет порядка 100 млн тонн. Территории, предусмотренные для хранения иловых осадков, в большинстве случаев, переполнены и уже не справляются с непрерывными иловыми потоками. Условия их хранения, как правило, приводят к загрязнению поверхностных и подземных вод, почв, растительности.

Количества образующихся на городских очистных сооружениях осадков несоизмеримо велико по сравнению со свободными площадями, на которых осадок может подвергаться утилизации или другой обработке (например, компостирование). Один тот факт, что на иловых площадках в России обрабатывается практически 90% всего вырабатываемого осадка в стране, говорит о масштабе распространения этих сооружений и их вкладе в систему природопользования. Ожидается, что динамика образования осадков с каждым годом будет увеличиваться.

Осадки сточных вод содержат органическую (60-80%), представленную жирами, белками, углеводами и т.д., и минеральную (20-40%) части.

Благодаря наличию значительной доли органических веществ, высоких концентраций фосфора и азота, осадки сточных вод можно использовать в качестве удобрения. В настоящее время используются в качестве удобрений только ~4% осадков. В большинстве случаев осадки представляют собой источник загрязнения природной среды, так как кроме различных органических веществ, в них содержатся различные формы тяжелых металлов, представляющих серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств.

Высокое содержание тяжелых металлов ограничивает выбор экологически приемлемого метода использования осадков. Несмотря на то, что решение

данной проблемы является обязательным этапом разработки стратегии обращения с отходами в России, целенаправленная программа по осадкам сточных вод не разработана.

В большинстве стран ЕС и США (рис. 1) иловые карты используют для обработки осадков с относительно невысокими концентрациями загрязняющих веществ для последующего их использования в сельском хозяйстве (20-60%). Осадки с высоким содержанием тяжелых металлов захораниваются на полигонах (16-60%), сжигаются (0-35%) и сбрасываются в море (0-24%).

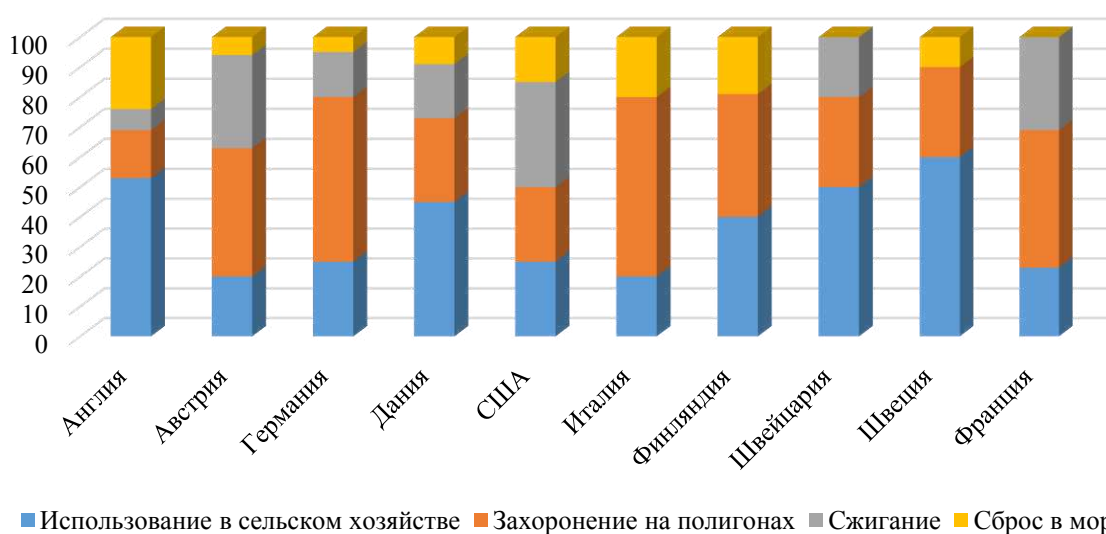


Рисунок 1 – Основные методы утилизации осадков сточных вод (%), используемые в странах ЕС и США

Существует несколько способов обработки осадков сточных вод с целью извлечения из них тяжелых металлов: термический (автоклавный гидролиз, сжигание), ионообменное извлечение с последующей сильнокислотной обработкой для регенерации, химическая обработка (кислотная, щелочная, реагентами на аминокислотной основе), гидродинамическая (струйная) кавитация подкисленного осадка с дальнейшим поглощением выделяемых тяжелых металлов синтетическими и природными ионообменными материалами, электрокинетический метод. Высокое содержание тяжелых металлов в осадках привело к тому, что в последние годы все большее распространение получает термический метод (сжигание осадка). При термических методах переработки

осадков происходит значительное загрязнение атмосферы бензодиоксинами и бензофуранами, соединениями тяжелых металлов, оксидами азота и серы, вследствие недостаточно эффективных методов очистки отходящих газов. Кроме того, требуются системы для очистки вторично загрязненных сточных вод.

Указанные методы обработки осадков сточных вод с целью извлечения тяжелых металлов либо малоэффективны, либо требуют больших количеств реагентов, в том числе на нейтрализацию вторичных сточных вод, либо длительны во времени и требуют больших энергозатрат. Поэтому поиск методов очистки, загрязненных тяжелыми металлами осадков сточных вод, остается крайне актуальным.

Для извлечения тяжелых металлов из осадков наиболее перспективным может быть метод, основанный на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы малорастворимых кальциевых соединений (материалов). Использование данного метода обработки осадков сточных вод с целью извлечения из них металлов позволит их использовать в качестве удобрений в сельском хозяйстве и почвогрунтов для рекультивации земель. К тому же, наличие кальция в осадках не только не ухудшит потребительских свойств осадка для сельского хозяйства, а значительно их улучшит в случае их применения на кислых почвах, которые наиболее характерны для Северо-Запада России и других регионов.

Цель работы – предложить теоретическое обоснование процессов и практические рекомендации метода очистки осадков от тяжелых металлов, основанного на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы различных по природе соединений, обеспечивающего минимизацию воздействия тяжелых металлов на природную среду.

В соответствии с целью работы сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучить основные механизмы связывания тяжелых металлов соединениями твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок на примере осадка биологических очистных сооружений города Великий Новгород;
2. Изучить влияние физико-химических параметров на степень извлечения металлов из твердой фазы аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок при введении в их системы различных по природе соединений;
3. Установить основные формы тяжелых металлов, извлекаемые из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после обработки осадков различными по природе соединениями;
4. Установить соответствие обработанного осадка различными по природе соединениями ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011 для использования осадка в качестве удобрения и почвогрунтов для биологической рекультивации земель;
5. Оценить размер предотвращенного экологического ущерба почвам от прекращения захоронения осадка на иловых площадках.

Научная новизна результатов исследования:

1. Впервые установлено, что основная доля ионов Cu (II), Pb (II), Co (II) и Ni (II) связывается с органическими веществами осадков по механизму комплексообразования, а ионов Cr (III) и Zn (II) соосаждается по механизмам адсорбции и окклюзии на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II).
2. Впервые установлены основные формы тяжелых металлов, извлекаемые из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после обработки осадков различными по природе соединениями;

3. Впервые для оценки возможности извлечения тяжелых металлов из комплексных соединений с органическими веществами осадков определены концентрационные константы устойчивости ионов Cu (II) и Mn (II) со смесью аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) и со смесью аминокислот в присутствии углеводов (глюкоза, мальтоза, декстрин).

Практическая значимость результатов исследования. Применение метода очистки осадков от тяжелых металлов, основанного на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении малорастворимых соединений кальция позволит достигать остаточных концентраций тяжелых металлов в осадках для их использования в качестве удобрений II группы в сельском хозяйстве и почвогрунтов для рекультивации земель.

Предлагаемый метод может быть реализован на действующих очистных сооружениях без больших дополнительных затрат, позволит минимизировать воздействие осадков иловых площадок на природную среду. Размер предотвращенного экологического ущерба от прекращения захоронения осадков на иловых площадках, рассчитанный по методике исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды (2018 год), составит около 21,4 млн. руб./год при ежегодном объеме осадка 5000 тонн/год по абсолютно сухому веществу без учета практической выгоды от реализации осадка в сельском и лесопарковом хозяйствах.

Результаты исследования будут использованы в учебной дисциплине «Технологические процессы защиты окружающей среды» для студентов специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология и 05.03.06 Экология и природопользование Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Основными механизмами связывания ионов Cu (II), Pb (II), Co (II) и Ni (II) с органическими веществами твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок, изученными с помощью рационального химического анализа, является комплексообразование, а ионов Cr (III) и Zn (II) – соосаждение (адсорбция, окклюзия) на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II).
2. Физико-химические параметры (доза, температура и время перемешивания) влияют на степень извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении малорастворимых кальциевых соединений.
3. Введение в аэробно стабилизированный осадок и осадок иловых площадок растворимых соединений позволяет извлекать из твердой фазы осадков преимущественно ионы металлов, связанные с соединениями осадка по механизму ионного обмена и водорастворимые формы, а введение малорастворимых кальциевых соединений – по механизму ионного обмена и водорастворимые формы, значительную часть ионов металлов, связанных с соединениями осадка по механизмам соосаждения и комплексообразования.
4. Введение малорастворимых кальциевых материалов в системы осадков приводит к уменьшению содержания тяжелых металлов в твердой фазе осадков до требований ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011, что позволяет их использовать в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Соответствие паспорту научной специальности: научные положения диссертации соответствуют шифру специальности 1.5.15 – Экология (химические науки). Результаты проведенных научных исследований соответствуют области исследований прикладная экология.

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследования, постановке цели и задач, непосредственном выполнении всех этапов исследования, интерпретации полученных результатов и формулировке выводов.

Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании комплекса физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, рационального анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Научных конференциях преподавателей, аспирантов и студентов Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород, 2010-2019 гг.); Третьей международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013 г.); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальность идей В.И. Вернадского в современной культурно-образовательной и природоохранной деятельности» (Великий Новгород, 2013 г.); X международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: инновации и опыт» (Екатеринбург, 2015 г.); III и IV международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (Санкт-Петербург, 2015, 2018 гг.); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные подходы к развитию агропромышленного, химического и лесного комплексов. Проблемы, тенденции, перспективы» (Великий Новгород, 2021 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 20 научных работ, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК, 4 – в изданиях, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включает 121 источник. Объем диссертации составляет 120 страниц машинописного текста, включающих 27 таблиц и 34 рисунка.

1 Анализ существующих методов определения констант устойчивости и состава комплексов тяжелых металлов с биополимерами, входящими в состав аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок биологических очистных сооружений

1.1 Современные методы обезвреживания аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов

В настоящее время для извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод используются следующие методы: термический, ионообменное извлечение, кислотная или щелочная химическая обработка [1-4].

Широкому распространению термического метода обезвреживания осадков сточных вод от тяжелых металлов способствовало наличие дешевых источников энергии и отсутствие до недавнего времени жестких ограничений по загрязнению атмосферы. Необходимым условием обеспечения высокой эффективности процесса сжигания осадков сточных вод является максимально возможное обезвоживание осадков путем уплотнения и последующего удаления воды на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах [5, 6].

В процессе термической обработки осадков сточных вод часть тяжелых металлов (Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Si) могут переходить в шлаки, а также в газовую фазу (Hg, Cd, Pb, Cs) [7-10].

В действующих установках по сжиганию осадка сточных вод температура в печи в большинстве случаев не превышает 850°C, следовательно, оксин- и фуранпроизводные не подвергаются разложению. При более высокой температуре (1200°C) для разложения оксин- и фуранпроизводных требуется порядка 4 секунд, а для ароматических хлорпроизводных соединений, содержащих несколько сопряженных ароматических колец, может потребоваться и более длительное нахождение в печи [11-13].

Продукты сгорания, выбрасываемые в атмосферу после сжигания осадка сточных вод кроме золы и пыли, содержат большое количество оксидов азота,

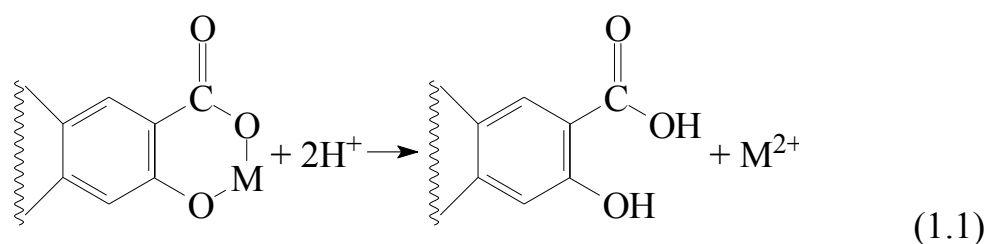
серы и углерода, различные органические вещества, а также соединения тяжелых металлов, для удаления которых применяют абсорбционные методы.

Следовательно, использование термических методов обработки осадков сточных вод сопровождается значительным загрязнением атмосферы бензодioxинами и бензофуранами, соединениями тяжелых металлов, оксидами азота и серы, вследствие недостаточно эффективных методов очистки отходящих газов. Кроме того, требуются системы для очистки вторично загрязненных сточных вод.

Решением данной проблемы может служить использование взрывной камеры, во время взрыва в которой достигается температура до 5000 °С и давление до 50 ГПа. В результате образования парогазовой смеси уменьшается запыленность отходящих газов, а воздействие высокой температуры и давления, значительно превышающих используемые в многоподовых печах и пиролизных установках для сжигания осадков сточных вод, улучшает эффективность сжигания осадка сточных вод и позволяет сжигать осадки с различной влажностью. Применение данного метода, а также новых методов термической обработки осадков сточных вод ограничиваются прочностью материала, из которого выполнена конструкция установки, физико-химических характеристик взрывчатого вещества и других факторов [14, 15].

В основе ионообменного метода очистки шламов от тяжелых металлов лежит противоточный процесс непрерывного выщелачивания в кислой среде при $\text{pH} = 1,5$. При этом эффективность процесса не превышает 70% и образуется большой объем кислых сточных вод [16].

В настоящее время разработаны различные химические методы обезвреживания осадков сточных вод [17, 18], одним из которых является сернокислотная обработка. Эффективность извлечения тяжелых металлов при сернокислотной обработке зависит от концентрации биомассы, значения pH и продолжительности осуществления процесса [19-24].Metalloорганические соединения разрушаются по схеме:



Образующиеся в результате сернокислотной обработки кислые сточные воды нейтрализуются раствором гидроксида натрия или аммиака [25]. Следовательно, использование данного метода для извлечения тяжелых металлов из осадка сточных вод требует использования дорогостоящих реактивов и сопровождается образованием большого количества вторичных кислых и щелочных стоков.

Рассмотренные термические и химические методы обработки осадков сточных вод сопровождаются разрушением органических веществ, входящих в их состав, образованием вторичных кислых и щелочных стоков.

В Белорусском государственном технологическом университете разработана технология кислотного извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод с использованием гидродинамической кавитации и последующим поглощением ионов тяжелых металлов природными адсорбентами. Недостатками данного метода является необходимость регенерации ионообменных материалов и необходимость в нейтрализации образующихся вторичных кислых стоков. Таким образом данный метод имеет все недостатки, присущие ионообменным и химическим методам обработки осадка сточных вод.

Существенными недостатками электрокинетического метода извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок являются высокая стоимость процесса и разрушение полезных органических веществ, входящих в состав осадка сточных вод [26-31].

Предложена технология, позволяющая уменьшить содержание растворимых форм тяжелых металлов в осадках сточных вод, путем введения в их состав аспирационной пыли цеха обжига известняка Западносибирского металлургического комбината, которая обладает высокой реакционной способ-

ностью. Однако, применение данного метода не позволяет использовать обезвреженные осадки в качестве удобрений в сельском хозяйстве, так как в результате деятельности микроорганизмов нерастворимые соединения тяжелых металлов способны переходить в почвенный раствор.

Альтернативным методом вышеуказанным является химический метод обезвреживания илов и осадков сточных вод при введении в них малорастворимых кальцийсодержащих материалов [32, 33]. В результате контакта малорастворимых кальцийсодержащих материалов с избыточным активным илом тяжелые металлы переходят из условно твердой фазы в водную фазу в виде различных соединений. При этом не используются дорогостоящие агрессивные реагенты, сохраняется полезное органическое вещество избыточного активного ила, отсутствует образование вторичных кислых и щелочных стоков. По данным [16, 32] эффективность извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила при введении малорастворимых кальциевых материалов (фосфорит или фосфогипс) в дозе 25-70 г/дм³ и механическом перемешивании в течении 6 часов составляет 60-80%. Воздушное перемешивание, создающее благоприятные условия для жизнедеятельности микроорганизмов, и введение фосфат-ионов позволяет увеличить эффективность извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила биологических очистных сооружений на 30% при дозе малорастворимых кальцийсодержащих материалов 10-25 г/дм³ и сократить время проведения процесса до 1 часа [34].

Применение данного метода позволяет доступными приемами при нормальной температуре и без использования дорогостоящих агрессивных реагентов извлекать тяжелые металлы из избыточных активных илов и осадков сточных вод до остаточных концентраций, разрешающих их дальнейшую утилизацию в сельском хозяйстве.

1.2 Анализ лигандной способности биологически активных веществ к металлам

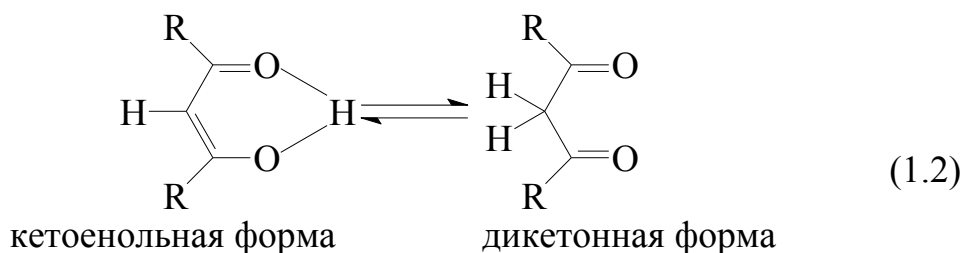
По данным [35] в состав аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок биологических очистных сооружений входят карбоксильные, карбонильные и гидроксильные соединения, фульво- и гуминовые кислоты, белковоподобные вещества и сложные эфиры.

Рассмотрим имеющиеся сведения о лигандной способности по отношению к ионам металлов низкомолекулярных органических соединений, входящих в состав осадков сточных вод [36-45].

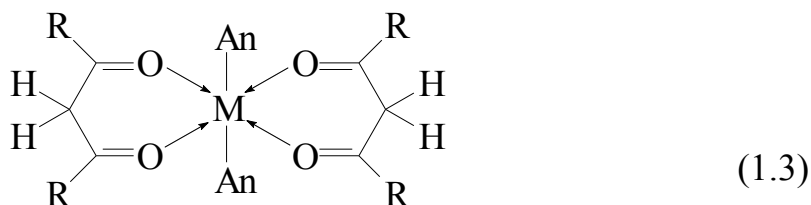
Спирты являются хорошими донорами электронной пары и легко образуют комплексные соединения с высокочargedными ионами-комплексобразователями (Cr (III), Al (III), Ti (IV), Sn (IV), Zr (IV)). В то время как тиоспирты, фенолы и тиофенолы, являющиеся более сильными кислотами, по сравнению со спиртами, координируются с ионами-комплексобразователями, образующими устойчивые труднорастворимые сульфиды (Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II)) в виде аниона.

Так как фенолы являются менее сильными донорами электронной пары чем спирты из-за сильного π -сопряжения электронной пары атома кислорода с π -системой бензольного ядра, то они образуют комплексные соединения с ионами металлов только в нейтральных и щелочных средах.

Кетоны, являющиеся не только донорами, но и слабыми акцепторами электронной пары образуют комплексные соединения со всеми катионами металлов. β -дикетоны, существующие в виде двух таутомерных форм и обладающие способностью образовывать внутрикомплексные соединения, проявляют более сильные лигандные свойства, чем кетоны:

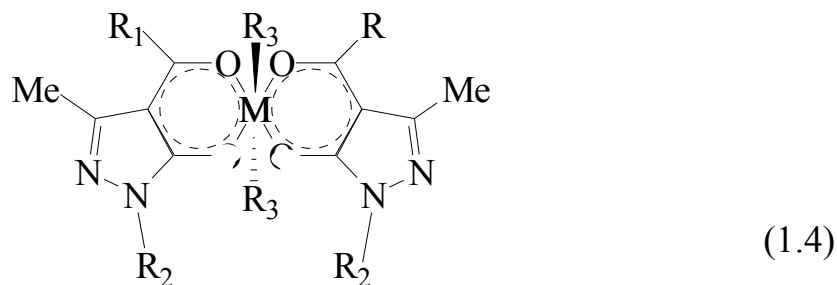


Кетенольная форма β -дикетонов характерна для моно- и полиядерных комплексных соединений с металлами, в которых β -дикетон является нейтральным лигандом, содержащим протон (LH):



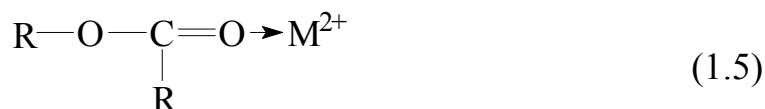
где An – однозарядный анион.

Дикетонная форма β -дикетонов характеризуется делокализацией внутримолекулярных связей при образовании моно- и полиядерных комплексных соединений с металлами, что подтверждается сопоставимыми размерами длин связей M–O в изученных комплексных соединениях данного типа:



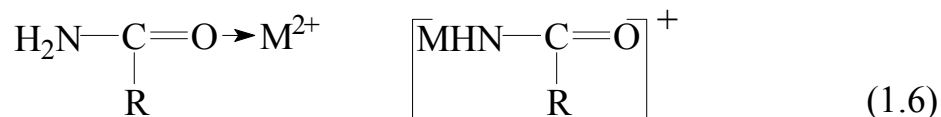
Карбоновые кислоты обладают слабой координационной способностью в кислой и нейтральной средах, однако, в щелочной среде за счет образования карбоксиланионов R-COO^- образуют более устойчивые комплексные соединения с большинством катионов 3d-металлов [32].

Производные карбоновых кислот в большинстве случаев занимают промежуточное положение по устойчивости образующихся комплексных соединений с металлами между карбоновыми кислотами и карбоксиланионами. Сложные эфиры, обладающие относительно высоким координационным числом (DN = 17), образуют комплексные соединения с металлами через карбонильный кислород:

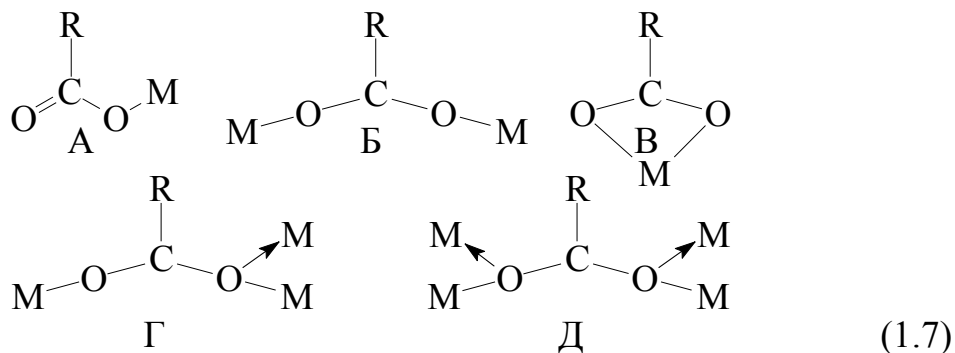


Амиды карбоновых кислот образуют наиболее прочные комплексные соединения с металлами среди производных карбоновых кислот (координационное число DN = 25), так как содержат в своем составе два координационных центра – атом N амидной группы (ион металла может замещать водород в

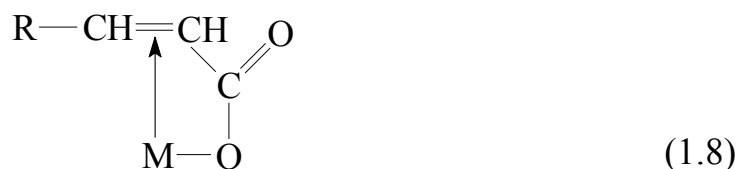
амидной группе с образованием ковалентной связи за счет $\pi\pi$ -сопряжения электронной пары атома азота с карбонильной группой, которое препятствует образованию донорно-акцепторной связи с металлом через атом азота) и атом О карбоксильной группы (атом металла может образовывать координационную связь с карбонильной группой):



Карбоксиланионы при комплексообразовании с металлами могут выступать в качестве моно-, би-, три- и тетрадентантных лигандов с различной координацией. Экспериментально установлено существование 19 способов координации металла с карбоксилатной группой, из которых наиболее распространенными способами координации являются: монодентантный (структура А), бидентантно-мостиковый (структура Б), бидентантно-циклический (структура В), тридентантный (структура Г) или тетрадентантный (структура Д) лиганд:



При образовании комплексных соединений непредельных карбоновых кислот с металлами количество способов координации существенно увеличивается за счет участия кратной связи в координации с атомом металла:



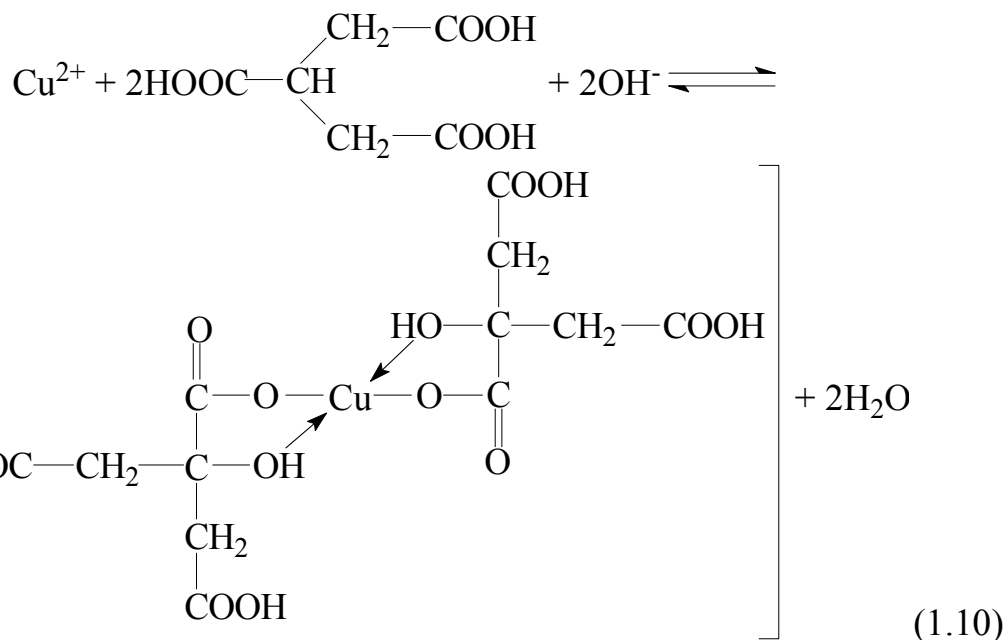
Способ координации анионов предельных и непредельных карбоновых кислот зависит от природы комплексообразователя, наличия в молекуле конкурирующих кислотных или электронейтральных лигандов, наличия внешне-сферных катионов и системы водородных связей.

Экспериментально установлено, что большинство карбоксилатов двухвалентных металлов, таких как Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), представляют собой мономеры следующего состава $M_2(O_2CR)_2L$ или $M_4(O_2CR)_2L$ (где L – H_2O , ROH и др.).

Наличие двух и более карбоксильных групп в многоосновных карбоновых кислотах существенно увеличивает координационные возможности данных соединений и способы образования координационных соединений с металлами. Установлено, что в большинстве случаев в зависимости от природы комплексообразователя образуются монозамещенные кислые соли многоосновных карбоновых кислот или трехмерные координационные полимеры.

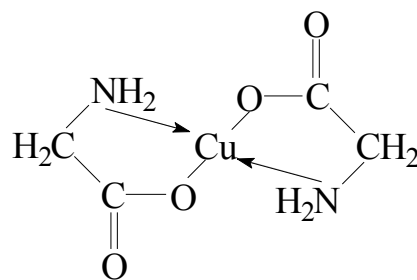
Амины за счет образования сильно ковалентной связи с ионами d-металлов $M^{z+} \leftarrow NH_2-R$ образуют устойчивые комплексные соединения. Однако, устойчивость аминных комплексных соединений с ионами d-металлов меньше аммиачных комплексных соединений за счет отталкивания углеводородного скелета аминов и возникающих в следствии этого пространственных помех. Неароматические полиамины образуют с металлами 5- и 6-членные комплексные циклы, устойчивость которых на 4-8 порядков превышает устойчивость комплексных соединений алкиламинов с металлами. Наличие π-сопряжения электронной пары атома азота с вакантной ψ_{π}^* -орбиталью бензольных колец в ароматических аминах обуславливает низкую устойчивость комплексных соединений с металлами.

Дополнительные функциональные группы, содержащиеся в окси- и аминокислотах ($-OH$ и $-COOH$, $-NH_2$ и $-COOH$ и т.д.), увеличивают их координационную способность. Необходимо отметить, что при комплексообразовании оксикислот ионизирует только фенольный гидроксил, но не спиртовой, кото-

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \text{Cu} \begin{array}{l} \text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right] + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1.9)$$


19

Вследствие того, что аминогруппа в аминокислотах является более сильным донором электронной пары, чем гидроксидная группа в оксикислотах, аминокислоты проявляет более сильную координационную способность по сравнению с оксикислотами. В большинстве случаев протеиногенные аминокислоты, входящие состав белков и белковоподобных веществ, содержат одну аминогруппу и одну карбоксильную группу. Увеличение количества аминогрупп, входящих в состав молекулы аминокислоты, способствует увеличению прочности образующихся комплексов с металлами, в то время как количество карбоксильных групп в молекуле аминокислоты практически не влияет на устойчивость образующихся комплексов. Практически отсутствующее влияние длины и строения углеводородной цепи аминокислоты указывает на идентичную структуру координационного центра MeN_2O_2 и ковалентный характер образующейся химической связи:



(1.11)

Сходство констант устойчивости комплексов металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) с глицином, аланином, валином, пролином, лейцином, саркозином, тирозином, серином, треонином, лизином, аргинином, триптофаном, аспарагином и метионином позволяет сделать вывод, что данные аминокислоты являются бидентантными лигандами и координируются с комплексообразователем через amino- и карбоксильную группы [46-48]. Более низкие константы устойчивости комплексных соединений металлов (Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+}) с метионином (4,4; 3,2 и 9,1) и аргинином (4,2; 3,2 и 8,7) по сравнению с глицином (5,0; 3,8 и 10,0) по-видимому связаны с более низкой основностью аминогруппы в молекулах метионина и аргинина (pK_a группы $-NH_2$ для метионина, аргинина и глицина соответственно равны 9,13; 9,21 и 9,76) [49].

Установлено, что с мягкими ионами металлов, такими как Pb (II) и Hg (II) координация метионина осуществляется через атом серы. Металлы, склонные к образованию хелатных соединений, координируются метионином через атомы серы и азота, а в координации жестких атомов металлов участвует только карбоксильная группа метионина.

На основе корреляционного анализа констант устойчивости комплексных соединений аминокислот с ионами Fe (II) и Fe (III) и значениями pK_a аминогрупп Перрин установил следующую зависимость между ними: $\lg K_y = \alpha * pK_a + b$ (где $\alpha = 0,4$ для ионов Fe (II) и $\alpha = 1,8$ для ионов Fe (III)). Отклонение от линейности данной зависимости для комплексов аспарагиновой кислоты ($pK_a = 9,56$) с ионами Fe (II) ($\lg K_y = 4,3$), Fe (III) ($\lg K_y = 11,4$), Zn (II) ($\lg K_y = 5,8$), Cu (II) ($\lg K_y = 8,6$), Ni (II) ($\lg K_y = 6,7$) и Co (II) ($\lg K_y = 5,9$) позволяет говорить о тридентантности данного лиганда по отношению к данным ионам металлов, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа данных комплексных соединений в твердом состоянии [50].

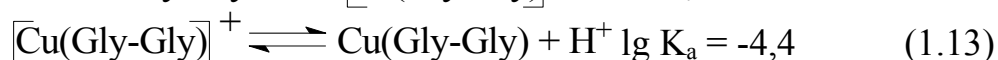
Глутаминовая кислота, по данным рентгеноструктурных исследований ведет себя как бидентантный лиганд с большинством металлов и координируется с ними через одну аминогруппу и одну карбоксильную группу, при этом в твердом состоянии вторая карбоксильная группа связывается с другим ионом металла, а в растворе остается несвязанной. Полученные данные о бидентантных свойствах глутаминовой кислоты с большинством металлов подтверждаются значениями констант устойчивости комплексных соединений глутаминовой кислоты с ионами Zn (II) ($\lg K_y = 5,4$) и Fe (II) ($\lg K_y = 3,5$), в то время как значение константы устойчивости комплексного соединения глутаминовой кислоты с ионами Fe (III) ($\lg K_y = 12,1$) позволяет сделать вывод о тридентантности данного лиганда по отношению к ионам Fe (III).

Значения констант устойчивости комплексных соединений гистидина (для Zn^{2+} $\lg K_y = 6,6$; для Fe^{2+} $\lg K_y = 5,9$; для Fe^{3+} $\lg K_y = 4,7$) и цистеина (для Zn^{2+} $\lg K_y = 9,9$; для Fe^{2+} $\lg K_y = 6,2$) позволяют сделать вывод, о другом способе координации данных лигандов с металлами. координируются иначе, чем

другие аминокислоты. Близкие значения констант устойчивости комплексных соединений металлов с цистеином (для Zn^{2+} $\lg K_y = 9,9$) и анионом меркаптоэтиламина (для Zn^{2+} $\lg K_y = 9,9$) позволяют сделать вывод о том, что цистеин координируется с металлами аналогично аниону меркаптоэтиламина через amino- и сульфгидрильную группы, в то время как карбоксильная группа не участвует в образовании комплексных соединений. Пенициламин, имеющий аналогичное цистеину строение и близкие значения констант устойчивости образующихся комплексных соединений с металлами, координируется также через amino- и сульфгидрильную группы.

Уменьшение количества сильных электродонорных групп ($-NH_2$ и $-COO^-$) и увеличение количества слабых электродонорных групп ($-CO-NH-$) при переходе от аминокислот к пептидам приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений металлов с пептидами по сравнению с индивидуальными аминокислотами. Слабые электронодонорные свойства карбамидных мостиков обусловлены π -сопряжением электронной пары с $\psi C=O^*$.

Простейшие пептиды образуют комплексные соединения с большинством ионов переходных металлов. Установлено, что в кислой среде ($pH < 4$) моноанион глицил-глицина образует с ионами $Cu(II)$ комплексное соединение в стехиометрическом соотношении 1:1, которое может подвергаться диссоциации:



В ряду металлов $Co(II) - Ni(II) - Cu(II) - Pd(II)$ способность к отщеплению пептидного протона увеличивается.

Аналогично, еще большее уменьшение количества сильных электродонорных групп ($-NH_2$ и $-COO^-$) и увеличение количества слабых электродонорных групп ($-CO-NH-$) при переходе от пептидов к белкам приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений металлов с белками по сравнению с пептидами.

В зависимости от координационной способности металлов с белками они подразделяются на следующие классы [51]:

1. металлы, образующие устойчивые комплексные соединения с различными функциональными группами белков;
2. металлы, образующие менее устойчивые комплексные соединения с заряженными функциональными группами белков;
3. металлы, не образующие устойчивых комплексных соединений с функциональными группами белков.

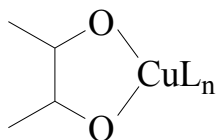
К металлам, образующим устойчивые соединения с различными функциональными группами белков относятся ионы тяжелых металлов таких как Hg (II), Ag (I), Cu (II), Zn (II).

Установлено, что в щелочной среде каждый атом меди связывается четырьмя пептидными атомами азота сывороточного альбумина с образованием связи Cu:N. При взаимодействии цинка с сывороточным альбумином количество доступных центров в области pH от 6,0 до 7,5 соответствует количеству аминокислотных остатков гистидина в молекуле белка. Близкие значения констант устойчивости комплексных соединений цинка с сывороточным альбумином и имидазолом позволяет говорить об участии имидазольных боковых цепей сывороточного альбумина в координации ионов цинка [52, 53].

Проведенные исследования возможности образования комплексных соединений ионов щелочных металлов с белками, указывают на отсутствие связывания данных ионов функциональными группами белков.

Углеводы не образуют устойчивых комплексных соединений с ионами d-металлов в кислой и нейтральной средах. В щелочной среде углеводы образуют малоустойчивые комплексные соединения с некоторыми d-металлами сложного состава. Полисахариды за счет физических и слабых координационных сил сорбируют многие ионы металлов.

Растворение свежеприготовленного гидроксида меди в водных, аммиачных или щелочных растворах полигидроксильных соединений, в том числе углеводов, было интерпретировано как образование пятичленных диолатных комплексов:



где $L - \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$. (1.14)

Константы устойчивости этих комплексов при $L - \text{NH}_3$ имеют порядок 10^2 - 10^4 л/моль. При этом всегда образуются комплексы состава 1:1.

Установлено образование комплекса состава $[\text{Cu}(\text{LH}_2)]$ с маннитом при большом избытке лиганда и комплекса Cu_2L при эквимольном соотношении реагентов. ЯМР исследование с использованием шифт-реагента, подтвердило, что Cu (II) координируется преимущественно с вицинальными диольными группировками лиганда. В нейтральной и кислой средах полиолы не координируют Cu (II) . Для этого необходимо депротонирование хотя бы одной из гидроксильных групп.

Значительное внимание было уделено изучению комплексообразования Cu (II) с полисахаридами. Установлено, что ионы Cu (II) образуют хелатные комплексные соединения типа 1.14, в которых координации ионов Cu (II) осуществляется по гидроксильным группам, находящимся у атомов C_2 и C_3 β -D-глюкопиранозы. Аналогично происходит образование комплексных соединений ионов Cu (II) с декстранами в щелочной среде, которое может сопровождаться разворачиванием спиральных цепей молекул декстрана.

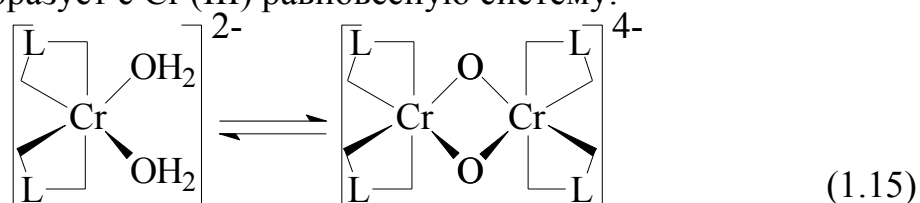
При изучении комплексообразования Cu (II) с анионными полисахаридами установлено, что сам D-галактуронат сильнее связывает Cu(II) , чем его полимер – полигалактуронат. В ряду пектинат – альгинат – полиманнуронат комплексообразующие свойства лигандов по отношению к ионам Cu (II) уменьшаются. При этом процесс связывания является кооперативным. Лигандный узел в медных комплексах пектиновых кислот имеет октаэдрическую

конфигурацию, когда в плоскости симметрии катион Cu (II) координирован четырьмя атомами кислорода.

Zn (II) и Cd (II) образуют с β -D-фруктопиранозой и L-арабинопиранозой комплексы типа $[MLX_2 \cdot 4H_2O]$, где X – Cl, Br. При этом в комплексе фруктозы в координации участвуют две молекулы лиганда: одна координирует центральный ион по атомам O₂ и O₃, а вторая – по атомам O₄ и O₅. В случае L-арабинопиранозы в координации также участвуют разные сайты двух лигандов: атомы O₃ и O₄ одной молекулы и атомы O₁ и O₅ другой. В комплексах Zn (II) и Cd (II) с обоими лигандами ион металла имеет координационное число 6 и дополнительно координирует две молекулы воды.

Установлено, что связывание ионов Cd (II) и Zn (II) с пектином происходит по карбоксильным группам, хотя не исключена координация α -типа. Аналогичная ситуация наблюдается в случае олигосахаридных фрагментов пектиновых кислот.

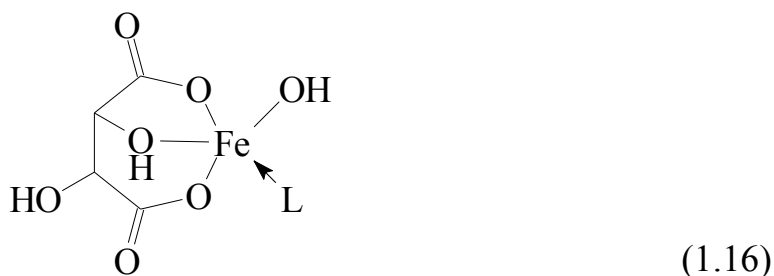
Катионы Cr (III) в водных растворах устойчивых комплексов с сахарами не образуют. D-глюконовая кислота (и, возможно, все альдаровые кислоты) в водном растворе образует с Cr (III) равновесную систему:



Хорошо изучены комплексы марганца в различных степенях окисления. Ациклические полигидроксильные лиганды в водных растворах стабилизируют обычно неустойчивые комплексы марганца низких степеней окисления. Стабилизация тем сильнее, чем больше гидроксильных групп в лиганде, поскольку катионы Mn сильнее координируются с гидроксильной группой, чем с карбоксильной, в соответствии с принципом ЖМКО. Углеводы в пиранозной форме слабо координируют ионы Mn (II), но образуют устойчивые комплексы с Mn (III) и Mn (IV). D-глюконовая кислота в водных растворах образует комплексы $[Mn^{II}(LH_2)_2]^{2-}$, $[Mn^{III}(LH_2)_2OH]^{2-}$, $[Mn^{IV}(LH_2)_3OH]^{3-}$. Комплекс D-глюконовой кислоты состава $[Mn^{IV}(LH_2)_3OH]^{3-}$ является первым примером

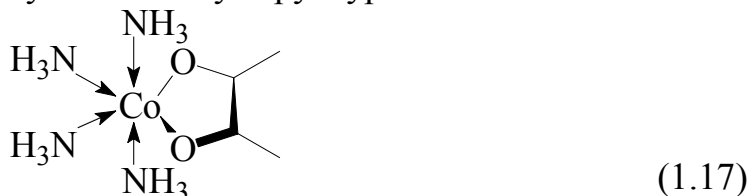
устойчивого углеводного производного Mn (IV). Отмечено также связывание Mn (II) декстранами и полигалактуронатом.

Сахара и другие полигидроксильные соединения образуют устойчивые комплексы с Fe (III). Наилучшими комплексообразователями являются D-люкопираноза и D-фруктопираноза. Комплексообразование Fe (III) с винной кислотой в щелочной среде приводит к комплексу $[\text{Fe}(\text{LH}_3)_3]^{-6}$ с координацией по обеим карбоксильным группам и одной из гидроксильных. По-видимому, образуется комплекс типа:



С D-глюконовой кислотой катион Fe (III) образует хелаты с би- и тридентантной координацией только по гидроксильным группам. Структуры аналогичного типа были предложены позднее для комплексов Fe (III) с тригидроксиглутаровой кислотой. Однако в этом случае в координацию могут включаться одна или две карбоксильные группы. Устойчивость таких комплексов весьма значительна ($K_s = 10^4\text{-}10^5$ л/моль).

Катионы Co (II) и Ni (II) образуют с маннитом координационные соединения состава 1:1. Аминок комплексы кобальта (III) взаимодействуют с D-рибозой и L-арабинозой, образуя хелаты $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}_2]^{3+}$, хироптические свойства которых свидетельствуют в пользу структуры типа:

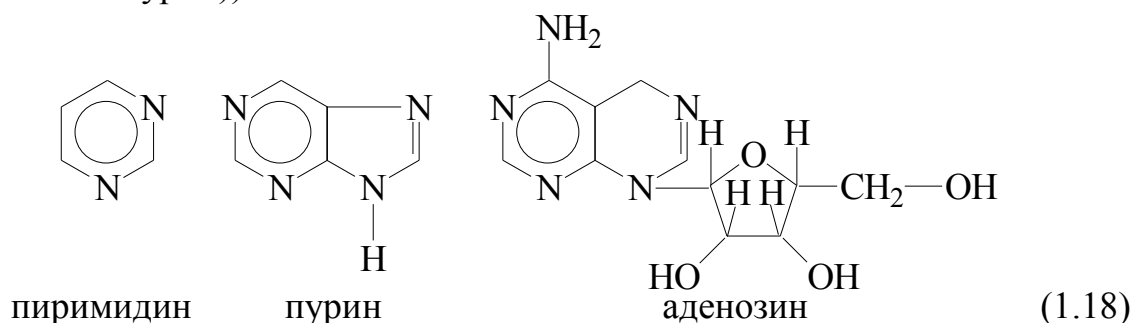


В ряду углеводных карбоновых кислот наиболее изучено комплексообразование Co (II) и Ni (II) с D-глюконовой кислотой. Установлено, что в кислой среде образуются неустойчивые комплексы $[\text{M}(\text{LH}_1)]^+$. Полиядерные комплексы $[\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{LH}_1)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{LH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зафиксированы в интервале pH 7,5-9,5. С тетрааминокобальтом D-глюконовая и D-глюкуроновая

кислоты образуют комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n\text{L}]^{2+}$ ($n = 4, 5$), в которых лиганды ведут себя как монодентантные.

Одним из наиболее важных классов полимерных биоорганических соединений являются нуклеиновые кислоты, мономерами которых являются нуклеотиды, состоящие из пиримидиновых и пуриновых оснований, углеводов и остатков фосфорной кислоты. Нуклеотиды проявляют кислотные свойства ($\text{pK}_a \approx 6$), поэтому образуют соли с ионами щелочных металлов и комплексные соли с ионами щелочноземельных элементов, а также ионами р- и d-элементов [54].

Координационная способность нуклеиновых кислот обусловлена координационными свойствами входящих в их состав пиримидиновых (урацил (2, 4-диоксипиримидин), цитозин (2-окси-4-аминопиримидин), тимин (2, 4-диокси-5-метилпиримидин)) и пуриновых (аденин (6-аминопурин) и гуанин (2-амино-6-оксопурин)) оснований:



Легко растворимые в воде пиримидиновые основания (урацил, цитозин и тимин) образуют комплексные соединения с ионами Cu (II) стехиометрического состава CuL^{2+} с низкими значениями констант устойчивости ($\lg K_y = 5,6, 3,1$ и $5,8$ соответственно), которые позволяют предположить, что координация ионов Cu (II) пиримидиновыми основаниями осуществляется только через третичный атом азота гетероцикла.

Введение аминогруппы в пиримидиновое ядро пурина способствует увеличению электронодонорных свойств атома азота имидазольного ядра, что способствует увеличению устойчивости комплексных соединений аденина с ионами Cu (II) ($\lg K_y = 8,53$).

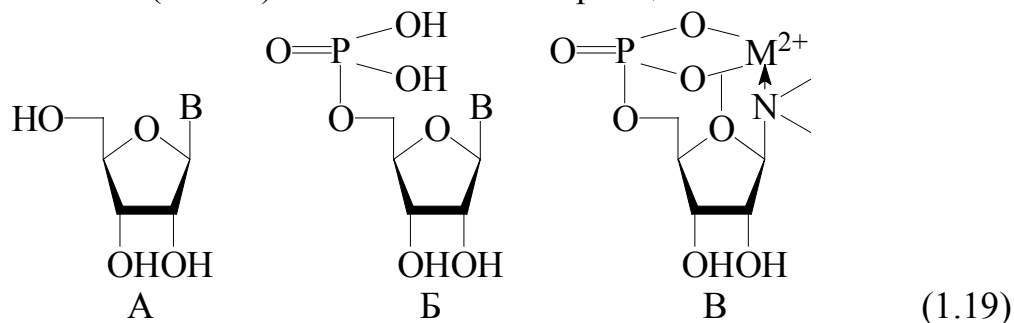
Одним из наиболее важных нуклеозидов является аденозин, а важнейшим нуклеотидом является аденозинтрифосфат, в фосфатной части молекулы которого имеется четыре атома водорода способных к ионизации. В водном растворе аденозин образует комплексное соединение с ионами Cu (II) стехиометрического состава CuL^{2+} с низким значением константы устойчивости ($\lg K_y = 0,84$), которое позволяет предположить, что наличие углеводного остатка создает стерические помехи процессу комплексообразования блокируя координационные центры имидазольного остатка аденозина.

Четырехзарядный анион аденозинтрифосфата и монопротонированная форма аденозинтрифосфата в водных растворах образуют комплексные соединения с ионами металлов, константы устойчивости которых увеличиваются в ряду Ирвинга-Уильямса: $\text{Ba (II)} < \text{Sr (II)} < \text{Mg (II)} < \text{Co (II)} < \text{Mn (II)} < \text{Zn (II)} < \text{Ni (II)} < \text{Cu (II)}$. В результате сравнения значений констант устойчивости аналогичных комплексных соединений нуклеотидов установлено, что большинство ионов металлов, за исключением ионов Cu (II) , координируются с трифосфатной частью аденозинтрифосфата и значения констант устойчивости образующихся комплексов практически не зависят от природы пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав молекул нуклеотидов. При увеличении количества фосфатных групп в молекуле аденозина значение констант устойчивости комплексных соединений с металлами возрастает, например, значения констант устойчивости комплексных соединений ионов Cu (II) с аденозинмонофосфатом, аденозиндифосфатом и аденозинтрифосфатом соответственно равны $\lg K_y = 3,2$, $\lg K_y = 5,9$, $\lg K_y = 6,1$.

Несмотря на то, что значения констант устойчивости увеличивается в ряду Ирвинга-Уильямса изменения в значениях $\lg K_y$ несущественны (для комплексов с аденозинтрифосфатом они равны: Mg (II) 4,2; Co (II) 4,7; Mn (II) 4,8; Zn (II) 4,8; Ni (II) 5,0; Cu (II) 6,1), что можно объяснить образованием гидратированной ионной пары, устойчивость которой зависит только от заряда на ионе металла. Более высокое значение константы устойчивости комплексного соединения аденозинтрифосфата с ионами Cu (II) можно объяснить тем, что

координация ионов Cu (II) осуществляется к адениновому кольцу и к фосфатной цепи.

В металлокомплексах рибонуклеозидов (1.19.А) ионы металлов, как правило, координируются по эндоциклическим атомам азота основания В пиридинового типа. В случае рибонуклеотидов (1.19.Б) может осуществляться дополнительная координация и по фосфатной группе с образованием циклических комплексов типа (1.19.В) в соответствии с принципом ЖМКО.



Гумусовые кислоты не содержат какой-либо повторяющейся субъединицы. По своей химической природе они представляют собой рандомизованные полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, в структуру которых входят азотсодержащие и углеводные фрагменты. В силу специфики строения, обусловленной наличием гидрофобного ароматического каркаса и богатой функциональными группами углеводно-пептидной периферии, гумусовые кислоты проявляют макролигандные свойства.

Ионы металлов также образуют связи с донорными атомами лигандов, относящимися к белковым веществам, связанными с фракциями гуминовых кислот.

Для ионов тяжелых металлов экспериментальным путем доказано существование разнوليгандных комплексов типа RMX (R – органический радикал, X – остаток неорганической или органической кислот). Обнаружено, что разнوليгандные комплексы доминируют в нейтральной и слабокислой среде, причем, устойчивость их на несколько порядков выше, чем однороднолигандных комплексов металлов.

1.3 Анализ существующих методов определения констант устойчивости комплексов металлов с лигандами

Существуют различные методы определения констант устойчивости комплексов: метод потенциометрического титрования, метод обменных реакций, экстракционный, рефрактометрический, полярографический, спектроскопический и кондуктометрический [55, 56].

По методу потенциометрического титрования вещество титруется щелочью дважды: вначале в отсутствие, а затем в присутствии металла. Так как при титровании вещества в присутствии металла, катион металла заменяет катион водорода, то кривая титрования будет лежать ниже кривой титрования, полученной в отсутствие металла. Это различие в положении кривых потенциометрического титрования позволяет с помощью ряда расчетов определять константы устойчивости.

Сущность метода обменных реакций состоит в том, что в растворе присутствует один металл и два лиганда и наоборот. Если же один из компонентов – радиоизотоп, измерения легко проводятся даже в очень разбавленных растворах.

Исследование комплексообразования методом экстракции заключается в том, что водный раствор, содержащий ионы металла, в присутствии комплексообразующего вещества экстрагируется органическим растворителем, не смешивающимся с водой; далее исследуют распределение металла между обеими фазами как функцию концентрации вещества или распределение вещества как функцию концентрации металла. Из этих данных можно получить представление о комплексах, образующихся в водной фазе, а также определить их константы образования. Определение общей концентрации ионов металла в обеих фазах может быть проведено во многих случаях с помощью радиоактивных изотопов. При исследованиях экстракционным методом работают всегда с раствором, содержащим постоянную ионную силу, для создания

которой в растворы вводится какой-либо инертный электролит. Тем самым создается возможность применения в расчетах концентраций веществ вместо их активностей.

Рефрактометрический метод основан на измерении показателей преломления растворов, содержащих переменные количества комплексообразующих компонентов. Измерения могут производиться различными методами. Часто применяется рефрактометр Аббе, позволяющий определять показатели преломления с точностью до пятого знака. Исследования проводятся при постоянной температуре и в монохроматическом свете. Концентрацию поддерживают порядка 10^{-3} М.

Полярографический метод основан на определении зависимости силы тока от потенциала при электролизе раствора исследуемого вещества в определенных условиях. При полярографическом исследовании комплексов металлов в растворе следует различать четыре случая:

1. Равновесие устанавливается быстро по сравнению со временем жизни капли; электродный процесс происходит обратимо. На полярографической кривой образуется лишь одна ступень восстановления комплекса с потенциалом более отрицательным, чем потенциал восстановления акваиона. При наличии избытка лигандов сравнение нормального потенциала с полученным смещенным потенциалом полуволны позволяет вычислить константу комплексообразования, а по величине смещения потенциала – число лигандов.
2. Равновесие устанавливается быстро, однако электродный процесс происходит необратимо. При избытке лиганда на полярограмме образуется только одна ступень. Она может находиться положительнее или отрицательнее ступени акваиона. При таких условиях могут быть сделаны только качественные выводы о процессе комплексообразования.
3. Равновесие устанавливается медленно. На полярограммах при подходящей концентрации лиганда наблюдаются две ступени, из которых одна отвечает восстановлению комплекса, а другая – восстановлению

акваиона. Высота волн пропорциональна концентрациям отдельных компонентов в растворе. Зависимость отношения высот этих волн от концентрации лиганда дает возможность найти константу комплексообразования, а крутизна кривой диссоциации – число лигандов.

4. Время установления равновесия сравнимо со временем жизни капли. При подходящих концентрациях лиганда на полярограмме получаются две ступени. Одна из них отвечает восстановлению комплексного иона, другая – акваиона. Суммарная высота волн хотя и отвечает аналитической концентрации металла, однако высота волны комплекса не соответствует равновесной концентрации комплекса в растворе. Высота этой волны ограничивается скоростью комплексообразования, определяемой константой скорости. Если константа равновесия может быть определена каким-либо другим независимым методом, тогда можно рассчитать константу скорости. Если распад определяет скорость процесса, то волна, отвечающая акваиону металла, имеет кинетическую природу.

Кондуктометрическое исследование комплексообразования производится путем измерения электропроводности растворов. При кондуктометрическом титровании раствор помещают в измерительную ячейку с подходящими электродами (электроды из платинированной платиновой жести) и изучают изменение сопротивления или электропроводности как функцию количества добавленного раствора.

Метод спектроскопического исследования равновесий в процессах комплексообразования основан на светопоглощении растворов комплексных соединений при длинах волн, отвечающих максимуму поглощения комплексного иона. Измерения светопоглощения растворов комплексных соединений наиболее эффективно проводить в той области спектра, в которой поглощает только комплексное соединение, а компоненты, образующие комплекс в несвязанном состоянии не обладают светопоглощением при выбранной длине волны. В данных условиях можно считать, что светопоглощение раствора происходит исключительно за счет образующегося комплексного соединения.

В настоящее время для изучения равновесий в растворах комплексных соединений все более широкое распространение получают современные физические методы исследований, такие как ядерный магнитный резонанс и электронный парамагнитный резонанс [57, 58].

Использование метода электронного парамагнитного резонанса ограничивается изучением равновесий в растворах парамагнитных комплексных ионов металлов и свободных радикалов, тогда как метод ядерного магнитного резонанса является наиболее универсальным и позволяет решать практически любые задачи при изучении равновесий в процессах комплексообразования. Достоинством метода ядерного магнитного резонанса является то, что помимо значений констант устойчивости образующихся комплексных соединений можно получить информации об их структуре и способах координации.

Экспериментально измеряемые параметры (химические сдвиги, времена релаксации и т.д.) в спектрах ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса зависят от химического окружения ЯМР- или ЭПР-активных ядер, а также от скоростей реакций обмена таких ядер. При медленной скорости обмена в ЯМР- или ЭПР-активных ядрах на спектрах наблюдаются резонансные сигналы, отвечающие химическому окружению соответствующих ядер. В случае быстрого обмена в ЯМР- или ЭПР-активных ядрах на спектрах наблюдается усредненный сигнал. Регистрация спектров в предельных случаях медленного и быстрого обмена в ЯМР- или ЭПР-активных ядрах комплексных соединений позволяет рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов, а в промежуточной ситуации – равновесные константы и константы реакционного обмена.

Условие медленного обмена обычно справедливо лишь для растворов комплексов со стабильными ионами металлов. В таком случае различные комплексы часто имеют в спектре ЯМР хорошо отделенные друг от друга сигналы. Отношение интегральных интенсивностей пиков равны отношению концентраций, так что константы равновесия находят простым расчетом даже

в случаях сложных равновесных систем. Указанная возможность чаще всего используется в определении констант равновесия реакций следующих типов:



В качестве примера на рисунке 1.1 представлен спектр ЯМР ^{27}Al для системы $\text{AlCl}_4-\text{AlBr}_4$:

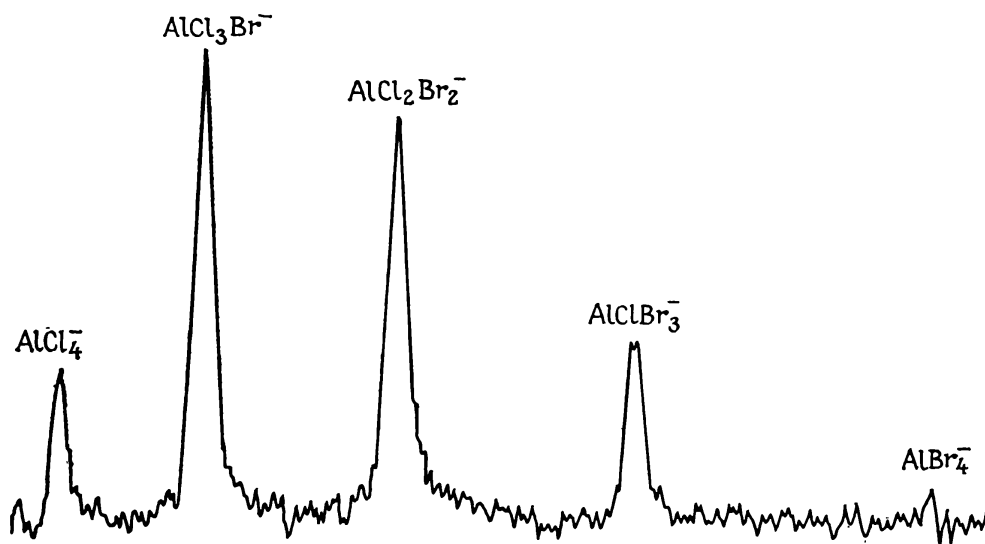


Рисунок 1.1 – Спектр ЯМР ^{27}Al образца усредненного состава $\text{AlBr}_{1,55}\text{Cl}_{2,45}$, растворенного в ацетонитриле (23,45 МГц)

Число комплексов, образующихся в равновесной системе, и даже отношения их концентраций видны непосредственно в спектре. Поэтому для расчета констант равновесия нет необходимости решать параметрические уравнения, получаемые из различных функциональных зависимостей; эти константы вычисляются сразу по формуле даже в случае параллельных равновесных реакций.

В интервале температур, близких к комнатной, условие медленного обмена в методе ЯМР выполняется для сравнительно немногих равновесных систем. В ЭПР-спектроскопии, где резонансные частоты и разности частот больше на несколько порядков, полосы различных парамагнитных центров делимы даже для растворов стереохимически нежестких ионов металлов. Однако степень деления, аналогичная имеющейся в ЯМР, здесь встречается сравнительно редко. При соблюдении условий медленного обмена вслед-

ствие более значительного наложения полос ЭПР обработка экспериментальных данных в этом методе значительно сложнее, чем вычисление интегральных интенсивностей в методе ЯМР, где пики разделяются значительно лучше.

При наличии процессов быстрого обмена в спектре ЯМР существует единственный сигнал как результат усреднения с весами, пропорциональными парциальным мольным долям тех типов химического окружения, в котором находятся резонирующие ядра. Такое усреднение очень сильно сказывается на химических сдвигах и обратных временах релаксации.

При определении рК чаще всего измеряют химические сдвиги не подверженных динамике протонов лиганда или атомов ^{13}C как функцию рН. Однако экспериментальная зависимость химических сдвигов от рН может также использоваться при определении констант металлокомплексов. Для процесса однопротонного переноса кривые зависимости химического сдвига от рН имеют такой же характер, что и кривые поглощения – рН для аналогичного процесса; принципы их обработки также одинаковы. Измерения химического сдвига разнотипных протонов (или других активных в ЯМР ядер лиганда) в данном случае соответствуют фотометрическим измерениям при различных длинах волн. Изменения, вызываемые протонированием в химических сдвигах ЯМР-активных ядер, зависят от расстояния до протонированной донорной группы. При наличии нескольких протонируемых групп в лиганде данное обстоятельство позволяет определить микроскопические константы протонирования.

Измерения химических сдвигов можно применять не только для исследования процессов протонирования или комплексов с протонируемыми лигандами, но и аналогично спектроскопии в видимой и УФ-областях в тех случаях, когда равновесные концентрации реагентов неизвестны; в таких случаях применимы методы фотометрического исследования двухкомпонентных систем.

Другими важными интегральными характеристиками экспериментального исследования помимо химического сдвига являются обратное время релаксации и ширина линий в спектре ЯМР или ЭПР, пропорциональная этому

времени. В случае спектров ЯМР измерения ширины линий применимы к исследованию равновесий, если последние представляют собой быстрые процессы обмена с участием парамагнитных частиц. В этом случае результат измерения может оказаться аддитивной функцией от концентрации парамагнитных соединений, и, следовательно, константа равновесия может быть рассчитана из данных по ширинам пиков, измеряемым как функция от соотношения концентраций.

Условие медленного или быстрого обмена соблюдается лишь для узкого класса равновесных систем и лишь в ограниченных интервалах концентраций. В большинстве равновесных реакций, исследованных методом ЯМР, обменные процессы протекают с умеренной скоростью. В таком случае обработка экспериментальных данных, т.е. определение равновесных кинетических констант, может проводиться двумя принципиально различными методами:

1. из данных ЯМР вычисляются только кинетические параметры, тогда как константы равновесия определяются независимым методом; этот метод можно рекомендовать для всех случаев, в которых возможно независимое определение равновесных констант.
2. равновесные и кинетические характеристики определяются одновременно.

1.4 Анализ существующих методов определения стехиометрического состава комплексов металлов с лигандами

Существуют различные методы определения стехиометрического состава комплексов металлов с лигандами: метод свободной диффузии и диализа, метод исследования комплексообразования с помощью измерения растворимости, экстракционный, полярографический, рефрактометрический, спектроскопический, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса, колебательной спектроскопии [55-60].

Методы свободной диффузии и диализа вообще не являются способами исследования комплексообразования в растворе. Они применяются скорее для

определения молекулярных или ионных масс. Вместе с тем из полученных таким путем данных о массе частиц можно, сделать качественные выводы о типах комплексных соединений, присутствующих в растворе.

Применимость диффузионного метода весьма ограничена по следующим причинам:

1. все определения ионных масс являются относительными, так как они основаны на сравнении скоростей диффузии исследуемых частиц и ионов с известными массами. При этом всегда приходится делать определенные предположения относительно степени гидратации и тем самым относительно фактической массы диффундирующего иона сравнения. Поэтому выводы о комплексообразовании в растворе, т. е. о составе комплексного иона A_mB_n , оказываются очень ненадежными;
2. в растворе может находиться любое соединение A_mB_n , масса частиц которого, вычисленный теоретически, меньше найденного экспериментально, так как принципиально вполне возможно, что комплекс содержит молекулы растворителя, связанные координативно или образующие сольватную оболочку.

Метод диализа связан с более благоприятными экспериментальными условиями работы, чем метод диффузии. Преимущество его прежде всего состоит в меньшей продолжительности опытов по сравнению с диффузионным методом, что позволяет исследовать также и легко разлагающиеся вещества.

Раствор исследуемого вещества, так называемый «внутренний раствор», с помощью мембраны отделяется при этом методе от чистого растворителя, или «внешнего раствора». Происходит диффузия растворенных частиц сквозь мембрану в чистый растворитель. Путем постоянного перемешивания внутреннего и внешнего растворов стремятся, чтобы падение концентрации существовало только внутри мембраны. Объемы внутреннего и внешнего растворов относятся друг к другу примерно, как 1:100, так что изменениями концентрации, происходящими во внешнем растворе в продолжение опыта, практически можно пренебречь.

В отношении применимости метода диализа для исследования состава комплексов в растворе справедливо все сказанное при обсуждении диффузионного метода. Однако к этому добавляется еще неуверенность, связанная со свойствами применяемой мембраны.

Выводы из результатов измерений диффузии и диализа, касающиеся комплексных ионов в растворах, можно делать только тогда, когда эти методы сочетаются с другими методами исследования. Из данных изучения диффузии и диализа можно делать лишь качественные выводы о типах комплексных ионов, присутствующих в растворе. Данных о константах образования комплексов такие измерения не дают.

Метод исследования комплексообразования с помощью измерения растворимости. В насыщенном растворе существует равновесие между твердой фазой и растворенным веществом. Если твердой фазой является труднорастворимое соединение A_mB_n , которое находится в равновесии с насыщенным раствором компонентов (ионы) А и В, то произведение растворимости определяется уравнением:

$$K_S^\circ = a_A^m * a_B^n \quad (1.21)$$

Для определенной температуры K_S° – величина постоянная. Приближенно активности можно заменить концентрациями, тогда

$$K_S^\circ = [A]^m * [B]^n \quad (1.22)$$

Если в растворе A_mB_n растворить вещество С, которое реагирует с А или В с образованием комплексов, то произведение $[A]^m * [B]^n$ изменится. Следствием этого явится растворение твердого вещества до тех пор, пока произведение $[A]^m * [B]^n$ снова не достигнет величины K_S° . Однако концентрации [А] и [В] будут иметь теперь другие значения. Если, например, А образует с С комплекс A_pC_q , то после добавления вещества С концентрация [А] становится меньше, а концентрация [В] больше. Общая концентрация А в растворе, которая складывается из концентрации свободного и связанного в комплекс А, при этом возрастает так же, как концентрация вещества [В]; [А] и [В] или общая концентрация вещества А, или, наконец, растворимость A_mB_n таким образом

являются функциями комплексообразования. Отсюда на основании измерений растворимости можно судить о комплексообразовании в растворе. Путем определения концентраций отдельных компонентов в растворе можно определить состав комплекса, т. е. значения p и q , и затем вычислить соответствующую константу устойчивости или нестойкости.

Исследование комплексообразования методом распределения проводится следующим образом. Водный раствор, содержащий ионы металла, в присутствии комплексообразующего вещества экстрагируется органическим растворителем, не смешивающимся с водой. Затем исследуют распределение металла между обеими фазами как функцию концентрации вещества или распределение вещества как функцию концентрации металла. Из этих данных можно получить представление о комплексах, образующихся в водной фазе, а также определить их константы устойчивости. Определение общей концентрации ионов металла в обеих фазах может быть проведено во многих случаях с помощью радиоактивных изотопов. При исследованиях экстракционным методом работают всегда с раствором, содержащим постоянную ионную силу, для создания которой в растворы вводится какой-либо фоновый электролит. Тем самым создается возможность применения в расчетах концентраций веществ вместо их активностей.

Полярографический метод основан на определении зависимости силы тока от потенциала при электролизе раствора исследуемого вещества в определенных условиях, в специальном электролизере, называемом полярограф. С помощью этого прибора вычерчивается кривая сила тока – напряжение для исследуемого раствора электролита. При полярографическом исследовании комплексов металлов в растворе следует различать четыре случая:

Рефрактометрический метод основан на измерении показателей преломления растворов, содержащих переменные количества комплексообразующих компонентов. Определение стехиометрического состава комплексного соединения проводится путем использования принципа непрерывных изменений.

Измеряются показатели преломления растворов компонентов и ряда приготовленных из них смешанных растворов с постоянной общей молярностью. Если предположить, что для этих смешанных растворов справедливо правило аддитивности, то можно найденные отклонения между измеренным значением показателя преломления ($n_{\text{эксп}}$) и вычисленным по правилу аддитивности отнести за счет образования комплексов. Стехиометрический состав комплекса может быть тогда определен графически с помощью построения графика зависимости $\Delta n = n_{\text{теор}} - n_{\text{эксп}}$ от состава смешанного раствора. Вместо величины n могут применяться также удельные рефракции

$$R = \frac{1}{\rho} * \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \quad (1.23)$$

Тогда на график наносится разность удельных рефракций $\Delta R = \Delta R_{\text{теор}} - \Delta R_{\text{эксп}}$ по отношению к составу раствора.

Главной проблемой при всех рефрактометрических исследованиях является определение $R_{\text{теор}}$ или $n_{\text{теор}}$, т. е. удельной рефракции или показателя преломления смешанного раствора, $R_{\text{теор}}$ или $n_{\text{теор}}$ рассчитывают из соответствующих значений для исходных растворов, предполагая, что между компонентами исследуемого раствора не происходит химического взаимодействия.

Одним из ведущих методов определения стехиометрического состава парамагнитных комплексных ионов является электронный парамагнитный резонанс [61]. Анализ положения, ширины, интенсивности и числа линий основной и дополнительной сверхтонкой структуры на спектре парамагнитных комплексных ионов позволяет определить стехиометрический состав и строение координационной сферы иона металла, а также сделать заключение о природе связи металл-лиганд. Путем регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса в процессе изменения стехиометрического состава системы металл-лиганд и внешних условий можно определить состав комплексного соединения, его геометрическую и электронную структуру.

Исследования Н.С. Гарифьнова [62] позволяют сделать вывод о том, что изучение состава и структуры комплексных соединений путем анализа спектров электронного парамагнитного резонанса без выделения чистых веществ настолько же информативны, как и анализ спектров чистых веществ. Кроме того, при исследовании состава и структуры малоустойчивых комплексных соединений анализ спектров электронного парамагнитного резонанса является единственным средством, позволяющим установить их наличие, состав и строение.

В настоящее время разработаны два варианта использования метода электронного парамагнитного резонанса для изучения параметров процесса комплексообразования.

В физико-химическом варианте параметры процесса комплексообразования определяются на основе изменения интенсивности сигнала в спектрах электронного парамагнитного резонанса, которые могут происходить в результате потери парамагнитных свойств, например, при образовании полимерных комплексов, или в случае уширения сигнала парамагнитного комплексного иона.

При исследовании комплексообразования в растворе из-за протекания ряда равновесных процессов в системе находятся, как правило, несколько компонентов, обладающих парамагнитными свойствами, и наблюдаемый спектр ЭПР представляет собой сумму спектров отдельных частиц. Из-за большой ширины, обусловленной процессами релаксации и химического обмена, линии в спектре ЭПР перекрываются между собой, сверхтонкая структура от ядер металла и лигандов не всегда разрешается.

Для интерпретации таких спектров целесообразно применять методику, основанную на прямом сопоставлении экспериментального спектра с теоретическим. Для построения теоретического спектра используют различные методики, имеющие ту или иную область приложения.

Форма линии сигнала в спектре электронного парамагнитного резонанса описывается лоренцевой (в случае разбавленных растворов, когда наблюдается хорошее разрешение спектра электронного парамагнитного резонанса) или гауссовой (в случае наличия сильного взаимодействия между парамагнитными частицами или неразрешенной сверхтонкой структуры) формами линий [63].

В процессе комплексообразования с участием парамагнитных ионов в растворе могут присутствовать несколько видов парамагнитных частиц, следовательно, в данном случае спектр электронного парамагнитного резонанса можно представить, как суперпозицию спектров, соответствующих различным видам парамагнитных частиц [64].

Физико-химический вариант электронного парамагнитного резонанса может быть использован для ограниченного числа объектов. Поэтому более широкое использование получил спектроскопический вариант применения метода электронного парамагнитного резонанса, в котором параметры комплексообразования определяют по изменению положения и формы сигнала (g-фактор, константы основной и дополнительной сверхтонкой структуры, время релаксации) [65].

Метод ядерного магнитного резонанса предоставляет широкие возможности для исследования состава и структуры комплексных соединений как в растворе, так и в твердом виде [66]. Метод динамического ядерного магнитного резонанса позволяет определить структуру молекул и значение констант скоростей изучаемых процессов обмена лигандов, сольватации комплексного иона и т.д., происходящих в растворе. Методы динамического ядерного магнитного резонанса можно разделить на четыре основные группы:

1. методы, в основе которых лежит зависимость наблюдаемых химических сдвигов на спектре ядерного магнитного резонанса от состава раствора (наиболее просты, но не применимы для сложных равновесий);

2. методы, в основе которых лежит анализ полной формы линии спектра ядерного магнитного резонанса (наиболее универсальны, позволяют работать в широком диапазоне скоростей реакций процесса комплексообразования, но чувствительны к экспериментальным ошибкам);
3. методы многомерной обменной спектроскопии (наиболее информативны, но не применимы для систем с быстрым обменом);
4. релаксационные методы.

Перед тем как перейти к определению параметров, характеризующих исследуемую систему, проводится определение стехиометрии образующихся аддуктов. Наиболее часто используется метод непрерывных вариаций.

В данном методе используется серия растворов переменного состава с мольными отношениями в диапазоне

$$0 > \frac{[M]_0}{[M]_0 + [L]_0} < 1 \quad (1.24)$$

при постоянной общей концентрации $([M]_0 + [L]_0)$. График строят в координатах «наблюдаемый химический сдвиг – мольная доля металла».

Другой метод известен как метод мольных отношений. Он дает хорошие результаты для прочных комплексов ($K > 10^5$). В этом методе концентрация лиганда остается постоянной, а концентрация металла изменяется. График строится в координатах «наблюдаемый химический сдвиг – концентрация металла». В обоих случаях стехиометрия комплекса определяется по перпендикуляру, проведенному из точки пересечения касательных на ось абсцисс.

При исследовании комплексообразования получают серии спектров с различными соотношениями компонентов, температурой. Схема эксперимента определяется особенностями изучаемой системы, а также дальнейшей обработкой данных.

Смысл графических методов состоит в линеаризации отношения между константой равновесия и наблюдаемым химическим сдвигом, для того чтобы их можно было бы обрабатывать графически. Большинство из них представляют адаптацию ранее предложенных методов для оптической спектроскопии.

Основным недостатком использования графических методов определения стехиометрического состава образующихся комплексных соединений методом ядерного магнитного резонанса является возможность их применения только в том случае если образуется только один тип весьма прочного комплексного соединения [67].

Использование численных методов определения стехиометрического состава образующихся комплексных соединений методом ядерного магнитного резонанса позволяет устранить недостатки графических методов и получить более точные значения параметров процесса комплексообразования.

Одним из основных и наиболее доступных методов определения состава и строения комплексных соединений является колебательная спектроскопия, которая включает инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния [68]. Координационная сфера комплекса – это пространственная область, обладающая конечной симметрией и имеющая конечный объем. В ней действует электрическое поле центрального иона, которое под действием лиганда приобретает сложную конфигурацию. Это поле и возникающие ковалентные связи $M-L$ искажают геометрическую конфигурацию лиганда и электронной оболочки центрального атома. Эти изменения усложняются в результате взаимного влияния молекул или ионов лигандов. В результате достигается конфигурация, в которой равновесное состояние каждой координированной частицы отличается существенным образом от ее состояния в свободном виде. Изменение длин и прочности связей, валентных углов в лигандах может служить мерой воздействия, испытываемого этой частицей со стороны центрального атома и соседей по сфере донорной группы. Анализ инфракрасных спектров позволяет получить информацию об изменениях, происходящих с лигандом в процессе комплексообразования, о симметрии координационной сферы, о прочности и типе связи металл-лиганд.

Большинство работ, посвященных изучению колебательных спектров комплексов аминокислот, выполнены с применением инфракрасной спектроскопии, однако, так как правила отбора в инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния различны, то информация, полученная с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, в большинстве случаев дополняет информацию, полученную из исследований инфракрасных спектров.

Основной особенностью колебательной спектроскопии комплексных соединений является наличие тяжелого атома металла-комплексобразователя в центре образующегося комплексного соединения, масса которого в большинстве случаев значительно превосходит массы атомов, окружающих его лигандов. В случае отсутствия заметного перекрывания электронных облаков лигандов их колебания осуществляются независимо друг от друга и спектр представляет собой сумму колебаний отдельных фрагментов металл-лиганд [69]. При наличии одинаковых лигандов на спектре наблюдается расщепление в результате взаимного влияния лигандов друг на друга. Наличие тяжелого атома металла-комплексобразователя в центре комплексного соединения приводит к появлению низкочастотных колебаний металл-лиганд в длинноволновом инфракрасном диапазоне.

Также особенностью колебательных спектров комплексных соединений является то, что распределение электронного поля вокруг центрального атома в силу участия в комплексообразовании внутренних оболочек с главным квантовым числом больше двух становится столь сложным, что теряет смысл понятие валентной связи. Следствием этого является изменение привычных соотношений между значениями диагональных и недиагональных элементов в матрице силовых постоянных и нарушение классификации колебаний по группам валентных и деформационных. Это отражается на достоверности интерпретации низкочастотной области инфракрасных спектров.

Однако колебательная спектроскопия позволяет решать специфический круг задач при изучении процессов комплексообразования (например, определение способа координации лигандов с металлом), которые трудно или невозможно получить с использованием другими методами.

Путем изучения собственных колебаний лиганда в средней инфракрасной области спектра и проведения модельных расчетов можно определить какие колебания преимущественно связаны с изменениями электронного строения отдельных атомных групп лиганда или с образованием новых внешних связей. Если таких атомов оказывается несколько, то это является существенным доказательством сложности самой координационной связи, образования структур типа хелатных и т.д.

1.5 Цели и задачи исследования

Цель работы является предложить теоретическое обоснование процессов и практические рекомендации метода очистки осадков от тяжелых металлов, основанного на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы различных по природе соединений, обеспечивающего минимизацию воздействия тяжелых металлов на природную среду.

В соответствии с целью работы сформулированы следующие задачи:

1. Изучить основные механизмы связывания тяжелых металлов соединениями твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок на примере осадка биологических очистных сооружений города Великий Новгород;
2. Изучить влияние физико-химических параметров на степень извлечения металлов из твердой фазы аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок при введении в их системы различных по природе соединений;

3. Установить основные формы тяжелых металлов, извлекаемые из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после обработки осадков различными по природе соединениями;
4. Установить соответствие обработанного осадка различными по природе соединениями ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011 для использования осадка в качестве удобрения и почвогрунтов для биологической рекультивации земель;
5. Оценить размер предотвращенного экологического ущерба почвам от прекращения захоронения осадка на иловых площадках.

2 Характеристика объекта и методов исследования

2.1 Изучение форм связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок и форм извлекаемых металлов при введении различных по природе соединений

Изучение форм связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок и форм извлекаемых металлов при введении различных по природе соединений проводили на аэробно стабилизированном осадке биологической очистки сточных вод с влажностью 90% и осадке иловых площадок сроком хранения 1 год с влажностью 75%. В качестве вносимых соединений использовали малорастворимые (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и растворимые, содержащие тот же анион, что и малорастворимые кальциевые соединения (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4) и тот же катион (CaCl_2) в разных дозах.

Можно предположить следующие механизмы связывания тяжелых металлов соединениями осадков:

1. Физическая адсорбция;
2. Ионообменная сорбция на глинистых материалах и взвешенных веществах гумусовой природы;
3. Комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами в водной и твердой фазах осадка;
4. Соосаждение с гидроксидами Fe (III) и Mn (IV), с карбонатами Ca (II) и Mg (II) по механизмам адсорбции и окклюзии;
5. Соосаждение на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения.

Для определения форм связывания металлов соединениями осадков и форм, извлекаемых из осадков, применяли схему рационального анализа, предложенную Г.М. Варшал (рис. 2.1) и объединенную схему рационального анализа, на основе схем, предложенных Тессиером, Миллером, Минкиной и BCR, принятой в Европе (табл. 2.1) [70, 71].

Металлы, связанные по механизму ионного обмена	Металлы, связанные с органическими и органо-минеральными компонентами по механизму комплексообразования	Металлы, соосажденные с гидроксидами марганца и железа	Металлы, связанные с органическими и органо-минеральными соединениями осадков, включая образование устойчивых и хелатных комплексных соединений	Металлы, соосажденные на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения
1% HCl	0,1M NaOH	10% HCl	HNO ₃ +HCl	HF

Рисунок 2.1 – Схема рационального анализа, предложенная Г.М. Варшал

Таблица 2.1 – Схемы рационального анализа

Схема рационального анализа	водорастворимая	Формы металлов								
		связанные по механизмам								
		ионного обмена	соосаждения (адсорбция, окклюзия)					комплексообразования		соосаждения (изоморфное замещение)
			с карбонатами	с оксидами Fe и Mn	с аморфными оксидами Fe	с кристаллическими оксидами Fe	с оксидами Mn	с орг. соед.	с орг. соед. образующими устойчивые и хелатные комплексы	
Тессьера	-	1M MgCl ₂ pH=7,0	1M CH ₃ COONa pH=5,0	0,04M NH ₄ OH·HCl в 25% CH ₃ COOH	-	-	-	30% H ₂ O ₂ + 0,02M HNO ₃ pH=2,0		HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)
Миллера	H ₂ O	0,5M Ca(NO ₃) ₂ pH=7,0	0,44M CH ₃ COOH + 0,1M Ca(NO ₃) ₂ pH=2,5	-	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ (Ультрафиолет)	0,1M NH ₄ OH·HCl + 0,01M HNO ₃	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇		HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)
BCR	-	-	0,11M CH ₃ COOH pH=3	0,1M NH ₄ OH·HCl pH=2	-	-	-	27% H ₂ O ₂ + 1M CH ₃ COONH ₄ pH=2,0		HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)
Минкиной	-	1M CH ₃ COONH ₄ pH=4,8	1M CH ₃ COONa pH=5,0	0,04M NH ₄ OH·HCl	-	-	-	1% ЭДТА в 1M CH ₃ COONa	30% H ₂ O ₂	HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)
Предложенный метод	H ₂ O	0,5M Ca(NO ₃) ₂ pH=7,0	CH ₃ COOH/CH ₃ COONa pH=4,8	0,1M NH ₄ OH·HCl pH=2	0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1M H ₂ C ₂ O ₄ (в отдельной пробе после извлечения карбонатов)		По разнице	0,1M ЭДТА	30% H ₂ O ₂	HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)

Для определения концентрации металлов в условно твердой фазе осадка и твердых фазах после соответствующих экстракций её подвергли «мокрому сжиганию» [72].

Определение концентрации металлов в твердой фазе осадка и твердых фазах после соответствующих экстракций проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре «Perkin-Elmer» модель 460 в пламени ацетилен-воздух.

Принцип метода.

Атомно-абсорбционный метод определения концентрации металлов в водных растворах основан на поглощении электромагнитного излучения не возбужденными свободными атомами определяемого элемента [73-75].

Для каждого металла используется своя длина волны и ширины спектральной щели для монохроматора (табл. 2.2) [76].

Таблица 2.2 – Длина волны и ширина спектральной щели монохроматора для определяемых металлов

	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Длина волны, нм	324,7	248,3	279,5	283,3	213,9
Ширина щели, нм	0,7	0,2	0,2	0,7	0,7

Калибровку прибора проводят перед каждой серией измерений по стандартным растворам, соответствующим ГОСТ. Для определяемого металла анализируется серия градуировочных растворов, а в качестве нулевого – холостой раствор.

Статистическая обработка результатов.

Перерасчет концентрации металла в условно твердой фазе осадка после «мокрого сжигания» осуществляли по формуле:

$$C_{Me} = \frac{C'_{Me} * V * m_{Me}}{m'_{Me}}, \quad (2.1)$$

где: C_{Me} – концентрация металла в условно твердой фазе осадка (мг); C'_{Me} – концентрация металла определенная методом атомно-абсорбционной спектроскопии (мг/дм³); V – объем раствора после «мокрого сжигания» (дм³); m_{Me} – масса условно твердой фазы осадка (г); m'_{Me} – масса условно твердой фазы осадка, взятая для «мокрого сжигания» (г).

Для перерасчета концентрации металла в условно жидкой фазе осадка использовали формулу:

$$C_{Me} = C'_{Me} * V, \quad (2.2)$$

где: C_{Me} – концентрация металла в условно жидкой фазе осадка (мг); C'_{Me} – концентрация металла, определенная методом атомно-абсорбционной спектроскопии (мг/дм³); V – объем раствора жидкой фазы (дм³).

Для статистической обработки экспериментальных данных по содержанию металлов в твердой фазе осадка и твердых фазах после соответствующих экстракций в качестве управляемых независимых параметров выбрали распре-

деление металлов, так как оно зависит от концентрации металлов в соответствующей фазе, а в качестве независимой переменной – концентрацию металлов в данной фазе.

Для определения концентрации металлов в твердой фазе осадка и твердых фазах после соответствующих экстракций проводили серию из 5 последовательных определений концентраций металлов в одной пробе и рассчитывали среднее малой выборки измерений $\bar{x}$ [77, 78].

Стандартное отклонение, характеризующее различие между экспериментальными и расчетными данными концентрации металлов в пробе определяли по формуле [79, 80]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.3)$$

где n – число измерений.

С меньшей надежностью стандартное отклонение для малой выборки можно рассчитать с учетом размаха варьирования ω по формуле:

$$S = \frac{\omega}{d}, \quad (2.4)$$

где d – статистический коэффициент, зависящий от числа измерений.

Статистическая обработка экспериментальных данных по содержанию металлов в твердой фазе осадка и твердых фазах после соответствующих экстракций позволяет установить доверительный интервал нахождения истинного среднего значения концентрации металлов в пробе.

Расчет границ доверительного интервала с наиболее приемлемой степенью надежности, равной 95%, проводили по формуле:

$$x \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

где t – коэффициент Стьюдента (табличное значение) [79].

Для выявления функциональных групп компонентов осадков, с которыми возможно связываются тяжелые металлы, были сняты инфракрасные спектры условно твердых фаз с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Avatar 360 ESP фирмы Nicolet.

Принцип метода.

Нормальные колебания, возникающие в результате возбуждения молекул и их переходе из основного колебательного состояния в первое возбужденное колебательное состояние ($\nu = 1$) при поглощении инфракрасного излучения, располагаются в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ и соответствуют энергиям возбуждения от 1 до 10 ккал/моль.

Количество нормальных колебаний, описывающих все колебания молекулы соответствует числу ее степеней свободы. У нелинейной молекулы, состоящей из n атомов, наблюдается $3n$ степеней свободы, из которых 3 степени свободы приходятся на поступательное и 3 (для молекул, имеющих линейное строение 2) на вращательное движение. Следовательно, в инфракрасном спектре нелинейной молекулы, состоящей из n атомов будет наблюдаться $3n - 6$ (для молекул, имеющих линейное строение $3n - 5$) нормальных колебаний.

Так как, поглощение инфракрасного излучения происходит только при переходе возбужденной молекулы на более высокий колебательный уровень, в результате чего изменяется ее дипольный момент, то сильное поглощение инфракрасного излучения наблюдается у молекул, содержащих полярные группы. Симметричные молекулы, содержащие только неполярные группы, не поглощают инфракрасное излучение.

Кроме нормальных колебаний при энергии возбуждения от 1 до 10 ккал/моль могут проявляться колебания, связанные с переходом возбужденной молекулы на более высокий колебательный уровень (обертонные колебания) и колебания, связанные с наложением нормальных и обертонных колебаний (комбинационный колебания), обладающие невысокой интенсивностью [81].

В результате изменения вращательного уровня энергии молекулы при колебательном переходе инфракрасный спектр представляет собой вращательно-колебательный спектр поглощения, обусловленный наличием большого количества отдельных полос поглощения и взаимодействием молекул.

Выделяют два вида нормальных колебаний молекул:

- валентные колебания, сопровождающиеся изменением длины связи между атомами;
- деформационные колебания, сопровождающиеся изменением валентных углов.

Для описания валентных колебаний молекул, состоящих из двух атомов, применяется закон Гука, согласно которому частота колебаний увеличивается при возрастании энергии связи между атомами и уменьшении приведенной массы [82]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.6)$$

где K – силовая постоянная (мера энергии связи), μ – приведенная масса.

Следовательно, при переходе от одинарной ($\nu < 1200 \text{ см}^{-1}$), к двойной ($\nu \sim 1600\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$) и тройной ($\nu \sim 2200 \text{ см}^{-1}$) связи между атомами углерода частота поглощения в инфракрасном спектре увеличивается, а в ряду групп О–Н ($\nu \sim 3650\text{-}3590 \text{ см}^{-1}$), N–H ($\nu \sim 3500\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$), C–H ($\nu \sim 2975\text{-}2860 \text{ см}^{-1}$), S–H ($\nu \sim 2600\text{-}2550 \text{ см}^{-1}$) – уменьшается.

Частота поглощения валентных колебаний в инфракрасном спектре выше частоты поглощения деформационных колебаний, так как энергия, необходимая для возбуждения деформационных колебаний значительно ниже, чем энергия, необходимая для возбуждения валентных колебаний.

Таким образом, молекулы, содержащие различные функциональные группы (например, OH, NH, CH, C=C, C≡C, C=O, NO₂ и др.), поглощают инфракрасное излучение в определенной области спектра, характерной только для данных функциональных групп [84].

Исходя из изложенных закономерностей относительно взаимосвязи структуры и частоты поглощения, стало возможным, анализируя инфракрасные спектры, получать разнообразную информацию о строении химических соединений [83].

Подготовка проб.

Существуют различные способы подготовки проб для регистрации инфракрасных спектров тонкоизмельченных твердых веществ. При регистрации инфракрасных спектров твердых веществ в виде суспензий или паст (например, в жидком парафине или гексахлорбутадиене-1,3), а также в растворах (например, в хлороформе или дисульфиде углерода) необходимо учитывать поглощение в инфракрасной области чистого растворителя или суспендирующей среды путем вычитания из инфракрасного спектра анализируемого образца полос поглощения чистого растворителя или суспендирующей среды. Следовательно, недостатком данных способов пробоподготовки является возможность перекрывания на инфракрасном спектре полос поглощения анализируемого вещества и растворителя (суспендирующей среды).

Нивелировать влияние растворителя на инфракрасный спектр поглощения анализируемого вещества можно осуществлением пробоподготовки анализируемого вещества в виде тонкой таблетки, полученной прессованием тщательно перемешанных порошков анализируемого вещества и бромида калия. Недостатком данного способа пробоподготовки является высокая трудоемкость и необходимость удаления влаги из получаемой таблетки, однако, регистрируемый таким путем спектр совершенно свободен от полос поглощения растворителя [85].

Регистрацию инфракрасных спектров условно твердых фаз проводили в виде тонких таблеток KBr. Для их приготовления тщательно перемешивали 5 мг тонкоизмельченного порошка условно твердой фазы и 95 мг бромида калия и затем прессовали под давлением 10 т/см^2 в металлической форме. В результате получалась почти бесцветная таблетка бромида калия, содержащая тонко диспергированное вещество, которая помещалась в держатель для таблеток непосредственно на пути луча в спектрометре.

2.2 Изучение концентрационных констант устойчивости комплексов металлов с биолигандами, входящими в состав осадков биологических очистных сооружений

Объектом исследования были модельные системы, состоящие из аминокислот, углеводов и ионов металлов.

Особенности строения α -аминокислот (наличие карбоксильных групп, которые могут связываться с ионами металлов 9 различными способами, аминогрупп, которые дают возможность образовывать хелатные комплексные соединения и дополнительных донорных групп в боковой цепи) обуславливают возможность образования различных форм комплексных соединений с ионами металлов [69, 86].

Все протеиногенные аминокислоты условно можно разделить на три класса:

1. не имеющие дополнительных донорных групп в боковой цепи (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин);
2. имеющие дополнительные донорные группы с кислотным характером (тирозин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты);
3. имеющие дополнительные донорные группы с основным характером (лизин, аргинин, орнитин и гистидин).

Поэтому для проведения исследования были выбраны три аминокислоты: без дополнительных донорных групп в боковой цепи – глицин, с дополнительными донорными группами кислотного характера – аспарагиновая кислота и с дополнительными донорными группами основного характера – аргинин (табл. 2.3) [59].

В зависимости от величины молекул, а также и по физическим свойствам углеводы подразделяют на моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Олигосахариды содержат от двух до десяти остатков моносахаридов. Полисахариды являются биополимерами и содержат более десяти углеводных остатков [87].

Таблица 2.3 – Краткая характеристика выбранных аминокислот

Тип	Название	Обозначение	Формула	pK ₁	pK ₂	pK _{дг}
Алифатические аминокислоты	Глицин	Gly		2,35	9,80	—
Аминокислоты	Аспаргиновая кислота	Asp		1,34	9,60	3,70
Диаминокислоты	Аргинин	Arg		2,17	9,08	12,5

Поэтому для проведения исследования были выбраны три углевода, относящиеся к разным классам: моносахарид – глюкоза, олигосахарид – мальтоза и полисахарид – крахмал (табл. 2.4) [88].

Таблица 2.4 – Краткая характеристика выбранных углеводов

Тип	Название	Обозначение	Формула	М, г/моль
Моносахарид	Глюкоза	Glc		180,16
Олигосахарид	Мальтоза	Mal		342,32
Полисахарид	Крахмал*	Dex		162,14n

* крахмал растворяли в воде при нагревании до 210 °С, в результате чего крахмал разлагается до декстрина. Поэтому в качестве условного обозначения крахмала используем условное обозначение декстрина – Dex.

Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов металлов с биолигандами использовали:

1. Спектрометрический метод Комаря, сущность которого заключается в приготовлении ряда растворов с постоянным стехиометрическим отношением компонентов в строго одинаковых условиях (рН раствора, температура, ионная сила) и определении оптической плотности растворов при выбранной длине волны и одинаковой толщине оптического слоя, что позволяет рассчитать молярный коэффициент светопоглощения, концентрации комплекса металл-лиганд и по закону действующих масс определить концентрационную константу устойчивости образующегося комплекса [89];
2. Подход к описанию взаимодействий биолигандов с металлами, как набор независимых реакционно-связывающих центров, согласно которому при расчете концентрационной константы устойчивости металлов с биополимерами молярную концентрацию аминокислот и углеводов можно заменить молярной концентрацией РСЦ [90, 91].

Спектрометрический метод определения концентрационных констант равновесия реакций комплексообразования Комаря основан на решении уравнения с двумя неизвестными для двух или более опытов. Применяется для исследования реакций типа:



Сущность метода заключается в приготовлении ряда растворов с постоянным стехиометрическим отношением компонентов $C_{HR}/C_M=n$ в строго одинаковых условиях (рН раствора, температура, ионная сила) и определении оптической плотности растворов при выбранной длине волны и одинаковой толщине оптического слоя.

При условии, что при выбранной длине волны поглощают образующийся комплекс и лиганд, и полагая, что

$$b = \frac{C_i}{C_j} \quad \text{и} \quad B = \left(\frac{D_i - n\epsilon_R C_i l}{D_j - n\epsilon_R C_j l} \right)^{\frac{1}{n+1}}, \quad (2.9)$$

получаем формулы для вычисления молярного коэффициента светопоглощения и концентрации комплекса металл-лиганд:

$$\epsilon_k = \frac{1}{l} \left(\frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i - bD_j}{C_i(b-B)} \right) \quad \text{и} \quad C_k = \frac{D_i - nC_i\epsilon_R l}{\epsilon_k l - n\epsilon_R l} \quad (2.10)$$

где C_i и C_j – значения концентраций металла; D_i и D_j – оптические плотности образующегося комплекса при соответствующих концентрациях металла; ϵ_R – молярный коэффициент светопоглощения лиганда; l – толщина оптического слоя.

Применяя закон действующих масс к приведенным выше реакциям получаем выражение для определения концентрационной константы устойчивости образующегося комплекса:

$$\text{Lg}K_y = \text{Lg} \left(\frac{C_k}{n^n (C_M - C_k)^{n+1}} \right) \quad (2.11)$$

Для подтверждения концентрационных констант устойчивости, полученных по методу Комаря использовали подход к описанию взаимодействий биолигандов с металлами, который заключается в том, что смесь биолигандов рассматривается как набор независимых реакционно-связывающих центров (РСЦ). Следовательно, при проведении расчета концентрационных констант устойчивости образующихся комплексов металлов с биолигандами можно принять стехиометрию их взаимодействия 1:1 и заменить молярную концентрацию аминокислот и углеводов молярной концентрацией реакционно-связывающих центров:



$$K(РСЦ) = \frac{[MeРСЦ]}{[Me^{2+}][РСЦ]}, \quad (2.13)$$

где: $[MeРСЦ]$ – равновесная концентрация металла, связанная с биолигандами;

$[РСЦ]$ – суммарная концентрация реакционно-связывающих центров всех биолигандов.

При условии, что концентрация металла находится в большом избытке по сравнению с концентрацией биолигандов можно принять, что все реакционно-связывающие центры биолигандов будут заняты ионами металлом. Следовательно, содержание металла в полученных комплексных соединениях будет эквивалентно содержанию реакционно-связывающих центров в биолигандах. Для этого к модельным растворам биолигандов (аминокислот, углеводов и их смесей) с концентрацией 0,5 г/дм³ добавляли раствор соли Cu (II) и Mn (II) с концентрацией 5 г/дм³. pH и ионная сила поддерживались постоянными.

Определение концентраций ионов свободных меди (II) и марганца (II), несвязанных в комплекс, проводили методом капиллярного электрофореза. На системе капиллярного электрофореза «Капель-104Т» фирмы «Люмэкс» снимали по две электрофореграммы каждого модельного раствора и обрабатывали полученные данные с помощью программного комплекса для обработки хроматографических данных «Мультихром», в котором заранее была проведена градуировка прибора для определения концентраций ионов меди (II) и марганца (II) [92, 93].

Условия проведения анализа для определения концентраций ионов Cu (II) и Mn (II) на системе капиллярного электрофореза «Капель-104Т» фирмы «Люмэкс» приведены в таблице 2.5.

Количество реакционно-связывающих центров в аминокислотах, углеводах и их смесях рассчитывали по разнице между концентрацией ионов Me (II), внесенных в модельный раствор и концентрацией ионов Me (II), несвязанной в комплекс.

Таблица 2.5 – Условия проведения анализа ионов Cu (II) и Mn (II) на системе капиллярного электрофореза «Капель-104Т»

Буфер	для анализа ионов Cu (II): 12,8 мМ БИА, 8,3 мМ гликолевая кислота, 23 мМ уксусная кислота для анализа ионов Mn (II): 6 мМ БИА, 2,5 мМ винная кислота, 2 мМ 18-краун-6
Капилляр	$L_{эфф}/L_{общ} = 50/60$ см, ID = 75 мкм
Ввод пробы	300 мбар·с
Напряжение	+20 кВ
Детектирование	254 нм, косвенное
Температура	20°C

Для определения концентрационных констант устойчивости комплексных соединений металлов с биолигандами использовали ионообменный метод, основанный на том, что биолиганды образуя комплексные соединения с катионами металлов препятствуют их связыванию с катионитом. При условии, что емкость катионита значительно превышает концентрацию металла наблюдается линейная зависимость между концентрацией металла, поглощенной катионитом, и концентрации свободной формы металла.

Для характеристики наиболее сильных реакционно-связывающих центров биолигандов определение концентрационных констант устойчивости образующихся комплексом металлов с биолигандами проводили при малых степенях заполнения реакционно-связывающих центров. Для этого к концентрированным растворам биолигандов (1 г/дм³) прибавляли разбавленные до 10⁻⁶ моль/л растворы ионов меди (II) и марганца (II). Время установления равновесия 24 часа.

После установления равновесия и выделения несвязанных в комплекс ионов меди (II) и марганца (II) проводили концентрирование растворов упариванием и определение их концентрации методом капиллярного электрофореза. Затем рассчитывали концентрационную константу устойчивости образующегося комплекса по уравнению 2.13.

3 Формы связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок

3.1 Изучение форм связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок

Разработка практических рекомендаций по очистке аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов должна основываться на исследовании форм связывания металлов соединениями осадков, сведения о которых позволят понять механизм взаимодействия металлов с соединениями осадков и подбирать физико-химические и технологические условия смещения равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок.

Литературные сведения по формам связывания металлов соединениями осадков отсутствуют, что предопределило проведение исследований.

В состав аэробно стабилизированного осадка входят три основные составляющие, которые могут связывать ионы металлов из водных сред:

- биологическая (микроорганизмы, простейшие, водоросли, грибы);
- органическая (белки, белковоподобные вещества, полисахариды, спирты, карбоновые кислоты, фенолы, гумусовые кислоты и др.);
- неорганическая (гидроксиды, фосфаты, карбонаты, силикаты и т.д.).

Изучение химического состава аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок биологических очистных сооружений позволило определить основные компоненты, входящие в их состав (рис. 3.1) [94].



Рисунок 3.1 – Основные компоненты, входящие в состав осадков биологических очистных сооружений

Для определения, с какими функциональными группами компонентов осадков связываются различные формы тяжелых металлов, были сняты инфракрасные спектры условно твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок (рис. 3.2).

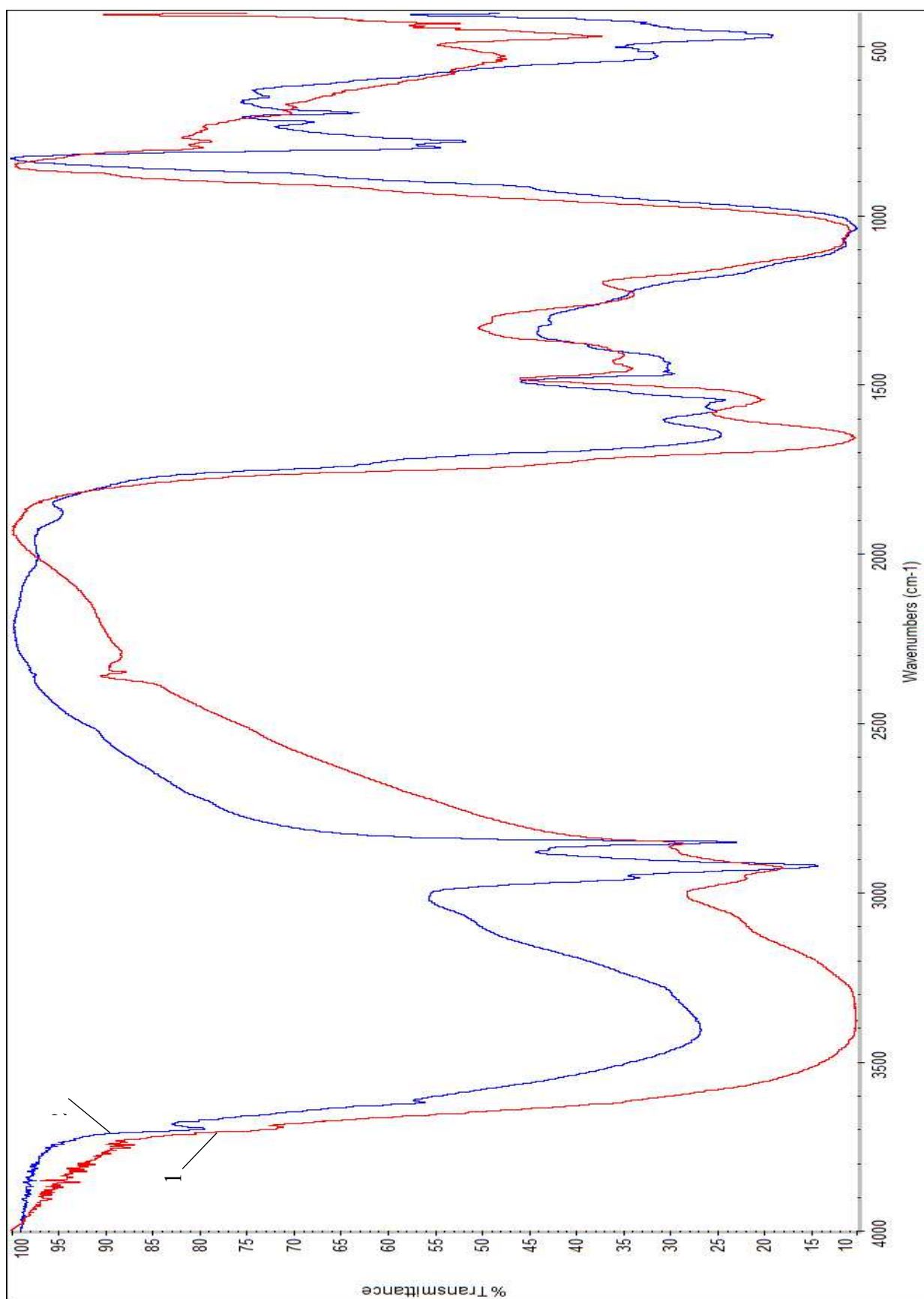
Инфракрасные спектры условно твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок, показанные на рисунке 3.2, в целом идентичны, различается лишь интенсивность отдельных характеристических частот, что говорит о наличии одинаковых функциональных групп, участвующих в связывании тяжелых металлов.

Анализируя основные характеристические линии в спектрах условно твердых фаз осадков биологических очистных сооружений (табл. 3.1), можно прийти к выводу, что тяжелые металлы преимущественно будут связываться с органическими компонентами осадков неароматического характера, а именно спиртами, аминокислотами, карбоновыми кислотами, полисахаридами, фенолами и др. [95, 96].

Таблица 3.1 – Анализ характеристических частот инфракрасных спектров условно твердых фаз осадков биологических очистных сооружений

Группа	Колебание	Характеристическая частота, см ⁻¹
Спирты и фенолы	O–H, ν , свободная группа	3690-3580
	O–H, ν , межмолекулярная связь	3400-3230
	C–O, ν , первичные спирты	1075-1000
	C–O, ν , вторичные спирты	1120-1030
	C–O, ν , третичные спирты	1170-1100
	C–O, ν , фенолы	1230-1140
Амины и аминокислоты	N–H, ν , первичные амины	3500-3300
	N–H, δ , первичные амины	1650-1580
	C–N, ν , алифатические амины	1220-1020
	NH ₃ ⁺ , ν , аминокислоты	3130-3030
	NH ₃ ⁺ , δ , аминокислоты	1660-1610
	C=O, ν , дикарбоновые аминокислоты	1230-1215
Карбоновые кислоты	O–H, ν , связанная группа	3300-2500
	C=O, ν , алифатические кислоты	1725-1700
	C=O, ν , кисл. с внутримол. связью	1680-1650
	C=O, ν , твердые жирные кислоты	1350-1180
Полисахариды	O–H, ν	3400-3230
	C–H, ν , алифатические	2940-2915
	C=O, ν , карбоксилов или эфиров	1725-1700
	C=O, ν , альдегидов или кетонов	1630-1650
	COO ⁻ , ν	1550-1530
	C–H, метильные	1360-1390
	C–O, эфиров и др.	1220-1250
	C–OH или C–C алифатические	1140-1160
	O–H или C–O–C в кольце	1030-1070

ν – валентное колебание; δ – деформационное колебание.



- 1 – аэробно стабилизированный осадок;
 2 – осадок иловых площадок сроком хранения 1 год.

Рисунок 3.2 – Инфракрасные спектры условно твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок

Концентрации тяжелых металлов в условно твердых фазах аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии после «мокрого сжигания» соответствующих осадков, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Концентрации тяжелых металлов в условно твердых фазах осадков

Объект	Концентрации металлов, мг/кг а. с. в.					
	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr
Аэробно стабилизированный осадок	1280 ±73	460 ±21	2170 ±90	352 ±11	391 ±16	123 ±5
Осадок иловых площадок (1 год хранения)	1520 ±81	510 ±25	2640 ±101	374 ±13	423 ±20	131 ±6
ГОСТ Р 54534-2011 (для биологической рекультивации)	750	500	3500	-	400	1000
ГОСТ Р 54651-2011 (для I группы удобрений)	132	130	220	-	80	90
ГОСТ Р 54651-2011 (для II группы удобрений)	750	250	1750	-	200	500

Анализ концентраций тяжелых металлов в аэробно стабилизированных осадках и осадках иловых площадок показывает, что валовые концентрации Cu, Pb, Zn и Ni превышают допустимое валовое содержание тяжелых металлов в осадках, разрешенных к применению для биологической рекультивации и используемых в качестве органических удобрений I и II группы.

Изучение основных механизмов связывания ионов Cu (II), Pb (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) и Cr (III) соединениями условно твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок проводили с использованием схемы рационального химического анализа Г.М. Варшал и объединенной схемы рационального анализа, на основе схем, предложенных Тессиером, Миллером, Минкиной и BCR, принятой в Европе (рис. 3.3). Необходимо отметить, что при использовании данных схем рационального химического анализа соблюдается баланс элементов.

Такое фракционирование в сочетании с последующим определением концентрации тяжелых металлов в растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии позволило получить данные о распределении основных загрязняющих компонентов по фазам осадка.

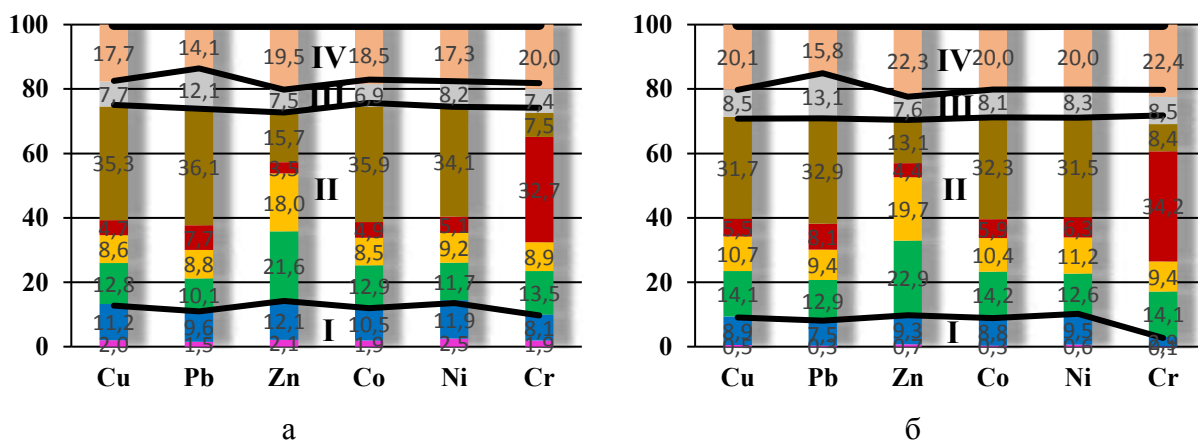


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, хелатированные и хемосорбированные; IV – формы металлов, соосажденные на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения.

Объединенная схема рационального анализа: ■ – водорастворимая; ■ – обменная; ■ – соосажденная с карбонатами Ca и Mg; ■ – соосажденная с гидроксидами Mn (IV); ■ – соосажденная с гидроксидами Fe (III); ■ – связанная с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – хелатированные; ■ – соосажденные по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах

Рисунок 3.3 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания) при последовательном их извлечении из аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б)

Из полученных данных видно, что основная доля ионов Cu (II), Pb (II), Co (II) и Ni (II) ~45% связывается с органическими соединениями осадков по механизму комплексообразования, из них ~10% образуют устойчивые и хелатные комплексные соединения; ~17% соосаждается по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах; ~26% соосаждается на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II) по механизмам адсорбции и окклюзии; ~10% обмениваются на ионы Ca (II) и ~2% входит в состав водорастворимых соединений.

Ионы Cr (III) ~55% и Zn (II) ~43% соосаждаются по механизмам адсорбции и окклюзии на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II); ~20% соосаждаются по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах. Ионы Cr (III) ~15% и Zn (II) ~23% связываются с органическими соединениями осадков по механизму комплексообразования.

зования, из них ~7,5% образуют устойчивые и хелатные комплексные соединения; ~10% обмениваются на ионы Ca (II) и ~2% входят в состав водорастворимых соединений.

Отличительной особенностью осадка иловых площадок является то, что увеличивается доля металлов, адсорбированных на минералах и уменьшается доля металлов, связанных с компонентами осадков по механизму ионного обмена. Следовательно, можно предположить следующие механизмы связывания тяжелых металлов с компонентами осадков:

1. физическая адсорбция;
2. ионообменная сорбция на глинистых материалах и взвешенных веществах гумусовой природы;
3. комплексообразование с неорганическими и органическими лигандами в водной и твердой фазах осадка;
4. соосаждение с гидроксидами Fe (III) и Mn (IV), с карбонатами Ca (II) и Mg (II);
5. соосаждение на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения.

3.2 Изучение взаимодействия металлов с биолигандами, входящими в состав осадков биологических очистных сооружений

Основную информацию о взаимодействии тяжелых металлов с органическими компонентами осадков биологических очистных сооружений дает знание констант устойчивости образующихся комплексов.

Сведений о константах устойчивости образующихся комплексов металлов с основными компонентами осадков (аминокислотами и углеводами) мало, а со смесью биолигандов практически нет [36, 39, 41-53, 59]. Вследствие этого исследованы взаимодействия металлов с аминокислотами, углеводами и их смесями.

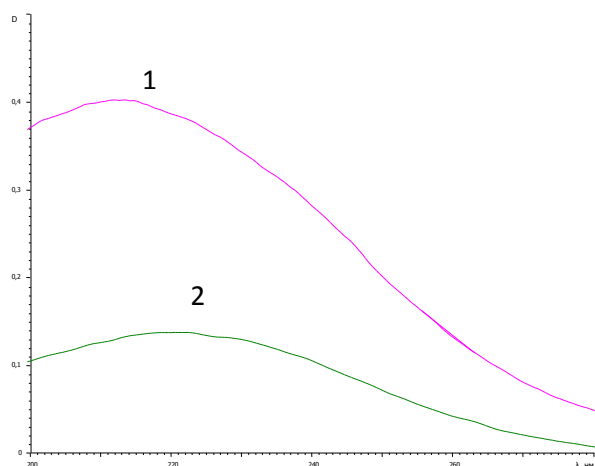
Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) с индивидуальными аминокислотами были приготовлены модельные растворы индивидуальных аминокислот с солями меди (II) и марганца (II) в стехиометрическом соотношении 1:1 и определены концентрационные константы устойчивости образующихся комплексов с помощью подхода реакционно-связывающих центров и спектрометрического метода Комаря (рис. 3.4-3.9). Полученные данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнение концентрационных констант устойчивости комплексов индивидуальных аминокислот с ионами меди (II) и марганца (II), определенных различными методами, со справочными значениями

	Gly		Asp		Arg	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	60,31 ±1,51	28,44 ±0,71	76,88 ±0,67	47,32 ±1,18	56,88 ±1,42	22,09 ±0,55
lgK ₁ РСЦ	7,93 ±0,22	2,74 ±0,13	8,79 ±0,17	3,56 ±0,29	8,40 ±0,21	2,59 ±0,18
lgK ₁ CFM	7,84	3,30	8,93	3,56	8,82	2,56
lgK ₁ справ	8,10	2,90	8,60	3,70	7,90	2,60

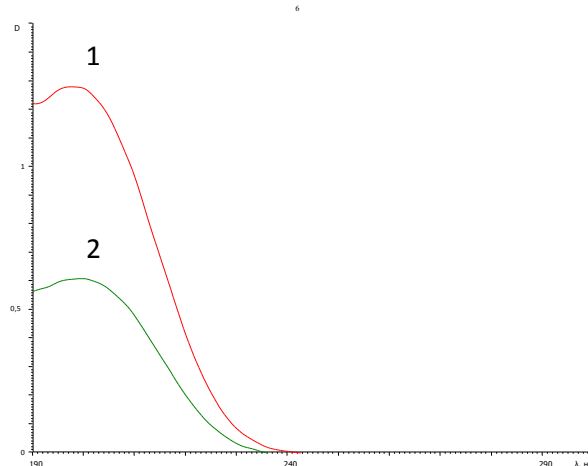
Из полученных данных видно, что концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) с индивидуальными аминокислотами, определенные через количество реакционно-связывающих центров ближе к справочным данным [51], чем концентрационные константы устойчивости, определенные по спектрометрическому методу Комаря.

Глицин и аргинин, имеющие одну карбоксильную группу и одну или три аминокислотные группы соответственно связывают ион марганца (II) только через карбоксильную группу с участием обоих атомов кислорода, что подтверждается близкими значениями количества реакционно-связывающих центров глицина и аргинина ($\nu_{\text{РСЦgly}} = 28,44$ ммоль/г; $\nu_{\text{РСЦarg}} = 22,09$ ммоль/г) и концентрационных констант устойчивости образующихся комплексов ($\lg K_{\text{gly}} = 2,74$; $\lg K_{\text{arg}} = 2,59$).



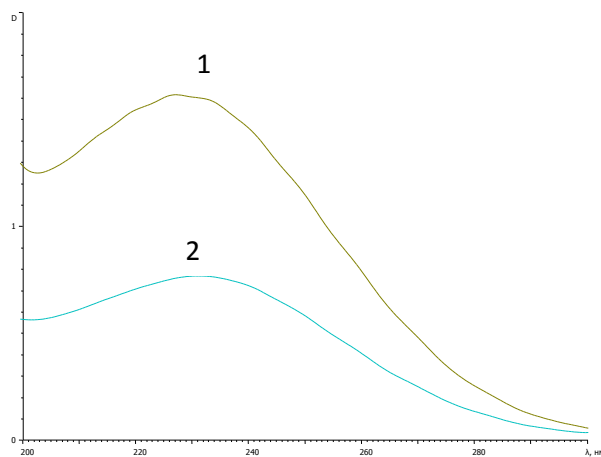
1 – $C_{Cu}=1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-5}$ М

Рисунок 3.4 – Спектральные кривые поглощения комплекса Gly-Cu (II) в стехиометрическом соотношении 1:1



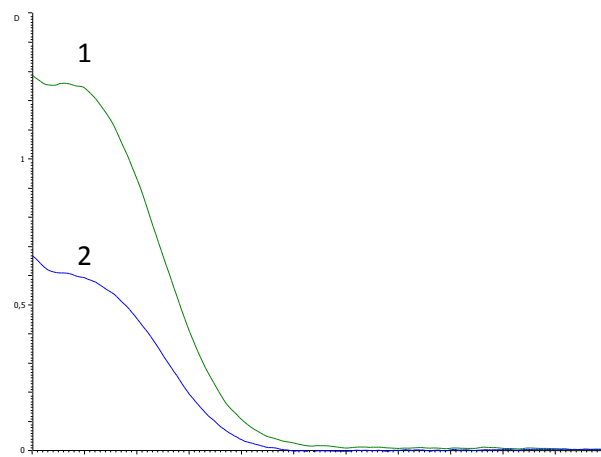
1 – $C_{Mn}=1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $C_{Mn}=5 \cdot 10^{-5}$ М

Рисунок 3.5 – Спектральные кривые поглощения комплекса Gly-Mn (II) в стехиометрическом соотношении 1:1



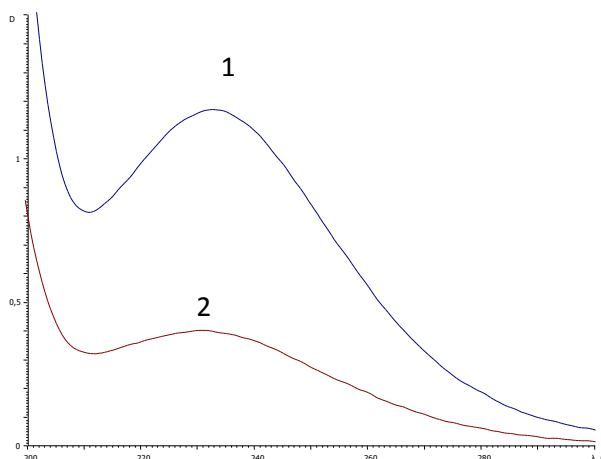
1 – $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $C_{Cu}=2,5 \cdot 10^{-4}$ М

Рисунок 3.6 – Спектральные кривые поглощения комплекса Asp-Cu (II) в стехиометрическом соотношении 1:1



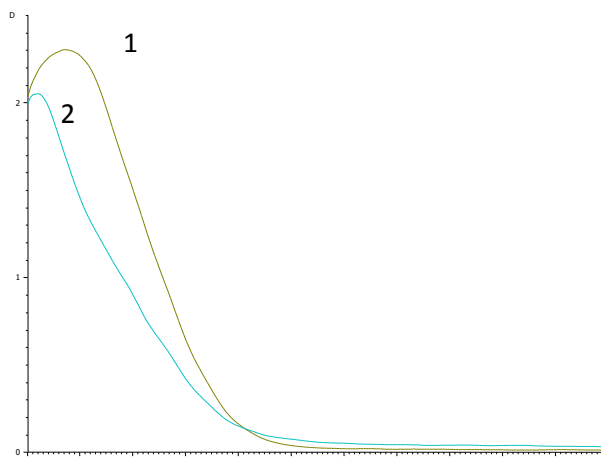
1 – $C_{Mn}=5 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{Mn}=2,5 \cdot 10^{-5}$ М

Рисунок 3.7 – Спектральные кривые поглощения комплекса Asp-Mn (II) в стехиометрическом соотношении 1:1



1 – $C_{Cu}=2,5 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $C_{Cu}=1 \cdot 10^{-4}$ М

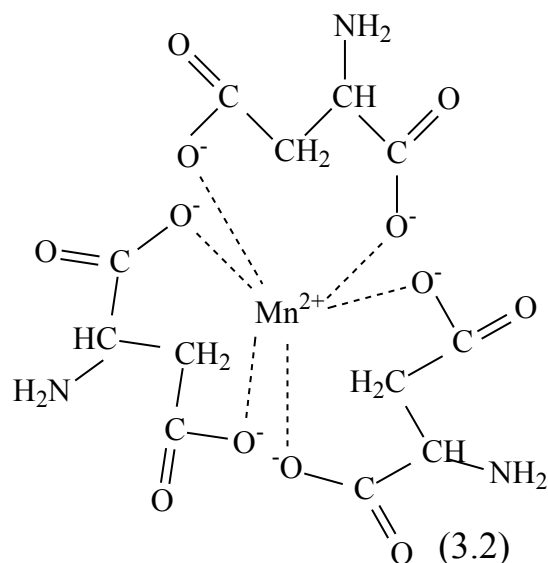
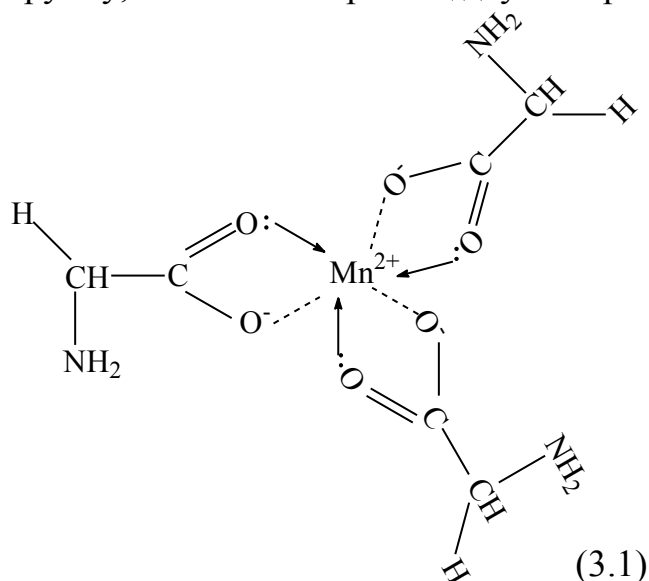
Рисунок 3.8 – Спектральные кривые поглощения комплекса Arg-Cu (II) в стехиометрическом соотношении 1:1



1 – $C_{Mn}=1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 – $C_{Mn}=5 \cdot 10^{-5}$ М

Рисунок 3.9 – Спектральные кривые поглощения комплекса Arg-Mn (II) в стехиометрическом соотношении 1:1

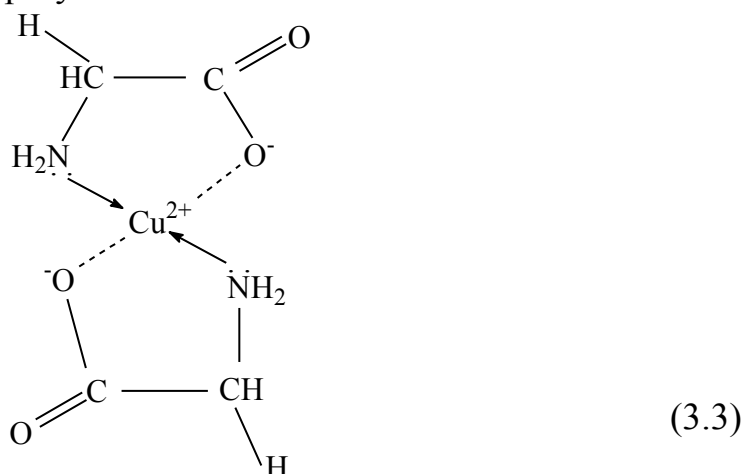
Аналогично связываются марганец-аспарагиновая кислота. Однако, аспарагиновая кислота, имеющая две карбоксильные группы и одну аминогруппу, связывает марганец двумя карбоксильными группами.



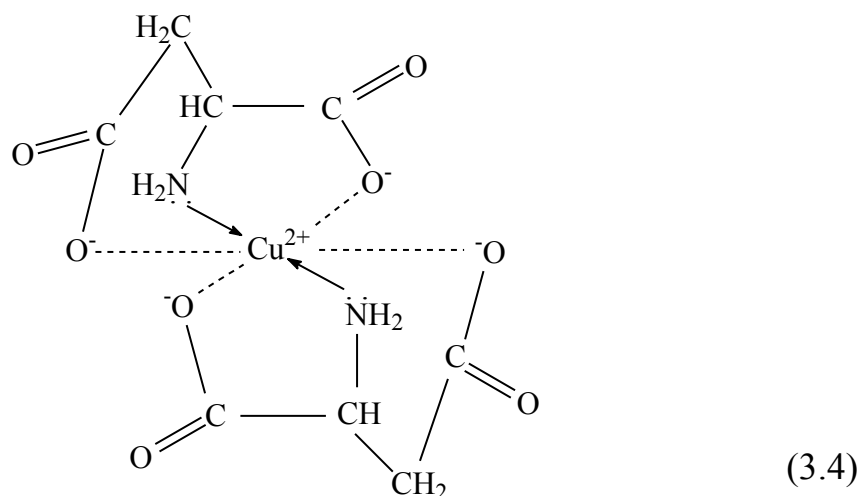
Вследствие этого количество реакционно-связывающих центров аспарагиновой кислоты приблизительно в 2 раза больше чем у глицина и аргинина ($\nu_{\text{PClasp}} = 47,32$ ммоль/Г; $\nu_{\text{PCl gly}} = 28,44$ ммоль/Г; $\nu_{\text{PCl arg}} = 22,09$ ммоль/Г), и, следовательно, концентрационная константа устойчивости комплекса марганца с аспарагиновой кислотой больше концентрационной константы устойчивости комплекса марганца с глицином и аргинином ($\lg K_{\text{lasp}} = 3,56$; $\lg K_{\text{lgly}} = 2,74$; $\lg K_{\text{larg}} = 2,59$).

С ионом меди (II) в растворе аминокислоты при $\text{pH} > 5$ преобладают комплексы с хелатным циклом по карбоксильной и аминогруппе.

На примере глицина образуется пятичленный хелатный комплекс:



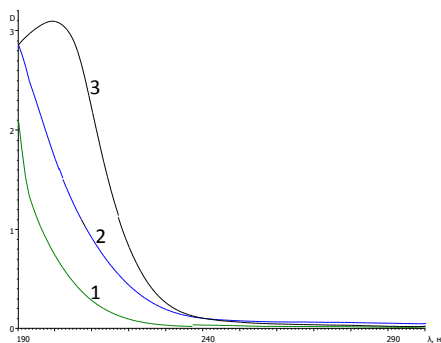
Аспарагиновая кислота при взаимодействии с ионами меди (II) выступает как тридентатный лиганд, образуя пяти- и шестичленные хелатные циклы (COO^- , NH_2 , COO^-):



Вследствие этого концентрационная константа устойчивости меди с аспарагиновой кислотой на порядок больше концентрационной константы устойчивости меди с глицином ($\lg K_{\text{Igly}} = 7,93$; $\lg K_{\text{Iasp}} = 8,79$).

Аргинин, имеющий одну карбоксильную и три аминогруппы, проявляет свойства бидентатного лиганда и образует пятичленный хелатный цикл, вследствие меньшей основности α -аминогруппы, чем ω -групп.

Несколько отличной от литературных сведений концентрационная константа устойчивости комплекса меди (II) с аргинином может быть обусловлена тем, что сам аргинин поглощает ультрафиолетовое излучение (рис. 3.10), которое накладывается на поглощение образующегося комплекса и это в нашем случае учесть невозможно, что приводит к увеличению условной константы устойчивости комплекса, рассчитанной по спектрофотометрическому методу Комаря.



$C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 1 – глицин; 2 – аспарагиновая кислота; 3 – аргинин

Рисунок 3.10 – Ультрафиолетовые спектры чистых аминокислот

Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов двойных смесей аминокислот с металлами были приготовлены модельные растворы, содержащие металл и две аминокислоты (глицин-аспарагиновая кислота; глицин-аргинин и аспарагиновая кислота-аргинин) в различном стехиометрическом соотношении. Рассчитаны количества РСЦ в каждом модельном растворе и определены концентрационные константы устойчивости образующихся комплексов через РСЦ и спектрофотометрическим методом Комаря. Полученные результаты представлены в таблицах 3.4-3.16.

Таблица 3.4 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью глицина и аспарагиновой кислоты в разном стехиометрическом соотношении

	Gly-Asp = 1:1		Gly-Asp = 2:1		Gly-Asp = 1:2	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	45,60 ±1,21	35,88 ±0,87	49,30 ±1,67	29,19 ±0,18	56,88 ±1,42	36,02 ±0,79
lgK ₁ РСЦ	8,53 ±0,21	2,87 ±0,16	8,16 ±0,23	2,91 ±0,23	8,58 ±0,15	3,82 ±0,12
lgK ₁ CFM	8,61	2,93	8,23	2,99	8,67	3,95

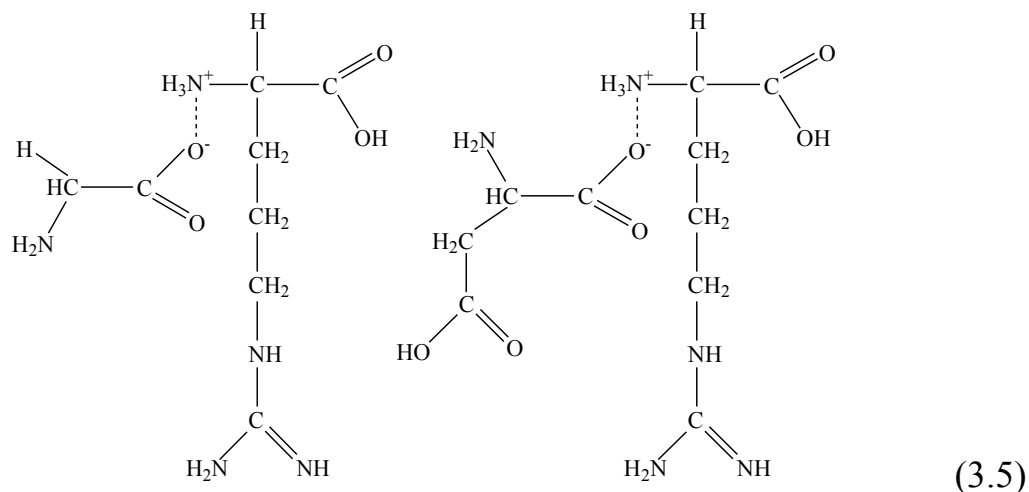
Таблица 3.5 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью глицина и аргинина в разном стехиометрическом соотношении

	Gly-Arg = 1:1		Gly-Arg = 2:1		Gly-Arg = 1:2	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	57,39 ±1,39	29,23 ±0,63	59,17 ±1,52	27,17 ±0,51	56,02 ±1,43	15,75 ±0,39
lgK ₁ РСЦ	8,21 ±0,18	3,06 ±0,12	8,23 ±0,22	2,71 ±0,25	8,14 ±0,12	2,41 ±0,16
lgK ₁ CFM	8,25	3,11	8,29	2,78	8,17	2,50

Таблица 3.6 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью аспарагиновой кислоты и аргинина в разном стехиометрическом соотношении

	Asp-Arg = 1:1		Asp-Arg = 2:1		Asp-Arg = 1:2	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	42,33 ±0,97	32,07 ±0,57	33,88 ±0,71	38,91 ±0,92	45,98 ±1,01	21,49 ±0,45
lgK ₁ РСЦ	8,64 ±0,16	2,73 ±0,23	8,68 ±0,19	3,58 ±0,29	8,35 ±0,18	2,49 ±0,25
lgK ₁ CFM	8,71	2,80	8,76	3,63	8,41	2,56

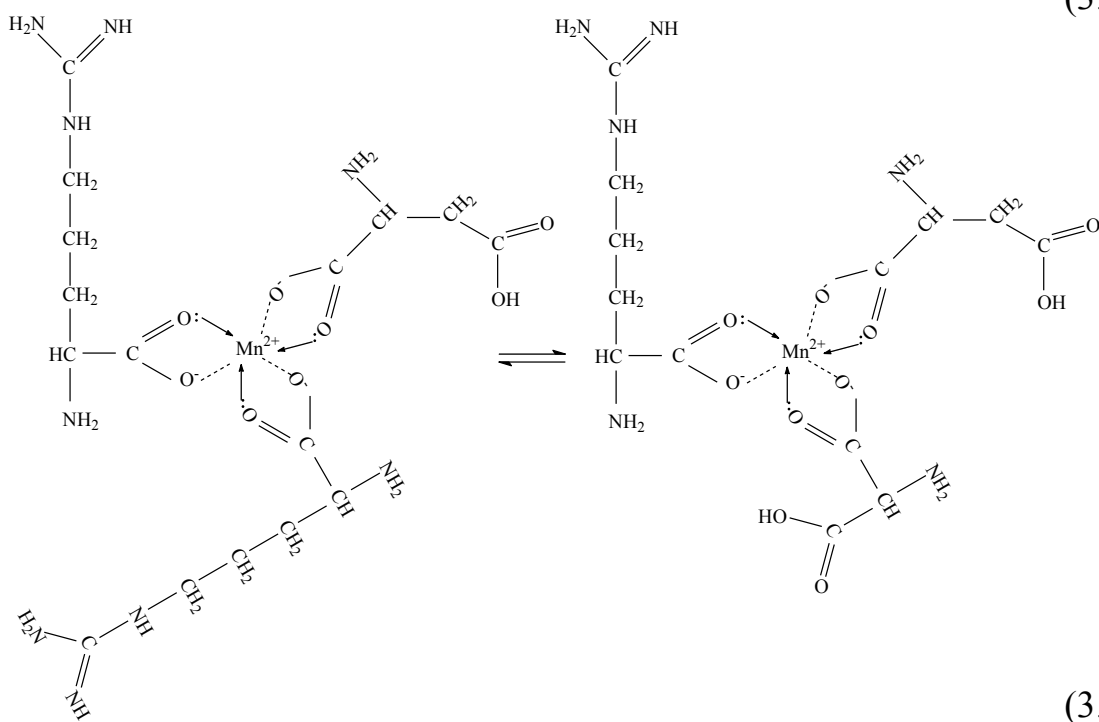
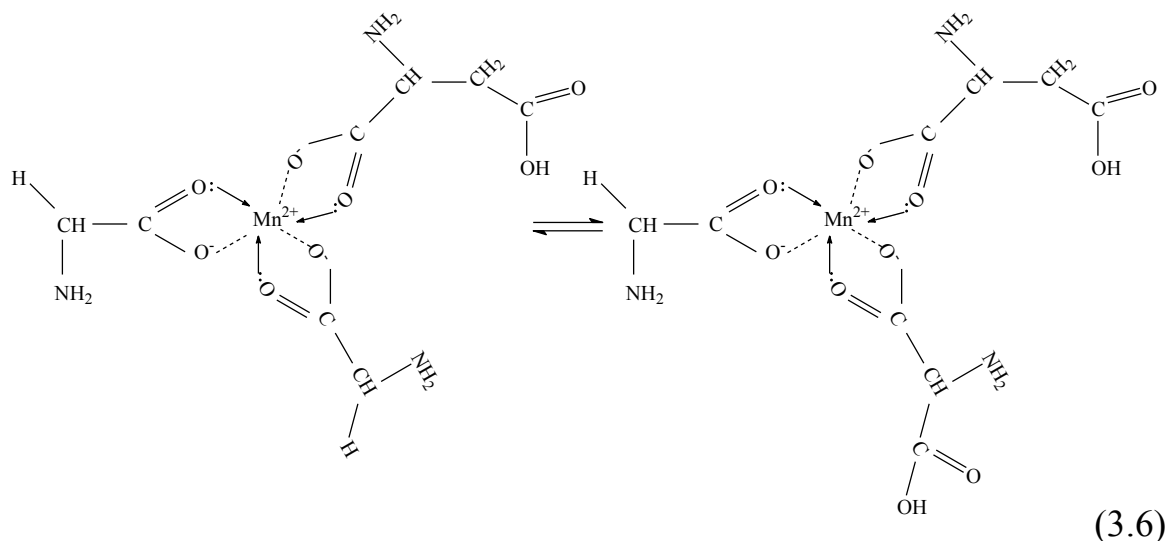
Из полученных данных видно, что в смесях двух аминокислот в различном стехиометрическом соотношении с марганцем (II), аминокислоты ведут себя как индивидуальные лиганды, образуя разнолигандные комплексы марганца (II). За исключением смеси марганца (II) с глицином и аргинином в стехиометрическом соотношении 1:2 и смеси марганца (II) с аспарагиновой кислотой и аргинином в стехиометрическом соотношении 1:2, в которых уменьшение концентрационных констант устойчивости образующихся комплексов и количества РСЦ свидетельствует об образовании комплекса марганца (II) с димером, образованным глицином и аргинином и комплекса марганца (II) с димером, образованным аспарагиновой кислотой и аргинином.



Возможность образования димеров аминокислот (глицин-аргинин и аспарагиновая кислота-аргинин) подтверждается значениями изоэлектрических точек индивидуальных аминокислот: $pI_{gly} = 5,97$; $pI_{asp} = 2,77$; $pI_{arg} = 10,76$ [98, 99]. При проведении исследования pH модельных растворов поддерживалось постоянным и равным 7,00. Таким образом, в модельных растворах глицин и аспарагиновая кислота заряжены отрицательно, а аргинин – положительно.

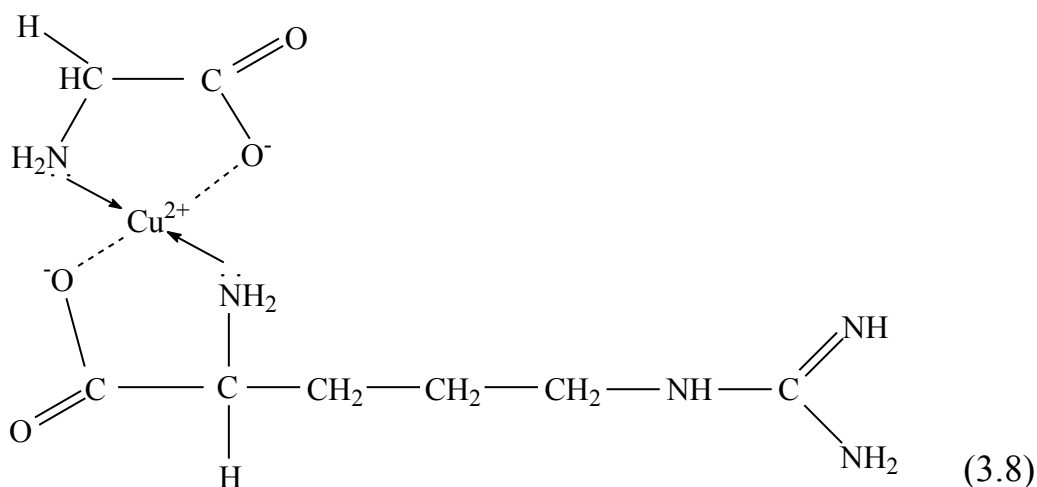
Марганец (II) со смесью двух аминокислот (глицин-аспарагиновая кислота и аспарагиновая кислота-аргинин) в стехиометрическом соотношении 1:1 образует разнолигандный комплекс, в котором не все РСЦ аспарагиновой кислоты принимают участие (вторая карбоксильная группа COO^- может связываться с другим ионом марганца (II) или не участвовать в связывании ионов марганца (II)), вследствие этого концентрационная константа устойчивости

образующихся комплексов близка к концентрационным константам устойчивости комплексов марганца (II) с глицином и аргинином соответственно. В остальных смесях марганца (II) с двумя аминокислотами преимущественно образуется разнолигандный комплекс марганца (II) с аминокислотой, которая находится в избытке в модельном растворе.



В смесях двух аминокислот в различном стехиометрическом соотношении с медью (II), аминокислоты выступают в роли индивидуальных лигандов. Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) со смесью двух аминокислот в стехиометрическом соотношении 1:1 имеют промежуточное значение ($\lg K_{\text{lgly}} = 7,93$; $\lg K_{\text{lasp}} = 8,79$; $\lg K_{\text{larg}} = 8,40$; $\lg K_{\text{lgly-asg}} = 8,53$;

$\lg K_{\text{gly-arg}} = 8,21$; $\lg K_{\text{asp-arg}} = 8,64$), что свидетельствует об образовании разнолигандных комплексов меди.

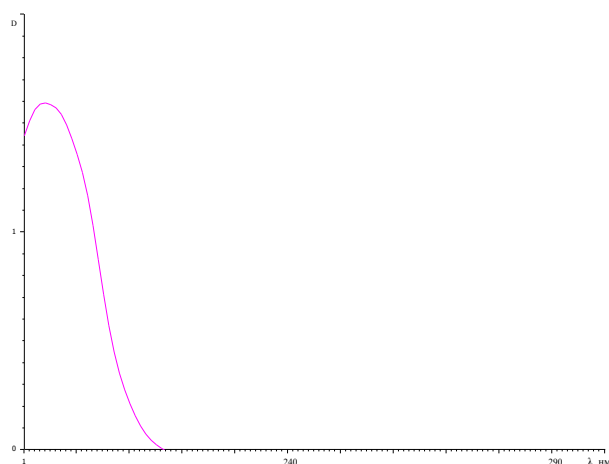


Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов тройной смеси аминокислот с металлами были приготовлены модельные растворы, содержащие металл и три аминокислоты (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) в различном стехиометрическом соотношении. Результаты эксперимента, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) в разном стехиометрическом соотношении

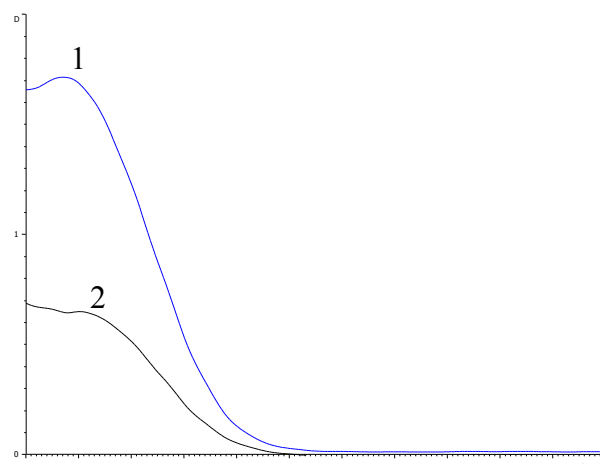
	Gly-Asp-Arg 1:1:1		Gly-Asp-Arg 2:1:1		Gly-Asp-Arg 1:2:1		Gly-Asp-Arg 1:1:2	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	48,02 ±1,09	27,44 ±0,57	51,11 ±1,15	31,58 ±0,65	42,74 ±0,87	36,29 ±0,72	50,24 ±1,21	30,03 ±0,59
$\lg K_1$ РСЦ	9,06 ±0,23	3,47 ±0,29	8,66 ±0,22	3,59 ±0,21	8,81 ±0,19	3,50 ±0,16	9,00 ±0,15	3,50 ±0,18
$\lg K_1$ СФМ	9,21	4,17	8,93	4,24	9,04	4,15	9,15	4,16

Для комплексов марганца (II) со смесью трех аминокислот концентрационные константы устойчивости близки к значению концентрационной константы устойчивости комплекса марганца (II) с аспарагиновой кислотой, следовательно, комплексы марганца (II) со смесью аминокислот следует рассматривать как образование разнолигандных комплексов, в которых координация осуществляется по карбоксильным группам (бидентатно-циклически) преимущественно с аспарагиновой кислотой и за счет ионных взаимодействий притягивается отрицательно заряженный глицин.



$$C_{\text{Gly}}=C_{\text{Asp}}=C_{\text{Arg}}=1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

Рисунок 3.11 – Ультрафиолетовый спектр мо-
дельного раствора смеси трех аминокислот



$$1 - C_{\text{Mn}}=5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; 2 - C_{\text{Mn}}=2,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Рисунок 3.12 – Спектральные кривые поглоще-
ния комплекса Mn (II) со смесью трех амино-
кислот в соотношении 1:1:1:1

Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов индивидуальных углеводов с металлами были приготовлены модельные рас-
творы, содержащие металл и углеводы (глюкоза, мальтоза, декстрин). Полу-
ченные данные в результате эксперимента данные представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и
марганца (II) с индивидуальными углеводами

	Glc		Mal		Dex	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	4,15 ±0,03	13,24 ±0,07	3,11 ±0,04	18,35 ±0,11	2,94 ±0,02	16,21 ±0,09
lgK ₁ РСЦ	0,74 ±0,07	1,65 ±0,12	0,50 ±0,02	2,09 ±0,19	0,19 ±0,01	1,97 ±0,12

Из полученных данных видно, что марганец (II) образует неустойчивые
комплексы с углеводами. Устойчивость комплексов повышается с увеличе-
нием количества гидроксильных групп в лиганде.

В нейтральной и кислых средах полиолы практически не координируют
Cu (II). Для этого необходимо депротонирование хотя бы одной из гидрок-
сильных групп.

Значения концентрационных констант устойчивости металлов с углево-
дами были получены только с помощью подхода РСЦ, так как образующиеся
комплексы не поглощают в средней области (300-200 нм) ультрафиолетового

излучения, что делает невозможным применение спектрометрического метода Комаря.

Для определения концентрационных констант устойчивости комплексов индивидуальных аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) с металлами в присутствии индивидуальных углеводов (глюкоза, мальтоза, крахмал) были приготовлены модельные растворы аминокислот с металлами в присутствии углеводов. Концентрационные константы устойчивости, рассчитанные с помощью спектрометрического метода Комаря и через РСЦ представлены в таблицах 3.9-3.11.

Таблица 3.9 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) с глицином в присутствии углеводов

	Gly		Gly-Glc		Gly-Mal		Gly-Dex	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	60,31 ±1,51	28,44 ±0,71	41,24 ±0,82	18,78 ±0,32	43,25 ±0,91	25,41 ±0,63	46,88 ±0,99	28,36 ±0,69
lgK ₁ РСЦ	7,93 ±0,22	2,74 ±0,13	7,68 ±0,25	3,92 ±0,12	7,73 ±0,20	3,99 ±0,29	7,77 ±0,19	4,41 ±0,12
lgK ₁ CFM	7,84	3,30	8,52	4,76	8,99	5,04	9,18	5,58

Таблица 3.10 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) с аспарагиновой кислотой в присутствии углеводов

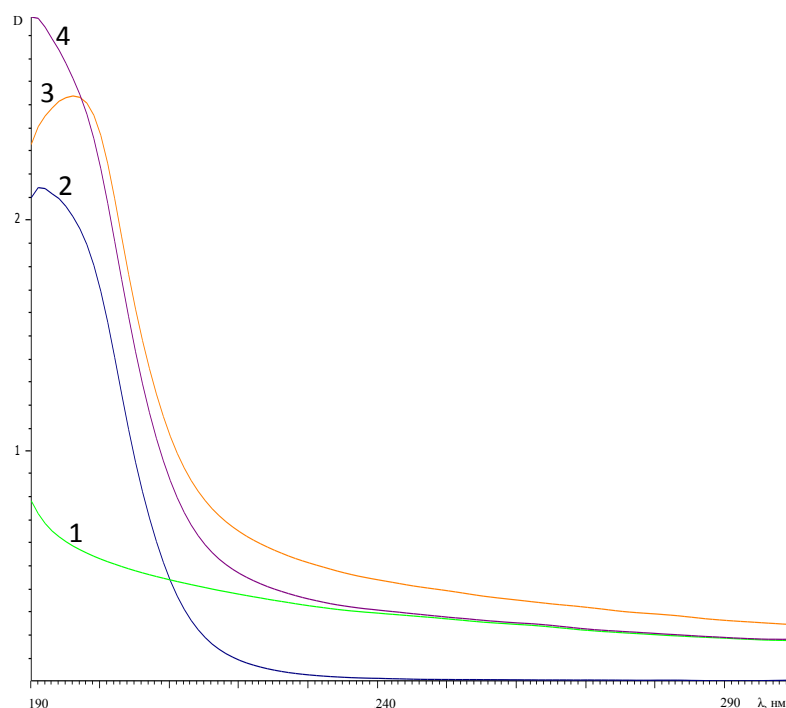
	Asp		Asp-Glc		Asp-Mal		Asp-Dex	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	26,88 ±0,67	47,32 ±1,18	20,51 ±0,44	30,28 ±0,84	16,89 ±0,36	33,50 ±0,91	12,91 ±0,27	40,86 ±0,95
lgK ₁ РСЦ	8,79 ±0,17	3,56 ±0,29	8,60 ±0,16	4,24 ±0,15	8,40 ±0,11	4,25 ±0,29	7,96 ±0,09	4,48 ±0,12
lgK ₁ CFM	8,93	3,56	7,64	4,77	7,22	5,46	7,44	5,96

Таблица 3.11 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) с аргинином в присутствии углеводов

	Arg		Arg-Glc		Arg-Mal		Arg-Dex	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	56,88 ±1,42	22,09 ±0,55	49,22 ±1,13	23,11 ±0,54	41,34 ±0,96	23,76 ±0,57	43,55 ±1,02	25,15 ±0,68
lgK ₁ РСЦ	8,40 ±0,21	2,59 ±0,18	8,30 ±0,17	3,32 ±0,19	7,98 ±0,13	3,36 ±0,17	8,01 ±0,18	3,82 ±0,22
lgK ₁ CFM	8,82	2,56	8,70	3,70	8,17	4,18	7,81	4,50

При образовании комплекса металла с аминокислотой и углеводами при совместном присутствии возможно образование гликопротеидов, которые выступают в роли единого лиганда с образованием О, N-гликозидных связей.

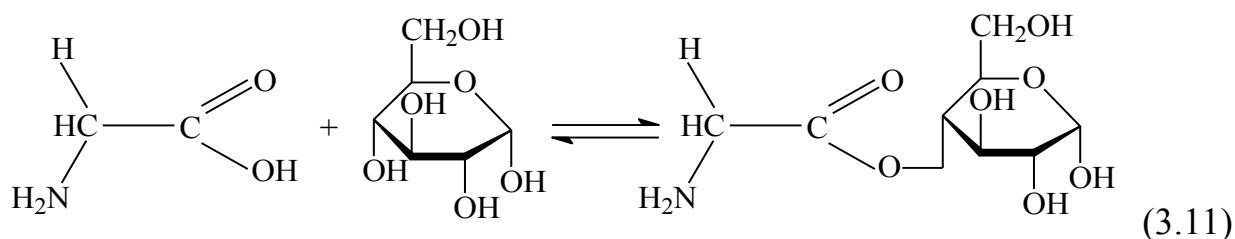
Образование гликопротеидов подтверждается сравнением экспериментально полученного УФ-спектра смеси биолигандов с теоретически рассчитанным. Так, например, при сравнении экспериментально полученного и теоретически рассчитанного ультрафиолетовых спектров смеси аргинина с декстрином (рис. 3.13) видно, что экспериментальный спектр в отличие от теоретически рассчитанного имеет максимум поглощения на длине волны 196 нм, что свидетельствует об образовании гликопротеида.



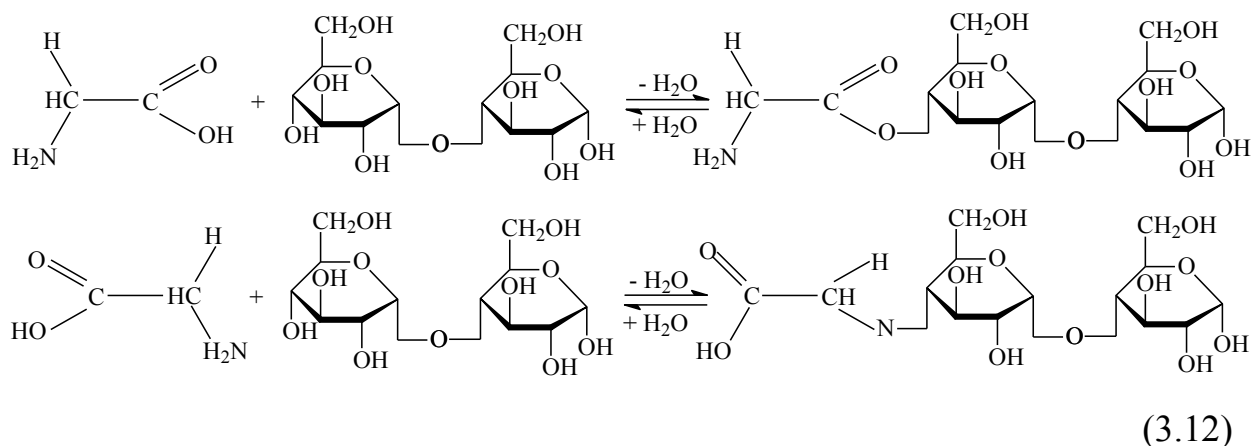
$C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 1 – декстрин; 2 – аргинин; 3 – смесь эксп.; 4 – смесь расч.

Рисунок 3.13 – УФ-спектры аргинина, декстрина и их смеси

Взаимодействие аминокислот с глюкозой идёт с образованием О-гликозидных связей.



Взаимодействие аминокислот с олиго- и полисахаридами происходит с образованием как О-гликозидных связей так и N-гликозидных.



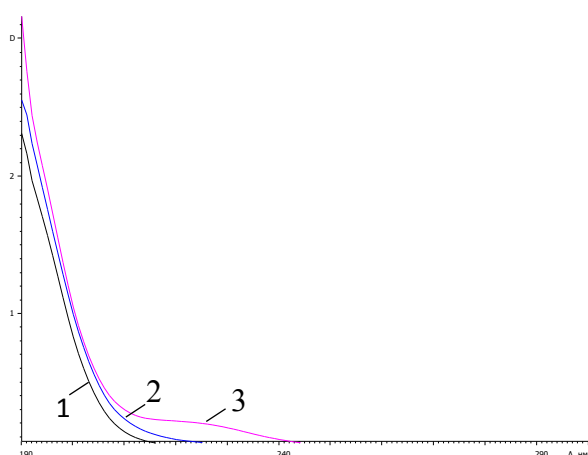
Образование гликопротеида ведёт к увеличению углеводородной цепи и уменьшению стерических эффектов вследствие пространственных затруднений, что способствует образованию октаэдрических комплексов марганца (II) как наиболее характерных, вследствие чего устойчивость комплексов повышается.

Уменьшение концентрационных констант устойчивости комплексов меди (II) с гликопротеидами обусловлено пространственными стерическими затруднениями, возникающими при образовании хелатного комплекса, так как для меди (II) наиболее характерно образование комплексов имеющих плоскостную конфигурацию.

Различие в некоторых случаях на 0,5-1,5 порядка концентрационных констант устойчивости образующихся комплексов, рассчитанных по двум методам, обусловлено тем, что при расчете концентрационных констант по спектрометрическому методу Комаря не представляется возможным учесть молярный коэффициент светопоглощения несвязанного в комплекс гликопротеида и наложения друг на друга спектров образующихся комплексов металлов с биолигандами.

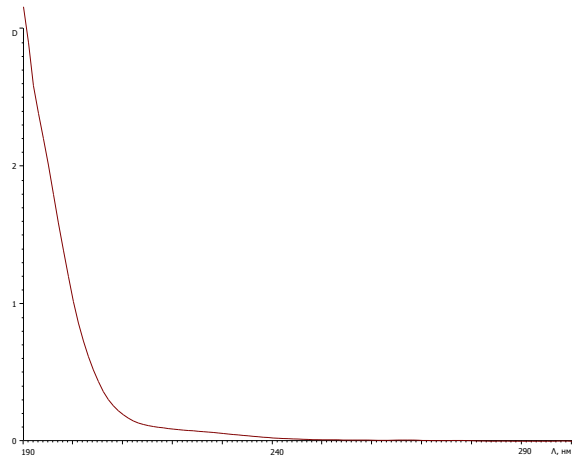
Для определения концентрационных констант устойчивости металлов со смесью аминокислот в присутствии индивидуальных углеводов, а также металлов со смесью аминокислот и углеводов были приготовлены модельные

растворы смеси аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) с металлами в присутствии индивидуальных углеводов (глюкоза, мальтоза, декстрин) и в присутствии смеси углеводов (рис. 3.14 и 3.15). С помощью спектрометрического метода Комаря и подхода РСЦ рассчитаны концентрационные константы устойчивости образующихся комплексов. Полученные данные представлены в таблицах 3.12 и 3.13.



$C = 1 \cdot 10^{-3}$ М; 1 – глюкоза; 2 – мальтоза; 3 – декстрин

Рисунок 3.14 – Спектральные кривые поглощения смеси аминокислот в присутствии углеводов



$C = 1 \cdot 10^{-3}$ М

Рисунок 3.15 – Спектральные кривые поглощения смеси аминокислот со смесью углеводов

Таблица 3.12 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) в присутствии углеводов

	Смесь аминокислот		Смесь аминокислот-Глюкоза		Смесь аминокислот-Мальтоза		Смесь аминокислот-Декстрин	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	48,02 $\pm 1,09$	27,44 $\pm 0,57$	46,31 $\pm 0,92$	42,55 $\pm 0,87$	46,50 $\pm 0,86$	37,02 $\pm 0,74$	47,56 $\pm 0,98$	34,04 $\pm 0,63$
$\lg K_1$ РСЦ	9,06 $\pm 0,23$	3,47 $\pm 0,29$	8,81 $\pm 0,12$	4,91 $\pm 0,20$	8,83 $\pm 0,15$	4,67 $\pm 0,12$	8,89 $\pm 0,21$	4,02 $\pm 0,09$
$\lg K_1$ CFM	9,21	4,17	9,09	5,39	9,12	4,97	9,32	4,49

Таблица 3.13 – Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) и марганца (II) со смесью аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) со смесью углеводов (глюкоза, мальтоза, декстрин)

	Смесь аминокислот со смесью углеводов	
	Cu (II)	Mn (II)
Количество РСЦ, ммоль/г	47,22 $\pm 0,69$	39,85 $\pm 0,13$
$\lg K_1$ РСЦ	8,80 $\pm 0,13$	4,42 $\pm 0,29$
$\lg K_1$ CFM	9,93	4,92

Концентрационные константы устойчивости комплексов марганца (II) с аминокислотами в присутствии углеводов несколько увеличивается; в то время как условные константы устойчивости комплексов меди (II) – незначительно уменьшаются (таблица 3.12).

Вероятно, это можно объяснить тем, что углеводы в присутствии марганца (II) выступают как дополнительные лиганды, что подтверждается увеличением количества реакционно-связывающих центров и отсутствием максимумов поглощения на спектральных кривых модельных растворов соответствующих смесей биолигандов, стабилизируя обычно неустойчивые комплексы марганца в низких степенях окисления, причем, стабилизация тем сильнее, чем больше доступных гидроксильных групп в лиганде, поскольку катионы марганца (II) сильнее координируются с гидроксильной группой, чем с карбоксильной.

Для меди (II) образование комплексов с углеводами в нейтральных и слабокислых средах не характерно. Уменьшение концентрационной константы устойчивости комплексов меди (II) со смесью аминокислот в присутствии углеводов обусловлено, вероятно, взаимодействием аминокислот с углеводами с образованием гликопротеидов и, вследствие этого, уменьшением числа электронодонорных групп, принимающих участие в связывании меди (II).

Для комплексов марганца (II) концентрационные константы устойчивости комплексов со смесью аминокислот и углеводов сопоставимы с концентрационными константами устойчивости комплексов марганца (II) со смесью аминокислот в присутствии мальтозы.

Для комплексов меди (II) концентрационные константы устойчивости комплексов со смесью аминокислот и углеводов сопоставимы с концентрационными константами устойчивости комплексов аминокислот в присутствии индивидуальных углеводов.

В результате проведенного исследования двумя различными методами были определены концентрационные константы устойчивости и состав образующихся комплексов меди (II) и марганца (II) с аминокислотами (глицин, аспарагиновая кислота и аргинин) и их смесями в различном стехиометрическом соотношении, углеводами (глюкоза, мальтоза, декстрин), смесью аминокислот и углеводов. Значения концентрационных констант устойчивости, определенные с помощью подхода РСЦ и спектрометрического метода Комаря различаются в среднем на 0,5-1,0 порядка, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Учитывая значения концентрационных констант устойчивости ионов меди (II) и марганца (II) с биолигандами, можно предположить, что при определенных условиях возможно извлечение тяжелых металлов, связанных с органическими соединениями твердой фазы осадка в водную фазу виде истинно растворимых или коллоидных частиц.

4 Смещение равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы различных по природе соединений

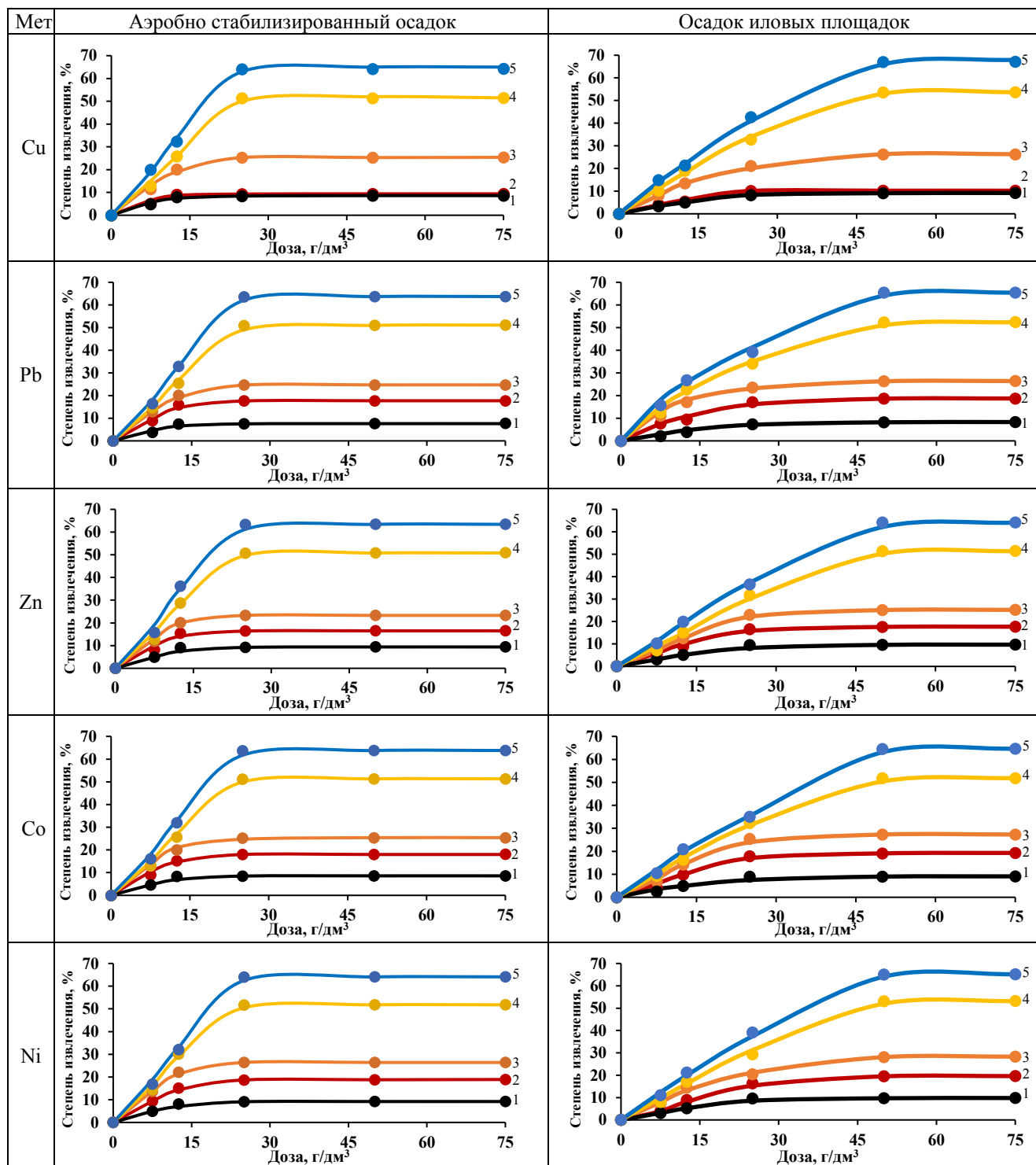
4.1 Изучение влияния физико-химических параметров на степень извлечения металлов из твердой фазы аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок при введении в их системы различных по природе соединений

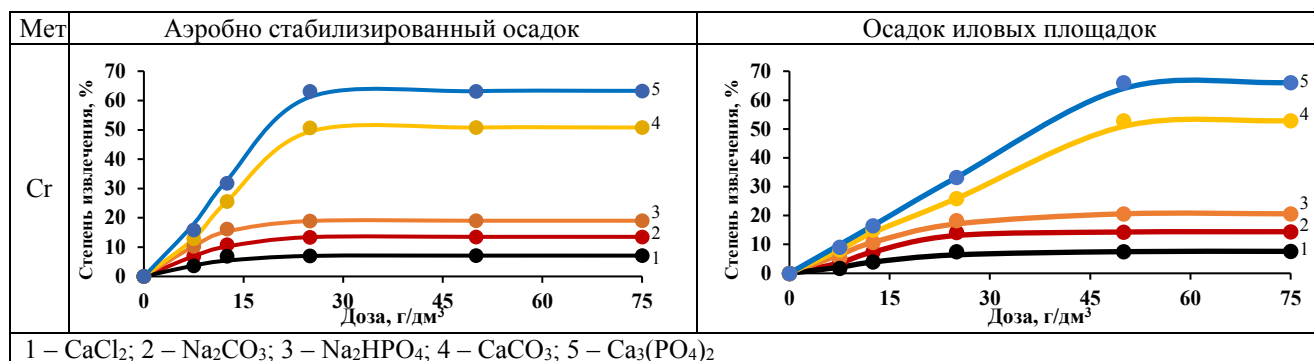
Решение проблемы утилизации осадков биологических очистных сооружений позволяет решить не только природоохранную задачу, но и экономическую, содействуя восполнению сырьевых и природных ресурсов. Высокое содержание органических веществ в осадках биологических очистных сооружений делает их перспективным сырьем для получения бензина, углей и других продуктов при использовании пиролиза, а высокое содержание биогенных элементов обуславливает их применение в качестве удобрения и почвогрунтов в сельском и лесопарковом хозяйстве, если будут найдены методы очистки осадков от тяжелых металлов.

Наиболее перспективными методами очистки аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов, по нашему мнению, являются методы, основанные на смещении равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в их системы различных по природе соединений, в частности, методы замещения тяжелых металлов в осадках на нетоксичные металлы, такие как кальций или магний, наличие которых в осадке значительно улучшит его потребительские свойства для использования в сельском хозяйстве, так как в результате введения кальция (магния) могут получаться ценные органоминеральные удобрения для кислых почв, которые наиболее характерны для Северо-Запада России и других регионов страны [34].

Для изучения обратимости процесса в системах аэробно стабилизированный осадок (осадок иловых площадок) – металлы вводили малорастворимые кальциевые соединения (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и растворимые соединения, содержащие тот же анион (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 ;) или катион (CaCl_2), что и малорастворимые кальциевые соединения в разных дозах (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Зависимость степени извлечения металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от природы и дозы вводимого соединения

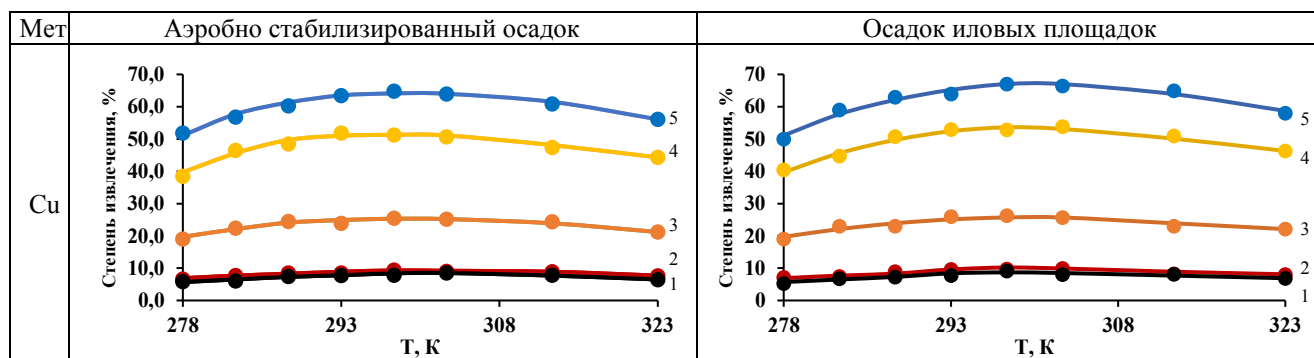




Из полученных данных видно, что введение растворимых соединений CaCl₂ и Na₂CO₃ позволяет извлекать металлы из осадков на уровне 10-20%, при этом влияние дозы вносимых соединений незначительно. Введение растворимого Na₂HPO₄ приводит к увеличению степени извлечения металлов до 25-30%. Максимальное извлечение металлов достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в дозах 25 г/дм³ для аэробно стабилизированного осадка и 50 г/дм³ – для осадка иловых площадок и составляет 50-65%.

Изучено влияние температуры и времени перемешивания осадков с различными по природе соединениями на степень извлечения меди (табл. 4.2 и 4.3).

Таблица 4.2 – Зависимость степени извлечения металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении различных по природе соединений от температуры



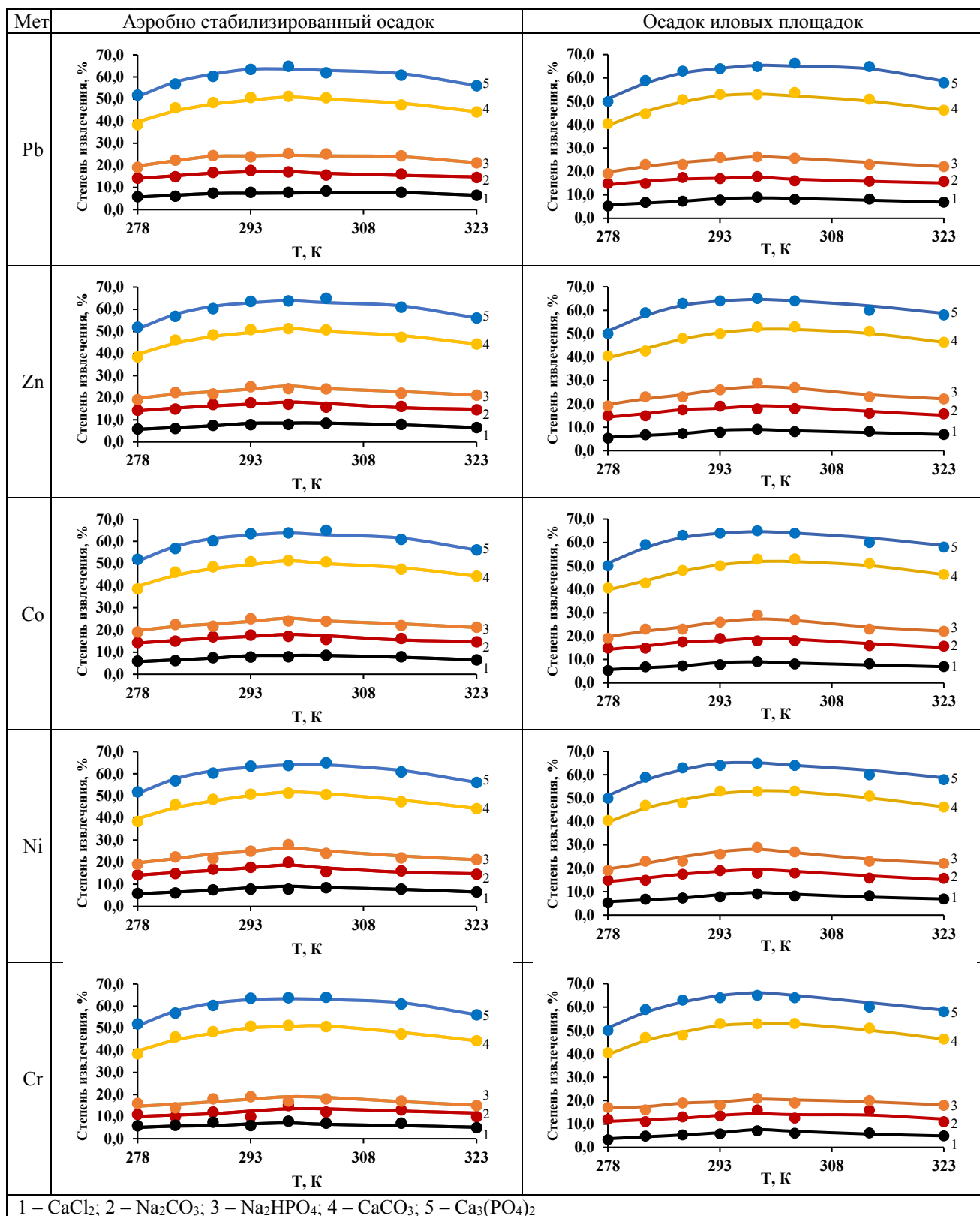
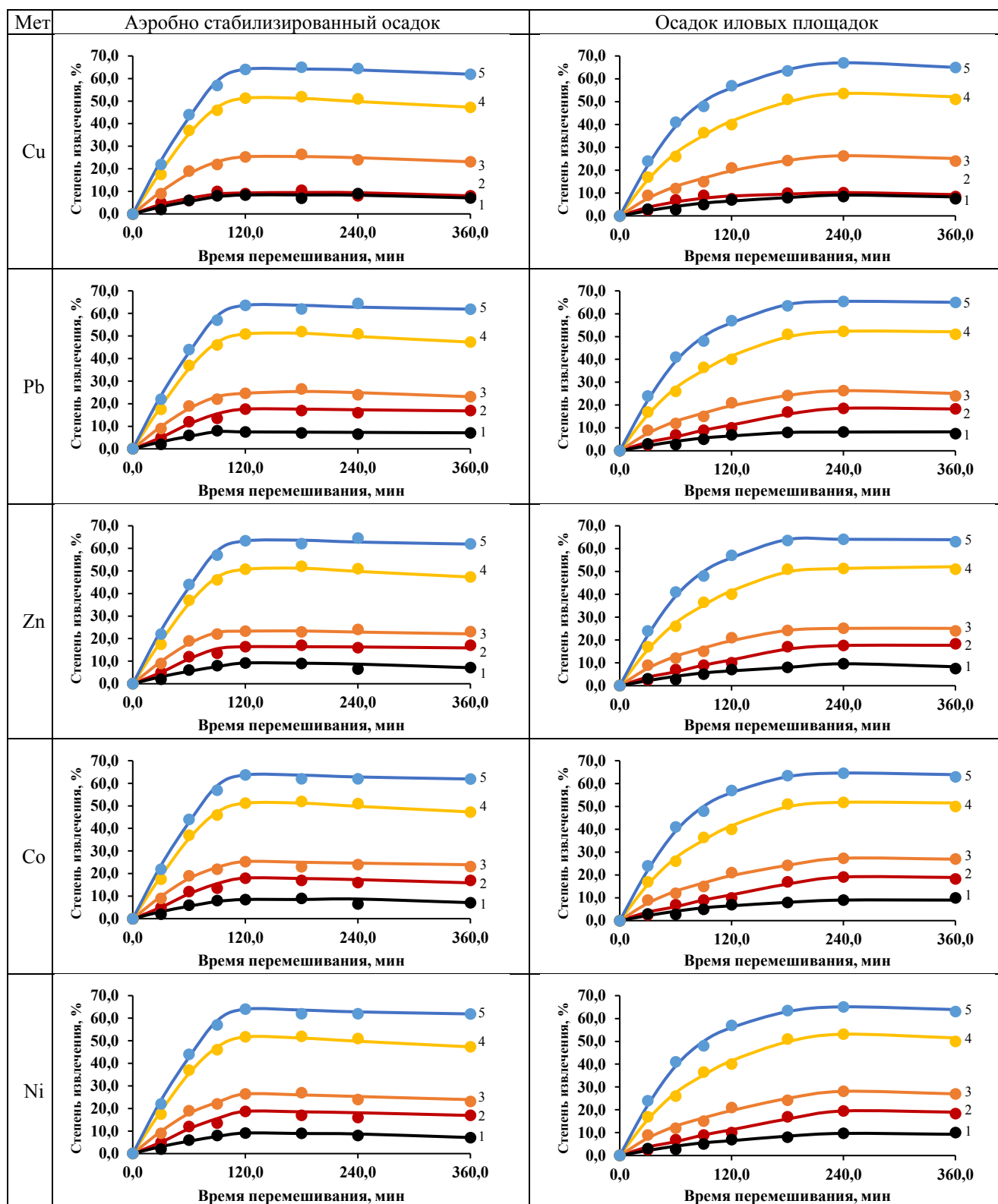
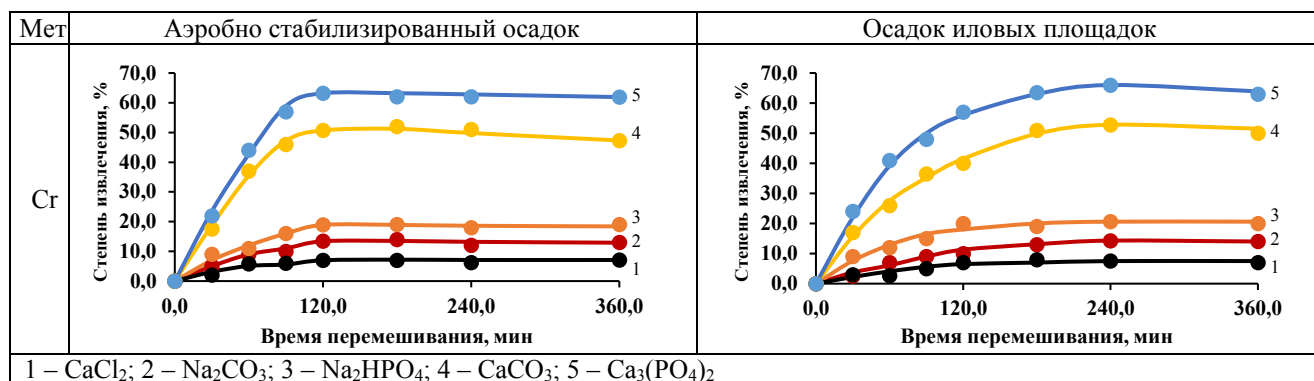


Таблица 4.3 – Зависимость степени извлечения металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении различных по природе соединений от времени перемешивания





Из полученных данных видно, что доза вносимых соединений, температура и время перемешивания влияют на степень извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении малорастворимых кальциевых соединений. Установлено, что оптимальной температурой извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении малорастворимых кальциевых соединений является 298 К. Оптимальное время перемешивания системы аэробно стабилизированный осадок-вносимое соединение при введении малорастворимых кальциевых соединений составляет 2 часа, а для системы осадок иловых площадок-вносимое соединение – 4 часа.

4.2 Изучение форм металлов, извлекаемых из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после обработки осадков различными по природе соединениями

Для определения форм металлов, извлекаемых из соединений твердой фазы аэробно стабилизированного осадка после обработки различными по природе соединениями, использовали указанные схемы рационального анализа. На рисунке 4.1 приведены формы связывания металлов, оставшиеся после введения малорастворимых кальциевых соединений и растворимых соединений, содержащих тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения в аэробно стабилизированный осадок.

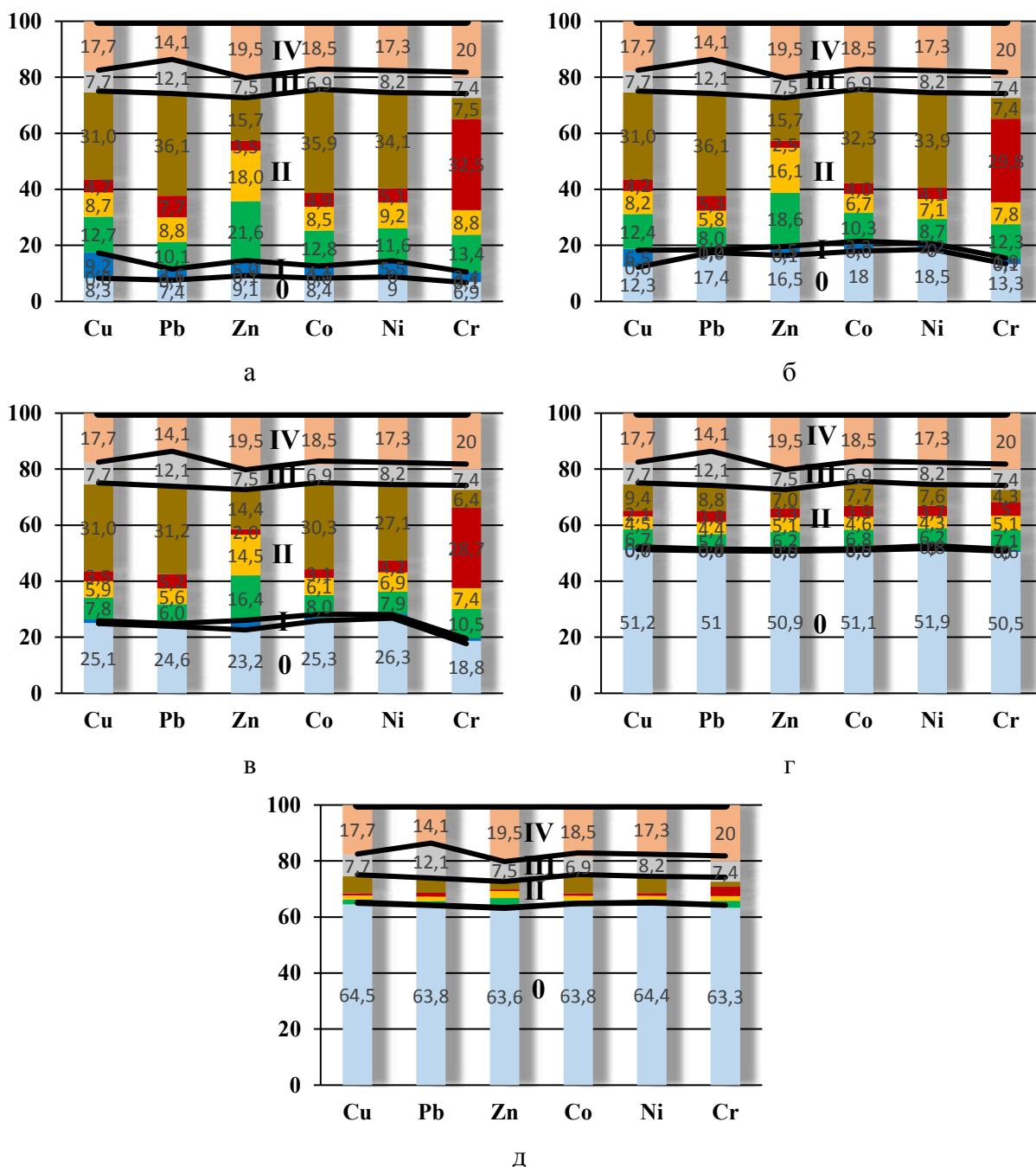
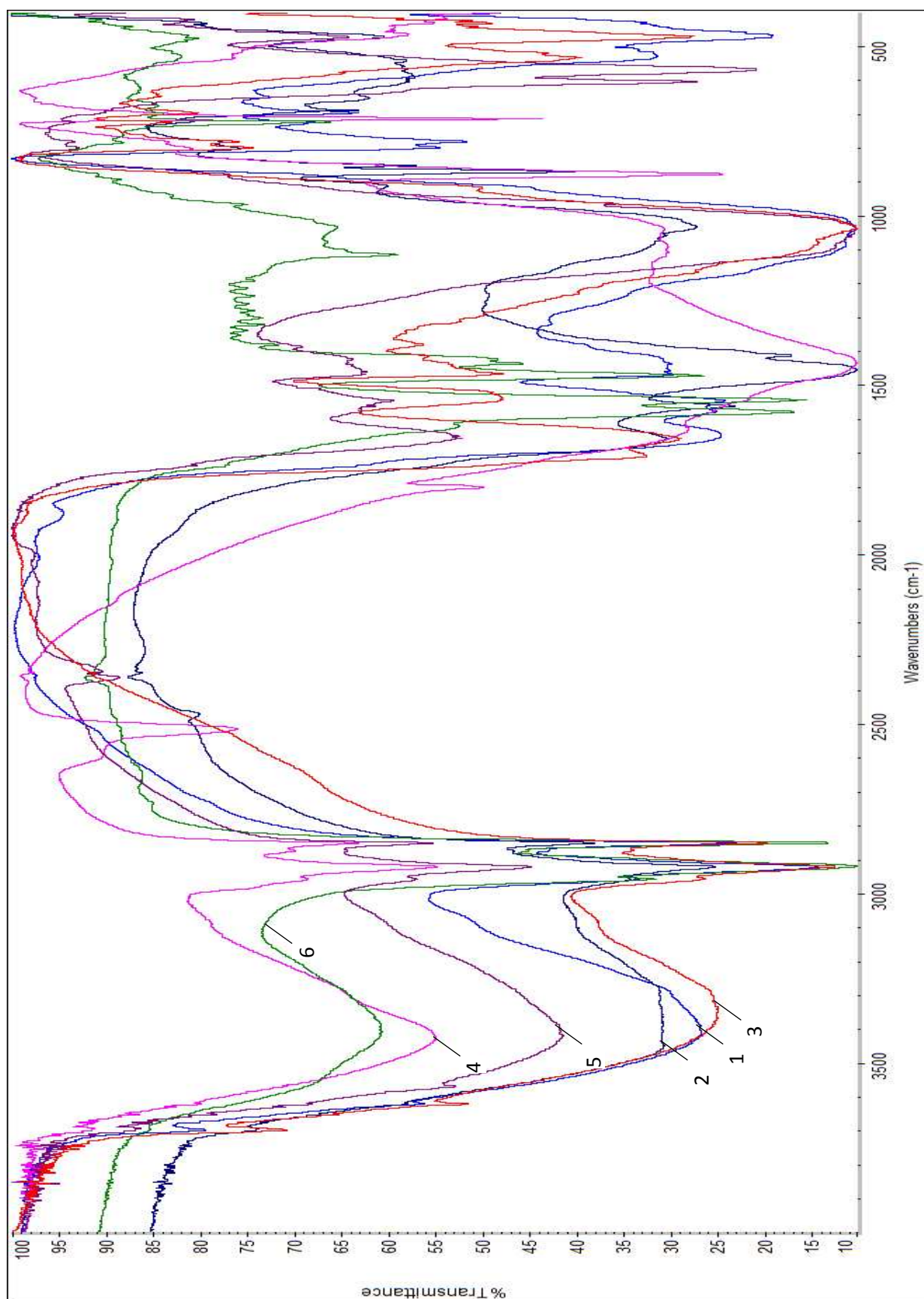


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: 0 – степень извлечения металлов; I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, хелатированные и хемосорбированные; IV – формы металлов, соосажденные на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения.

Объединенная схема рационального анализа: ■ – степень извлечения металлов; ■ – водорастворимая; ■ – обменная; ■ – соосажденная с карбонатами Ca и Mg; ■ – соосажденная с гидроксидами Mn (IV); ■ – соосажденная с гидроксидами Fe (III); ■ – связанная с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – хелатированные; ■ – соосажденные по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах

Рисунок 4.1 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания), оставшихся после введения CaCl_2 (а), Na_2CO_3 (б), Na_2HPO_4 (в), CaCO_3 (г) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (д) в аэробно стабилизированный осадок

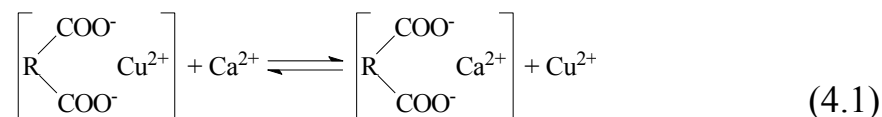
На рисунке 4.2 представлены инфракрасные спектры аэробно стабилизированного осадка после введения различных по природе соединений.



- | | |
|--|---|
| 1 – осадок до обработки; | 2 – осадок, обработанный NaHCO_3 ; |
| 3 – осадок, обработанный Na_2CO_3 ; | 4 – осадок, обработанный CaCO_3 ; |
| 5 – осадок, обработанный Na_2HPO_4 ; | 6 – осадок, обработанный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ |

Рисунок 4.2 – Спектры твердых фаз аэробно стабилизированного осадка

При введении в аэробно стабилизированный осадок растворимых соединений, содержащих тот же катион, что и малорастворимые кальциевые соединения и воздушном перемешивании в течении двух часов извлекаются преимущественно ионы металлов, связанные с соединениями осадка по механизму ионного обмена и водорастворимые формы.



Введение растворимых карбонат- и фосфат-ионов нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосажденных с карбонатами кальция (II) и магния (II), гидроксидами железа (III) и марганца (IV) по механизмам адсорбции и окклюзии, вследствие чего, в водные фазы осадков переходят металлы, соосажденные с указанными компонентами в виде коллоидов карбонатов и фосфатов тяжелых металлов.

pPP(CuCO ₃) = 9,60;	pPP(Cu ₃ (PO ₄) ₂) = 36,89;
pPP(PbCO ₃) = 13,13;	pPP(Pb ₃ (PO ₄) ₂) = 42,10;
pPP(ZnCO ₃) = 10,84;	pPP(Zn ₃ (PO ₄) ₂) = 32,04;
pPP(CoCO ₃) = 9,98;	pPP(Co ₃ (PO ₄) ₂) = 34,69;
pPP(NiCO ₃) = 6,87;	pPP(Ni ₃ (PO ₄) ₂) = 31,30;
	pPP(CrPO ₄) = 17,00.

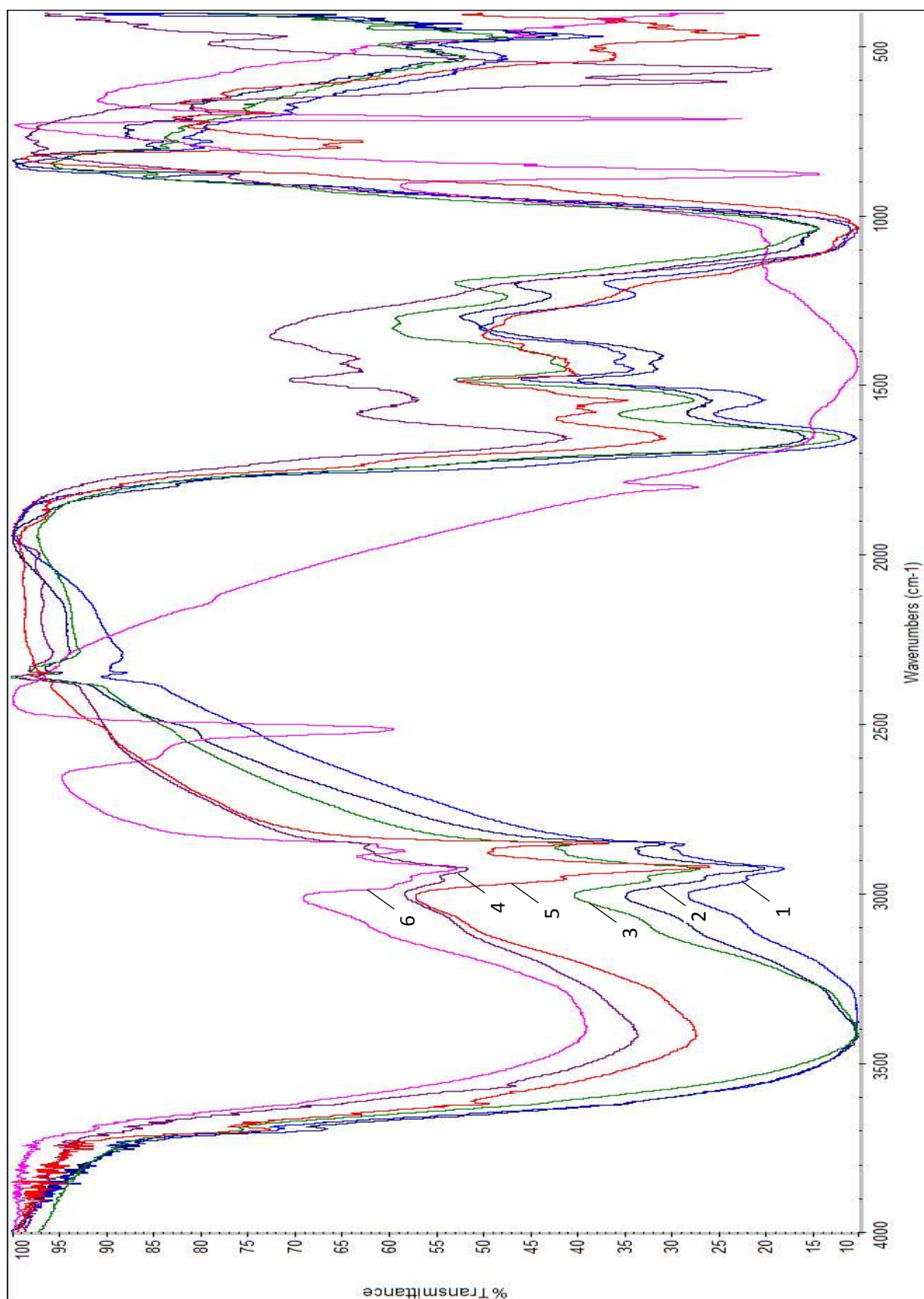
Введение карбоната и фосфата кальция в аэробно стабилизированный осадок приводит к тому, что адсорбированные на поверхности кальциевого материала органические вещества и другие соединения осадка попадают в условия высокой концентрации ионов кальция вследствие частичного растворения минерального вещества под действием органических кислот и воздействия микроорганизмов. В результате на поверхности кальциевого материала происходит выделение металлов из различных форм связывания с образованием аквагидрокомплексов металлов, учитывая pH осадков (7,2). Осажденные аквагидрокомплексы металлов, обладая отличной от фосфата и карбоната кальция кристаллической решеткой, не могут удерживаться прочно на их

поверхности и при интенсивном перемешивании переходят в водную фазу осадков в коллоидном состоянии.

Фосфат кальция, кроме того, в значительной степени нарушает адсорбционное равновесие металлов, соосажденных с карбонатами кальция (II) и магния (II), гидроксидами железа (III) и марганца (IV) по механизмам адсорбции и окклюзии. Вследствие этого в водную фазу осадка переходят водорастворимые и ионообменные формы, значительная часть соосажденных металлов с гидроксидами железа (III) и марганца (IV), с карбонатами кальция (II) и магния (II), и связанные с органическими соединениями по механизму комплексообразования.

Ионы металлов, образующие устойчивые и хелатные комплексные соединения с органическими соединениями осадков, и ионы металлов, соосажденные по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах, не извлекаются при контакте с вводимыми соединениями независимо от их природы.

Исследования однолетнего осадка с иловых площадок после его контакта с малорастворимыми кальциевыми соединениями и растворимыми соединениями, содержащими тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения свидетельствуют о незначительном изменении подвижности соединений по сравнению с аэробно стабилизированным осадком. На рисунке 4.3 представлены инфракрасные спектры осадка иловых площадок после введения различных по природе соединений. Формы связывания металлов, оставшиеся после введения малорастворимых кальциевых соединений и растворимых соединений, содержащих тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения в осадок иловых площадок представлены на рисунке 4.4.



- | | |
|--|---|
| 1 – осадок до обработки; | 2 – осадок, обработанный NaHCO_3 ; |
| 3 – осадок, обработанный Na_2CO_3 ; | 4 – осадок, обработанный CaCO_3 ; |
| 5 – осадок, обработанный Na_2HPO_4 ; | 6 – осадок, обработанный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ |

Рисунок 4.3– Спектры твердых фаз осадка иловых площадок сроком хранения 1 год

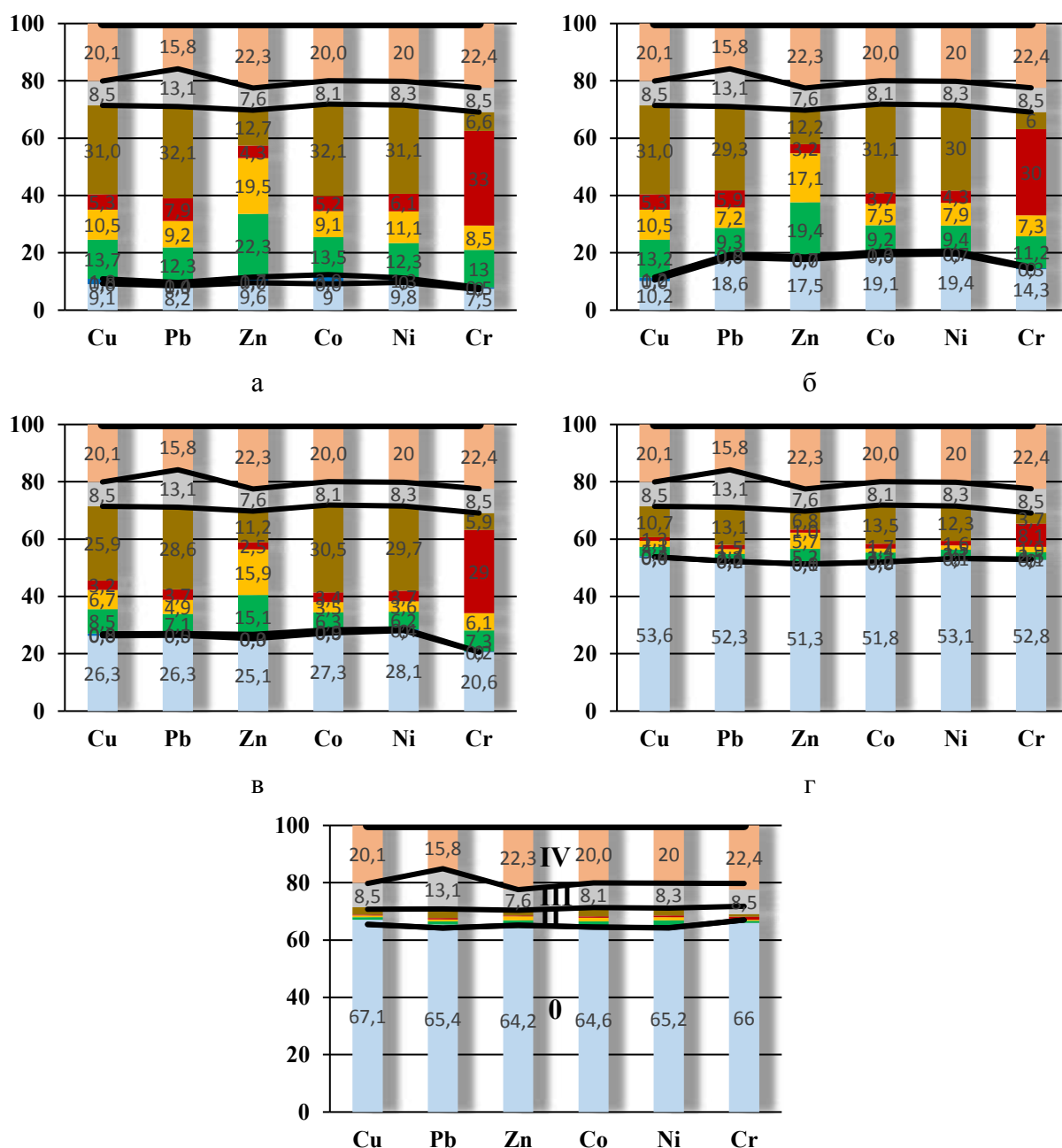


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: 0 – степень извлечения металлов; I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, хелатированные и хемосорбированные; IV – формы металлов, соосажденные на силикатах и алюмосиликатах по механизму изоморфного замещения.

Объединенная схема рационального анализа: ■ – степень извлечения металлов; ■ – водорастворимая; ■ – обменная; ■ – соосажденная с карбонатами Ca и Mg; ■ – соосажденная с гидроксидами Mn (IV); ■ – соосажденная с гидроксидами Fe (III); ■ – связанная с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – хелатированные; ■ – соосажденные по механизму изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах

Рисунок 4.4 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания), оставшихся после введения CaCl_2 (а), Na_2CO_3 (б), Na_2HPO_4 (в), CaCO_3 (г) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (д) в осадок иловых площадок

Исходя из этого, можно сделать заключение, что для осуществления смещения равновесия обратимых процессов необходима поверхность. Первой стадией процесса является адсорбция компонентов аэробно стабилизированного осадка (осадка иловых площадок) на поверхности малорастворимых кальциевых соединений, второй стадией – ионный обмен и замещение.

Концентрации металлов в осадках после контакта с малорастворимыми кальциевыми соединениями в течении 2 (4) часов удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011.

4.3 Извлечение металлов из водной фазы после очистки аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок

Тяжелые металлы переходят из условно твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок в водную фазу в истинно растворенном состоянии и в виде коллоидных частиц [102, 103]. Концентрации металлов в водной фазе осадков после разделения фаз представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Концентрации металлов в водной фазе после контакта осадков с фосфатом кальция дозами 25 г/дм³ и 50 г/дм³ в течение 2 и 4 часов соответственно

Объект	Концентрации металлов, мг/дм ³					
	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr
Аэробно стабилизированный осадок	71±4	28±1	145±6	23±1	27±1	9±0,3
Осадок иловых площадок (1 год хранения)	128±5	42±2	236±8	25±1	32±1	10±0,3

Для удаления металлов из водной фазы возможно применение осаждения в виде гидроксидов. Наиболее полное осаждение металлов в виде гидроксидов происходит при pH = 8,5-9,5. Добавление катионного флокулянта «Простол» в концентрации 20 мг/дм³ приводит к достижению остаточных концентраций металлов в очищенной воде на уровне десятых мг/дм³ уже при pH = 7,5 [104].

Очистку водной фазы от металлов также можно осуществить адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбента бентонитовой глины, модифицированной полигидроксокомплексами алюминия в концентрации 3 ммоль Al^{3+} /г сорбента [105].

В основе получения таких сорбентов лежит реакция замещения межслоевых обменных катионов исходного минерала на олигомерные полигидроксо-катионы [106-108]. Преимуществом пилларсорбентов по сравнению с синтетическими цеолитами является их большая открытая микропористость, что улучшает кинетику сорбционных и каталитических процессов, а также относительная дешевизна, что немаловажно для применения их в процессах очистки водной фазы после обезвреживания аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок.

Природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения относится к осадочному типу, образовавшемуся в озёрных континентальных условиях. За-лежь представлена монтмориллонитовыми и гидрослюдисто-монтмориллонитовыми глинами.

Бентонитовые глины Даш-Салахлинского месторождения содержат более 85% монтмориллонита, в обменном комплексе которого преобладают катионы натрия и магния. Содержание обменных катионов в среднем составляет 92-98 мэкв/100 г. Элементный состав исходного бентонита представлен в таблице 4.5 [109, 110].

Таблица 4.5 – Элементный состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения

Химический элемент	Al	Fe	Si	Ca	K	Ti
Содержание, %	4.8	29.1	40.7	16.1	4.8	2.8

Модифицирование природного бентонита полигидроксокатионами алюминия методом «золь-гель» (соосаждения) проводили следующим образом: в водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии равен 8) добавляли соль $Al(NO_3)_3 \cdot 12H_2O$ в количе-

ствах, при которых концентрация алюминия (III) составляла 3 ммоль/г бентонита. Далее в приготовленную суспензию добавляли раствор NaOH в концентрации 0,5 моль/дм³ и в течение суток суспензию подвергали старению при комнатной температуре. Через 24 часа, полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы, отмывали водой и высушивали при 80°C.

В качестве тестирующего катиона изучена адсорбция ионов меди (II) в диапазоне концентраций 100-500 мг/дм³ на модифицированной бентонитовой глине. Изотерма адсорбции представлена на рисунке 4.3.

Для обработки экспериментальных данных было выбрано несколько уравнений теории адсорбции: мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, полимолекулярной адсорбции БЭТ, теории объемного заполнения микропор. Линейность изотермы адсорбции в координатах уравнения является обязательным условием при доказательстве правомерности применения уравнения (рис. 4.5-4.8) [111-115].

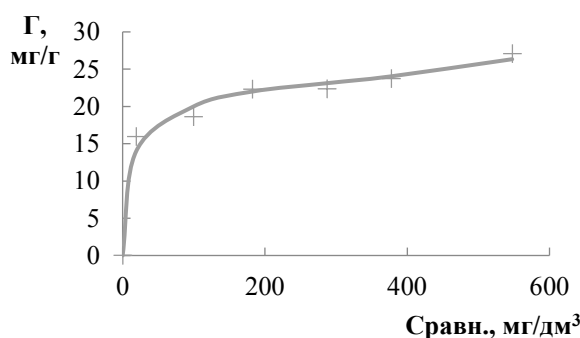


Рисунок 4.5 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на бентонитовой глине, модифицированной 3 ммоль Al^{3+} на 1 г сорбента

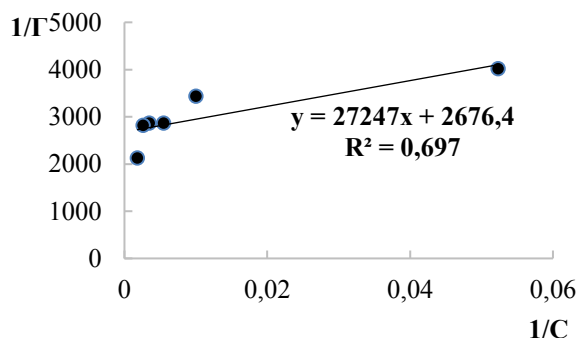


Рисунок 4.6 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на бентонитовой глине, модифицированной 3 ммоль Al^{3+} /г, в координатах уравнения Ленгмюра

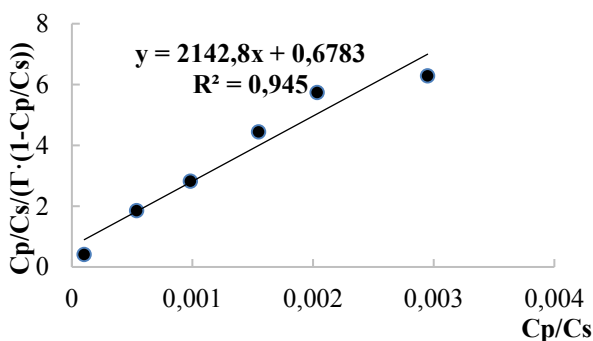


Рисунок 4.7 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на бентонитовой глине, модифицированной 3 ммоль Al^{3+} /г, в координатах уравнения БЭТ

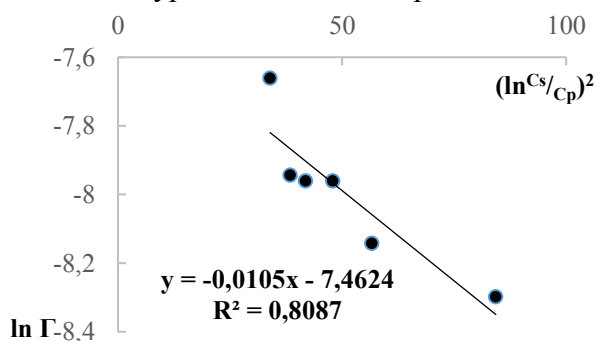


Рисунок 4.8 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на бентонитовой глине, модифицированной 3 ммоль Al^{3+} /г, в координатах уравнения Дубинина-Радускевича

Результаты проведенных аппроксимаций показали, что уравнение БЭТ является наиболее пригодным для описания экспериментальных данных во всем интервале изменения концентрации.

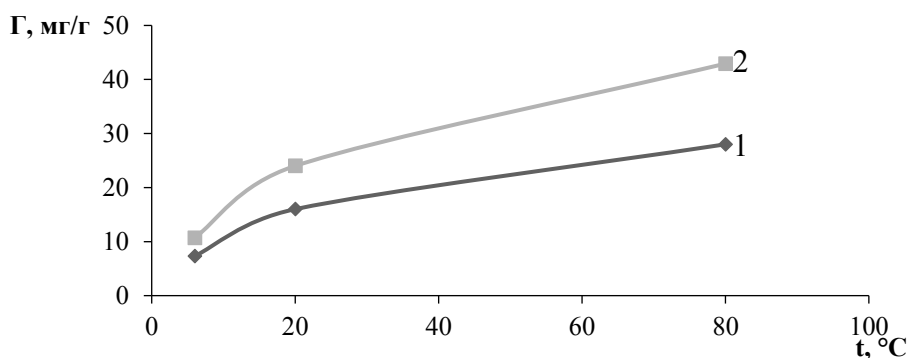
По уравнению БЭТ рассчитаны величины максимальной адсорбции, константа B , характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое и площадь удельной поверхности бентонитовой глины, модифицированной 3 ммоль $Al^{3+}/г$ (табл. 4.6).

Таблица 4.6 – Величины максимальной адсорбции и площадь удельной поверхности бентонитовой глины, модифицированной 3 ммоль $Al^{3+}/г$

$\Gamma_{max} \cdot 10^4$, моль/г	B	$S_{уд}$, м ² /г
4,7	3156,9	220,7

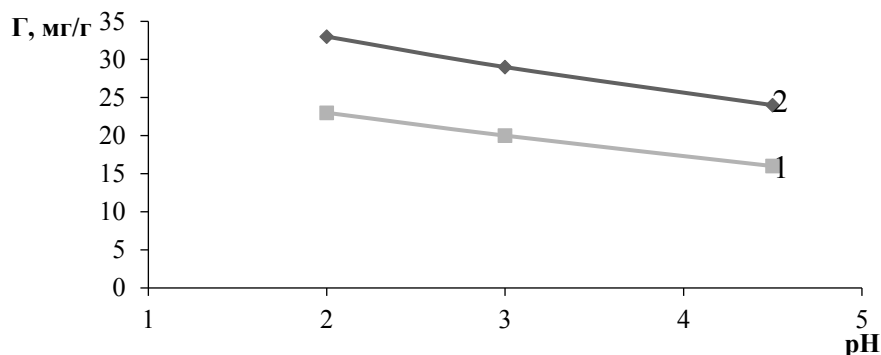
B – константа адсорбционного равновесия

Изучено влияние температуры и pH на адсорбцию ионов меди (II) в концентрациях 200 и 500 мг/дм³ на модифицированной 3 ммоль $Al^{3+}/г$ бентонитовой глине. Результаты представлены на рисунках 4.9 и 4.10.



- 1 – исходная концентрация ионов Cu (II) 200 мг/дм³;
2 – исходная концентрация ионов Cu (II) 500 мг/дм³

Рисунок 4.9 – Зависимость адсорбции ионов меди (II) на модифицированной бентонитовой глине от температуры



- 1 – исходная концентрация ионов Cu (II) 200 мг/дм³;
2 – исходная концентрация ионов Cu (II) 500 мг/дм³

Рисунок 4.10 – Зависимость адсорбции ионов меди (II) на модифицированной бентонитовой глине от pH

Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры происходит увеличение величины адсорбции, что свидетельствует о протекании специфической адсорбции.

При $\text{pH} > 4.5$ происходит образование гидрокомплексов $[\text{CuOH}]^+$ и при $\text{pH} > 6,0$ начинает образовываться гидроксид меди (II). Уменьшение pH ведет к увеличению доли гидратированных ионов меди (II), что положительно сказывается на увеличении адсорбции.

Также в качестве адсорбента для очистки водной фазы от металлов можно использовать термоокисленный сапропель. Исходный сапропель озера Липово Новгородской области имел влажность 96%. Воздушно сухой сапропель содержит: 31% – неорганической составляющей, из них 5% связанная вода, 13% – твердый неорганический остаток (зола), 13% – силикаты, карбонаты кальция и магния и 69% – органической составляющей, из них 4,3% гуминовые кислоты [116, 117].

Данные элементного состава сапропеля, полученные с помощью элементного анализатора LECO CHNS-932 представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Элементный состав сапропеля

Элементный состав, %			Атомные соотношения	
C	H	N	H/C	N/C
11,1	7,3	0,4	0,7	0,04

Атомные соотношения H/C, N/C позволяют оценить такие параметры структуры как содержание ненасыщенных фрагментов и азотсодержащих функциональных групп. При соотношении $\text{H/C} < 1$ можно говорить о преобладании в составе сапропеля ароматических фрагментов. При соотношении $\text{H/C} > 1,4$ в структуре объектов преобладают алифатические функциональные группы [118]. Учитывая низкое содержание N и вышеуказанные критерии можно говорить, что сапропель обогащен ароматическими структурами с незначительным количеством азотсодержащих функциональных групп.

Для повышения минеральной составляющей осуществляли смешение сапропеля с бентонитовой глиной.

В процессе термоокисления смеси сапрпель:бentonитовая глина при температуре 600°C происходит термическая деструкция органических соединений и формирование пористой структуры в результате выделения летучих продуктов. Инфракрасный спектр термоокисленной при температуре 600°C смеси сапрпель-бentonитовая глина в соотношении 100:5 представлен на рисунке 4.11.

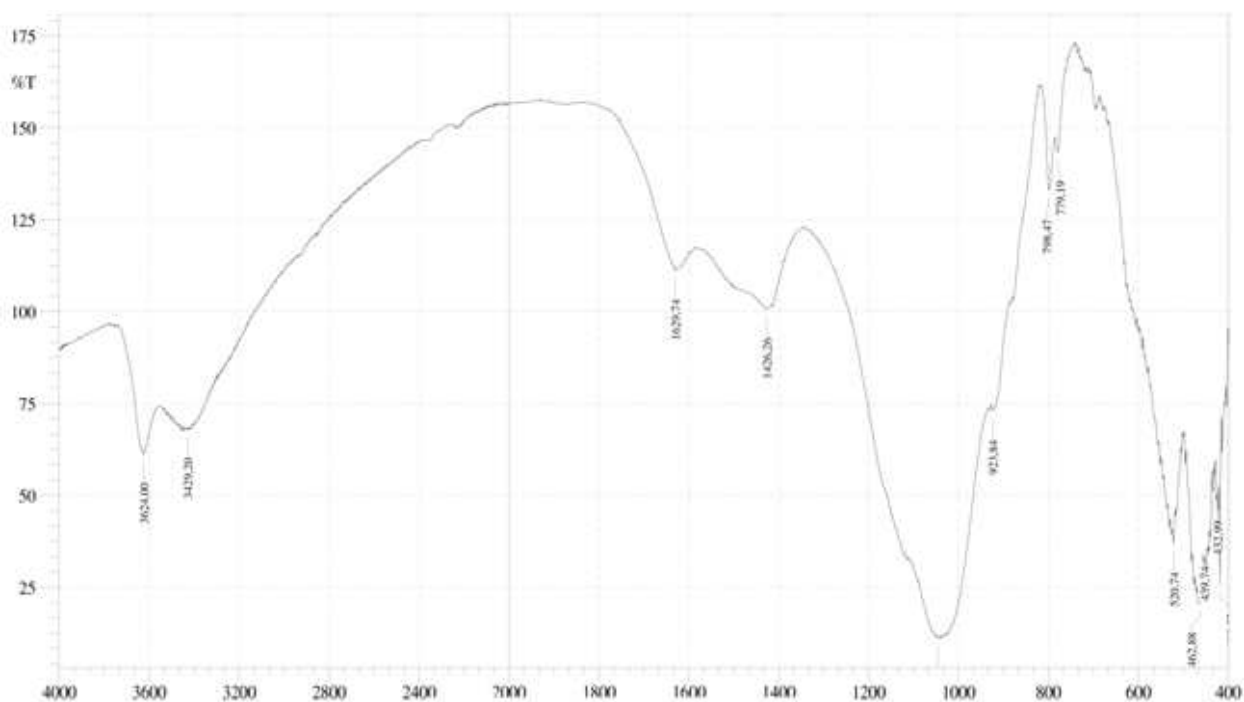


Рисунок 4.11 – Инфракрасный спектр термоокисленной при температуре 600°C смеси сапрпель-бentonитовая глина

При температуре термоокисления 600°C происходит практически полное удаление органической составляющей сапрпеля, о чем свидетельствует отсутствие характеристических частот валентных и деформационных колебаний характерных для метиленовых групп, белковых соединений и полисахаридов. Остается незначительная часть гуматов кальция, о чем свидетельствуют наличие характеристических частот при 1630, 1500, 1426 см^{-1} . Наблюдается сильная полоса при 1050 см^{-1} , характерная для всех силикатов (1100-900 см^{-1}), включая алюмосиликаты, а также полосы 779 и 463 см^{-1} . Полосы 1426, 799 и 592 см^{-1} подтверждают наличие карбонатов кальция и магния.

В качестве тестирующего катиона изучена адсорбция ионов меди (II) в диапазоне концентраций 100-700 мг/дм³ на термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бentonитовая глина в соотношении 100:5. Изотерма адсорбции представлена на рисунке 4.3. Обработка экспериментальных данных проводилась аналогично изотерме адсорбции ионов меди (II) на модифицированной бентонитовой глине (рис. 4.12-4.15).

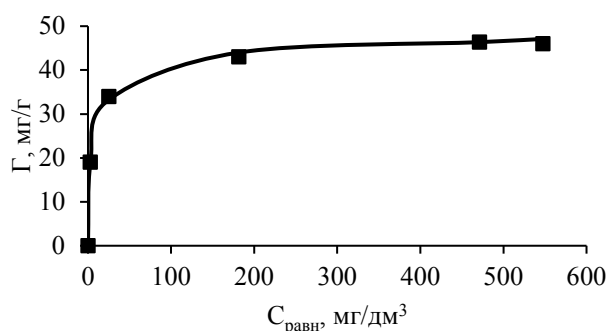


Рисунок 4.12 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бentonитовая глина в соотношении 100:5

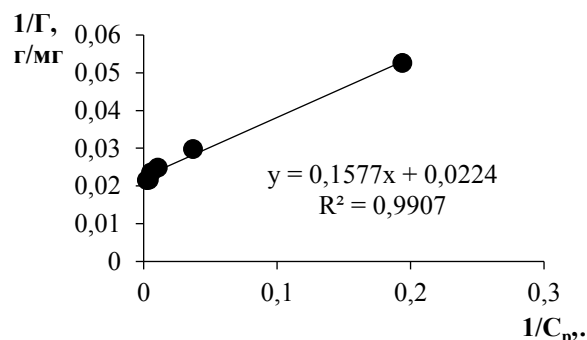


Рисунок 4.13 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бentonитовая глина в соотношении 100:5 в координатах уравнения Ленгмюра

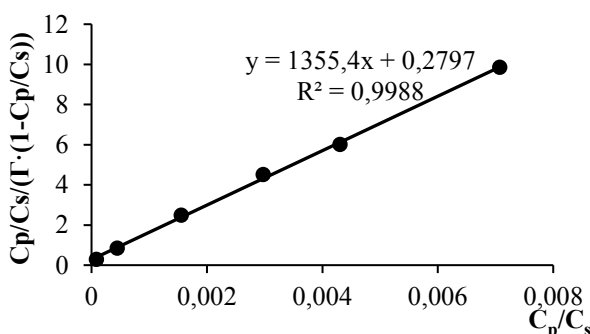


Рисунок 4.14 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бentonитовая глина в соотношении 100:5 в координатах уравнения БЭТ

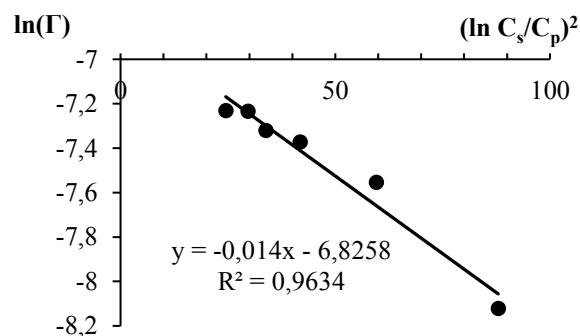


Рисунок 4.15 – Изотерма адсорбции ионов меди (II) на термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бentonитовая глина в соотношении 100:5 в координатах уравнения Дубинина-Радускевича

Результаты проведенных аппроксимаций показали, что уравнение БЭТ является наиболее пригодным для описания экспериментальных данных во всем интервале изменения концентрации.

По уравнению БЭТ рассчитаны величины максимальной адсорбции, константа B , характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое и площадь удельной поверхности бентонитовой глины, модифицированной 3 ммоль $Al^{3+}/г$ (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Величины максимальной адсорбции и площадь удельной поверхности термоокисленной при температуре 600°C смеси сапрпель-бентонитовая глина в соотношении 100:5

$\Gamma_{\max} \cdot 10^4$, моль/г	В	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
7,4	4846,9	349,7

В – константа адсорбционного равновесия

Выделенные в виде гидроксидов в водную фазу тяжелые металлы из твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок после контакта с малорастворимыми кальциевыми соединениями после обезвоживания могут захораниваться или полезно использоваться в других отраслях промышленности. Объем и масса получаемых осадков гидроксидов на порядки меньше объема и массы аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок, поэтому их захоронение не потребует высоких затрат.

Водную фазу, содержащую остаточные количества ионов тяжелых металлов, можно дочистить адсорбционным методом с применением в качестве адсорбентов бентонитовой глины, модифицированной полигидроксокомплексами алюминия в концентрации 3 ммоль Al^{3+} /г сорбента и термоокисленной при температуре 600°C смеси сапрпель:бентонитовая глина в соотношении 100:5.

5 Практические рекомендации для использования метода очистки аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от тяжелых металлов

Введение малорастворимых кальциевых материалов в системы осадков приводит к значительному уменьшения тяжелых металлов в твердой фазе осадков (рис. 5.1).

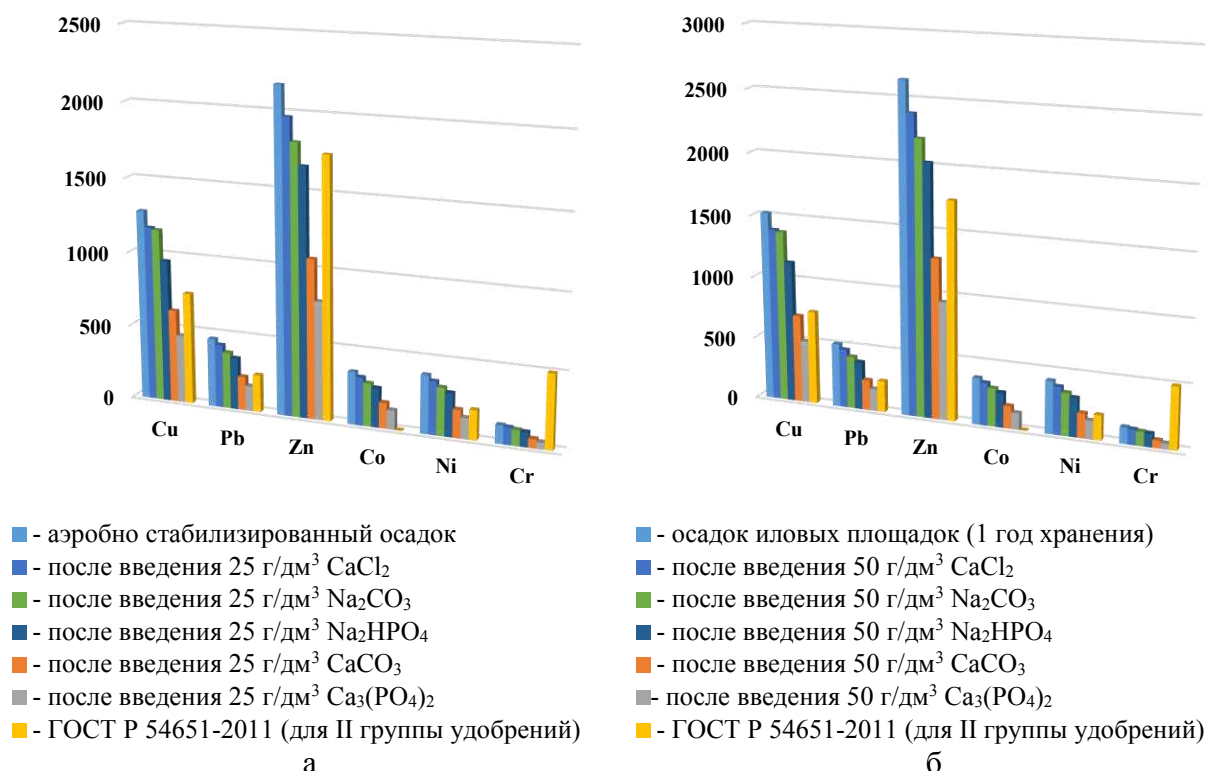


Рисунок 5.1 – Концентрации металлов в твердой фазе аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б) после введения различных по природе соединений

Качество очищенных от тяжелых металлов аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок соответствует ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011. Осадок сточных вод после очистки от тяжелых металлов может использоваться в качестве удобрений под посадки лесохозяйственных культур вдоль дорог, в питомниках лесных и декоративных культур, цветоводстве, для окультуривания истощенных почв и в качестве почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель и откосов автомобильных дорог, рекультивации полигонов твердых бытовых отходов.

В действующих схемах биологических очистных сооружений предусмотрен илоуплотнитель, в который можно подавать осадок и Ca-содержащие соединения (материалы) при непрерывном перемешивании в течение 2 часов. В качестве кальциевых материалов возможно использование природных минералов (фосфорит, апатит), а также отходов производств (конверсионный мел и фосфогипс). Дозу вводимых кальциевых материалов можно уменьшить пропорционально уменьшению концентрации металлов в осадках. Разделение фаз можно осуществлять в том же илоуплотнителе при отключении перемешивающего устройства в течение 2 часов: в нижней части илоуплотнителя – твердая фаза осадка, в верхней части – водная фаза осадка. После разделения фаз твердую фазу осадков направляют на фильтр-прессы или центрифуги. Водную фазу, содержащую тяжелые металлы, направляют в дополнительный реактор-осадитель, куда вводят реагенты-осадители (Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.) и флокулянт. Тяжелые металлы при $\text{pH} \sim 7,5-8,5$ выделяют в виде осадка гидроксидов или других соединений металлов. Остаточные концентрации тяжелых металлов в очищаемой воде не превышают десятых мг/дм^3 . Учитывая на порядок меньший объем водной фазы по сравнению с объемом очищаемых сточных вод, можно использовать наиболее распространенный способ – периодическое направление водной фазы стадии очистки осадков от тяжелых металлов на вход в очистные сооружения.

Выделенные из водной фазы тяжелые металлы в виде гидроксидов после обезвоживания могут захораниваться или полезно использоваться в других отраслях промышленности. Объем и масса получаемых осадков гидроксидов на порядки меньше объема и массы аэробно стабилизированных осадков, поэтому их захоронение не потребует высоких затрат.

Водную фазу, содержащую остаточные количества ионов тяжелых металлов, можно дочистить адсорбционным методом с применением в качестве адсорбентов бентонитовой глины, модифицированной полигидроксокомплексами алюминия в концентрации 3 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г}$ сорбента и термоокисленной

при температуре 600°C смеси сапрпель:бентонитовая глина в соотношении 100:5.

Внедрение данного метода может проводиться на существующих площадях биологических очистных сооружений с максимальным использованием существующего оборудования, не требует больших капиталовложений, но расширяет функции сооружений.

Оценку размера предотвращенного экологического ущерба от прекращения захоронения осадков на иловых площадках проводили на примере биологических очистных сооружений города Великого Новгорода по методике исчисления размера вреда, причинённого почвам как объекту охраны окружающей среды [119]:

$$\text{РПЭУ} = \text{СЗ} \cdot \text{S} \cdot \text{K}_r \cdot \text{K}_{\text{исп}} \cdot \text{T}, \quad (5.1)$$

где: РПЭУ – размер предотвращенного экологического ущерба, руб.;

СЗ – степень загрязнения почвы, зависящая от соотношения фактического содержания загрязняющих веществ в почве к нормативу качества окружающей среды для почв или в случае их отсутствия к значению концентрации загрязняющих веществ на сопредельной территории, неподвергающейся негативному воздействию (если $C < 5$, то $\text{СЗ} = 1,5$; если $C = 5-10$, то $\text{СЗ} = 2,0$; если $C = 10-20$, то $\text{СЗ} = 3,0$; если $C = 20-30$, то $\text{СЗ} = 4,0$; если $C = 30-50$, то $\text{СЗ} = 5,0$, если $C > 50$, то $\text{СЗ} = 6,0$), которое вычисляется по формуле:

$$C = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{x_n} \quad (5.2)$$

x_i – фактическое содержание i -го загрязняющего вещества в почве, мг/кг;

x_n – норматив качества окружающей среды для почв, мг/кг;

S – площадь участка почвы, подверженная загрязнению ($S = 1,07$ га), м²;

K_r – коэффициент, учитывающий глубину максимального загрязнения почвы, которая не может превышать мощность почвы (Новгородская область относится к таежной зоне, мощность которой составляет 200 см [120], следовательно, $K_r = 2,0$);

$K_{исп}$ – коэффициент, учитывающий категорию земель и вид разрешённого использования загрязненного участка земли (для земель остальных категорий и видов разрешенного использования $K_{исп} = 1,0$);

T – тариф, для стоимостной оценки предотвращенного экологического ущерба (для таежной зоны $T = 500$ руб./м²), руб./м².

Расчет степени загрязнения почвы представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчет степени загрязнения почвы

	Металл					
	Cu (II)	Pb (II)	Zn (II)	Co (II)	Ni (II)	Cr (III)
X_n (ОДК) [121], мг/кг	66	65	110	40	40	50
X_i , мг/кг	142,9	39,8	264,0	34,0	42,7	3,9
C	2,2	0,6	2,4	0,9	1,1	0,1

Из представленных данных видно, что значение $C = 5,7$ (без учета значений отношения $x_i/x_n \leq 1$), следовательно, значение коэффициента C_3 , учитывающего степень загрязнения почвы принимаем равным 2,0.

Тогда размер предотвращенного экологического ущерба от прекращения захоронения осадков на иловых площадках составит:

$$РПЭУ = 2,0 \cdot 10700 \cdot 2,0 \cdot 1,0 \cdot 500 = 21,4 \text{ млн. руб.} \quad (5.2)$$

при ежегодном объеме осадка 5000 тонн/год по абсолютно сухому веществу без учета практической выгоды от реализации осадка в сельском и лесопарковом хозяйствах.

Выводы

1. Установлено, что основная доля ионов Cu (II) , Pb (II) , Co (II) и Ni (II) $\sim 45\%$ связывается с органическими соединениями осадков по механизму комплексообразования; $\sim 43\%$ соосаждается за счет адсорбции и окклюзии на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II), за счет изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах; $\sim 10\%$ обмениваются на ионы Ca (II) и $\sim 2\%$ входит в состав водорастворимых соединений. Ионы Cr (III) $\sim 73\%$ и Zn (II) $\sim 65\%$ соосаждаются за счет адсорбции и окклюзии на гидроксидах железа (III) и марганца (IV), карбонатах кальция (II) и магния (II), за счет изоморфного замещения на силикатах и алюмосиликатах; $\sim 15\%$ Cr (III) и $\sim 23\%$ Zn (II) связываются с органическими соединениями осадков по механизму комплексообразования; $\sim 10\%$ обмениваются на ионы Ca (II) и $\sim 2\%$ входят в состав водорастворимых соединений.
2. Доза, температура и время перемешивания влияют на степень извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении малорастворимых кальциевых соединений. Оптимальной температурой извлечения тяжелых металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок является 298 К. Оптимальное время перемешивания системы аэробно стабилизированный осадок-малорастворимое соединение кальция составляет 2 часа, а для системы осадок иловых площадок-малорастворимое соединение кальция – 4 часа.
3. Установлено, что введение растворимых соединений CaCl_2 и Na_2CO_3 позволяет извлекать ионы металлов, связанные с компонентами осадка по механизму ионного обмена и водорастворимые формы, степень извлечения металлов из осадков составляет 10-20%, при этом влияние дозы вносимых соединений незначительно. Введение растворимого Na_2HPO_4 приводит к увеличению степени извлечения металлов до 25-30% за счет дополнительного извлекаемых металлов, соосажденных с

карбонатами кальция (II) и магния (II), гидроксидами железа (III) и марганца (IV) по механизмам адсорбции и окклюзии.

4. Максимальное извлечение металлов достигается при использовании малорастворимых кальциевых соединений в дозах 25 г/дм³ для аэробно стабилизированного осадка и 50 г/дм³ – для осадка иловых площадок и составляет 50-65% за счет извлечения водорастворимых и ионообменных форм металлов, значительной части соосажденных металлов с гидроксидами железа (III) и марганца (IV), с карбонатами кальция (II) и магния (II) по механизмам адсорбции и окклюзии, и связанных с органическими соединениями по механизму комплексообразования.
5. Предложены практические рекомендации по очистке осадков от тяжелых металлов до остаточного уровня их содержания, не превышающего установленные нормативы для осадков (ГОСТ Р 54534-2011 и ГОСТ Р 54651-2011), разрешенных к использованию в качестве удобрений и почвогрунтов для биологической рекультивации нарушенных земель. Размер предотвращенного экологического ущерба от прекращения захоронения осадков на иловых площадках составит около 21,4 млн. руб./год при ежегодном объеме осадка 5000 тонн/год по абсолютно сухому веществу без учета практической выгоды от реализации осадка в сельском и лесопарковом хозяйствах.

Список литературы

1. Futili, D. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review / D. Futili, A. Zabaniotou // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. Vol.12. – PP. 116 – 140.
2. Беляева, С.Д. Комплексные подходы к решению проблемы обработки и размещения осадков сточных вод [Текст] / С.Д. Беляева, Л.И. Гюнтер, Р.Я. Аграноник // Водоснабжение и санитарная техника, 2002. – С.72 – 75.
3. Дрозд, Г.Я. Утилизация минерализованных осадков сточных вод: проблемы и решения [Текст] – Справочник эколога, 2014. № 4. – С. 84 – 96.
4. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер // Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 801 с.
5. Кузнецов, А.Е. Прикладная эковиотехнология: в 2 т. Т. 1 [Текст] / А. Е. Кузнецов, Н. Б. Градова, С. В. Лушников, М. Энгельхарт, Т. Вайссер, М. В. Чеботаева // М.: БИНОМ, 2012. – 629 с.
6. Беляева, С.Д. Комплексные подходы к решению проблемы обработки и размещения осадков сточных вод [Текст] / С.Д. Беляева, Л.И. Гюнтер // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – №2. – С. 33 – 35.
7. Бикбулатов, И.Х. Термическая обработка осадков сточных вод в изолированных иловых картах [Текст] / И.Х. Бикбулатов, А.К. Шарин // Инженерная экология. – 2001. – №1. – С. 16 – 18.
8. Малкин, В.П. Обезвреживание промышленных сточных вод термическим методом [Текст] / В.П. Малкин, В.Н. Курин // Экология и промышленность России. – 2001. – июнь. – С. 9 – 10.
9. Малышевский, А.Ф. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России [Текст] – М.: Росприроднадзор. – 2012. – 47 с.

10. Malerius, O. Modelling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration [Text] / O. Malerius, J. Werther // Chem. Ing. J. – 2003. Vol.96. – PP. 197 – 205.
11. Моран, Э. Термическая обработка – перспективное направление утилизации осадков сточных вод [Текст] / Э. Моран, А. В. Плеханов, Ф. И. Лобанов // ВОДОСНАБЖЕНИЕ И САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА, 2017. № 6. – С. 1 – 5.
12. Янин, Е.П. Сжигание осадков городских сточных вод (проблемы и способы) – Ресурсосберегающие технологии, 2006, № 24. – С. 3 – 29.
13. Werther, J. Sewage sludge combustion [Text] / J. Werther, T. Ogada // Progress Energy Combust Sci. – 1999. Vol.25. – PP. 55 – 116.
14. Левчук, Н.В. Экологические аспекты применения взрывных камер [Текст] / Н.В. Левчук, И.Г. Вдовиченко // Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова. – 2009. – 300 с.
15. Патент №15368, Беларусь, МПК С 02 F 11/18: Взрывная камера для сжигания осадка сточных вод / И.Г. Вдовиченко, Н.В. Левчук (Беларусь) – публ. 30.04.2011.
16. Определение специфики загрязнения станции аэрации города Боровичи тяжелыми металлами и другими примесями и отработка режимов их сорбционного удаления: Аннотированный отчет [Текст] / ВНИИХТ, научный руководитель, д.т.н., профессор Л.И. Водолазов.
17. Благоразумова, А.М. Обработка и обезвоживание осадков городских сточных вод [Текст] – СПб.: Изд-во Лань, 2014. – 208 с.
18. Пугачёв, Е. А. Процессы и аппараты обработки осадков сточных вод: монография [Текст] – М.: Изд-во АСВ, 2012. – 208 с.
19. Хенце, М Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван // М.: Мир, 2006. – 471 с.

20. Торунова, М.Н. Обезвреживание и утилизация осадков сточных вод городских очистных сооружений [Текст] / М.Н. Торунова, В.В. Исаев, Б.А. Бакоев // Экология и промышленность России. – 1998. – август. – С. 18 – 20.
21. Mohamed Samer Wastewater Treatment Engineering – InTAвE. – 2015. – 210 p.
22. Перелыгин, Ю. П. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств [Текст] / Ю. П. Перелыгин, О. В. Зорькина, И. В. Рашевская, С. Н. Николаева. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. – 80 с.
23. D.S. Scott, H. Horlings // Environ. Sci. Technol. – 1975. – Vol.9. – P. 849 – 858.
24. Химия промышленных сточных вод [Текст] / Под редакцией А. Рубина – М.: Химия, 1983. – 360 с.
25. Хенце, М. Очистка сточных вод [Текст] / М. Хенце, П. Армоэс, Й.Ля-Кур-Янсен, Э Арван – М.: Мир, 2004. – 480 с.
26. Reddy, K.R. Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater [Text] / K.R. Reddy, and C. Cameselle // John Wiley & Sons. – 2009. – 732 p.
27. Lu, P. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site [Text] / P. Lu, Q. Feng, Q. Meng, T. Yuan // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol.98. – PP. 216 – 220.
28. Rosestolato, D Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular) [Text] / D. Rosestolato, R. Bagatin, S. Ferro // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol.264. – PP. 16 – 23.
29. Ribeiro, A.B. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from polluted soil [Text] / A.B. Ribeiro, J.T. Mexia // J. Hazard Mater. – 1997. – Vol.56. – P. 257 – 271.

30. Ahmeda, O.A. Electro-remediation of lead contaminated kaolinite: An electro-kinetic treatment [Text] / O.A. Ahmeda, Z. Derrichea, M. Kamechea, A. Bahmanib, H. Soulic, P. Dubujetc, J.M. Fleureaud // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2016. Vol.100. – PP. 37 – 48.
31. Волынкина, Е.П. Обезвреживание осадков сточных вод отходами черной металлургии [Текст] / Е.П. Волынкина, В.В. Гридасов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – №8. – С. 6-8.
32. Патент №2174964, РФ, МКИ С 02 F 11/14: Способ извлечения тяжелых металлов из избыточного активного ила / И.В. Зыкова, В.П. Панов, Т.Г. Макашова (РФ) – публ. 20.10.01, бюл. №29.
33. Патент №2220923, РФ, МКИ С 02 F 11/14: Способ переработки избыточного активного ила, содержащего тяжелые металлы / И.В. Зыкова, В.П. Панов, Т.Г. Макашова, Н.Е. Панова (РФ) – публ. 10.01.2004, бюл. №1.
34. Зыкова, И.В. Извлечение тяжелых металлов из активных илов гипсом при аэрации [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов, Т.Г. Макашова // Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сб. науч. труд. СПГУТД. – 2002. – №4. – С. 88-95.
35. Зыкова, И.В. Обезвреживание избыточных активных илов и осадков сточных вод от тяжелых металлов [Текст]: дис. док. хим. наук: 03.00.16: защищена 00.00.2012: утв. 00.00.2012. – СПб., 2008. – 387 с.
36. Мартин, Р. Бионеорганическая химия токсичных ионов металлов [Текст] / Ред. Х. и А. Зигель // М.: Мир, 1993. – 487 с.
37. Марч, Дж. Органическая химия Т. 1 [Текст] / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – 487 с.
38. Белки. Том I Химия белковых веществ [Текст] / Под ред. Г. Нитрата и К. Батли. – М.: Иностранная литература, 1956. – 526 с.
39. Кнорре, Д.Г. Биологическая химия [Текст] / Д.Г. Кнорре, С.Д. Мызина // М.: Высшая школа, 2000. – 479 с.

40. Гарновский, А.Д. Таутомерия и различные виды координации типичных хелатирующих лигандов с металлами [Текст] / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – №3. – С. 211-234.
41. Джардималиева, Г.И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов [Текст] / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №3. – С. 270-315.
42. Неорганическая биохимия Т. 1 [Текст] / Под. ред. Г. Эйхгорна. – М.: Мир, 1978. – 712 с.
43. Алексеев, Ю.Е. Комплексы природных углеводов с катионами металлов [Текст] / Ю.Е. Алексеев, А.Д. Гарновский, Ю.А. Жданов // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – №8. – С. 723-744.
44. Киселев, Ю.М. Химия координационных соединений [Текст] / Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина // М.: Академия, 2007. – 352 с.
45. Скопенко, В.В. Координационная химия [Текст] / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский // М.: Академкнига, 2007. – 487 с.
46. Maciejewska, G. Homo- and hetero-nuclear chromium (III) complexes with natural ligands. Part 2. Oxo- and hydroxo-bridged chromium (III) / vanadium (V) species [Text] / G. Maciejewska, M. Cieslak-Golonka, A. Szelg // Transition Metal Chemistry. 2002. Vol.27. №6. – PP. 587-593.
47. De Farias, R.F. Synthesis, characterization and a thermogravimetric study of copper, cobalt and tin mono- and bis-adducts with ethyleneurea, ethylenethiourea and propyleneurea [Text] / R.F. de Farias, L. Martinez, C. Airoidi // Transition Metal Chemistry. 2002. Vol.27. №3. – PP. 748-750.
48. Newman, J. M. Structure of bis(glycinato)zinc(II) monohydrate, a five-coordinate zinc(II) complex [Text] / J.M. Newman, C.A. Bear, T.V. Hambley, H.C. Freeman // Acta Crystallographica – 1990. – №46. – PP. 44-48.
49. Nayumi Ohata, Dianion-controlled supramolecular assembly of copper(II)-arginine complex ion [Text] / Nayumi Ohata, Hideki Masuda, Osamu Yamauchi // Inorganica Chimica Acta – 2000. Vol.300-302. №1. – PP. 749-761.

50. Kiss, T. Coordination Equilibria in Biologically Active Systems [Text] / ed. K. Burger, E. Horwood // Biocoordination Chemistry – 1990. – PP. 56-134.
51. Досон, Р. Справочник биохимика [Текст] / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс // М.: Мир, 1991. – 544 с.
52. Худолей, В.В. Канцерогены: характеристика, закономерности, механизмы действия [Текст] / В.В. Худолей. – СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 1999. – 419 с.
53. Reddy, G.N. Heavy metal binding protein. Polypeptide: occurrence, structure, synthesis and function [Text] / G.N. Reddy, M.N.V. Prasad // Environ. Exp. Bot. – 1991. – Vol. 30. – №3. – P. 251-264.
54. Криволапова, Е.В. Биохимия [Текст] – Бузулук: БГТИ, 2011. – 245 с.
55. Костромина, Н.А. Координационная химия [Текст] / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик // М.: Высшая школа. – 1990. – 433 с.
56. Шлефер, Г.Л. Комплексообразование в растворах [Текст] / Под. ред. А.А. Гринберга – М.: Химия. – 1964. – 380 с.
57. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами [Текст] / М. Бек, И. Надьпал // М.: Мир. – 1989. – 412 с.
58. Ионин, Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии [Текст] / Б.И. Ионин, Б.А. Ершов, А.И. Кольцов // Л.: Химия. – 1983. – 271 с.
59. Болотин, С.Н. Координационная химия природных аминокислот / С.Н. Болотин, Н.Н. Буков, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин // М.: ЛКИ. – 2007. – 238 с.
60. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений [Текст] / Ю.Н. Кукушкина – М.: Высшая школа. – 1985. – 455 с.
61. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин // М.: Наука. – 1993. – 400 с.
62. Гарифьянов, Н.С. Доклад об опубликованных работах, представленных на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук [Текст] / Н.С. Гарифьянов – Казань: КГУ. – 1964.

63. Вертц, Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР [Текст] / Дж. Вертц, Дж. Болтон // М.: Мир. – 1975. – 550 с.
64. Жидомиров, Г.М. Интерпретация сложных спектров ЭПР [Текст] / Г.М. Жидомиров, Я.С. Лебедев, С.Н. Добряков, Н.Я. Штейншнейдер, А.К. Чирков, В.А. Губанов // М.: Наука. – 1975. – 209 с.
65. Marov, I.N. Study of equilibria and kinetics of ligand exchange reactions of coordination compounds in solution by electron spin resonance [Text] - Pure Appl. Chem., 1983, Vol.55, №1. – PP. 115-124.
66. Гюнтер, Х. Введение в спектроскопию ЯМР [Текст] / Х. Гюнтер – М.: Мир. – 1984. – 488 с.
67. Fielding, L. Determination of association constants (K_a) from solution NMR data [Text] / L. Fielding – Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56. - №34. – P. 6151-6170.
68. Панюшкин, В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ [Текст] / В.Т. Панюшкин – Ростов на Дону: РГУ. – 1984. – 126 с.
69. Гарновский, А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов [Текст] / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский // Ростов на Дону: ЛаПО, 2000. – 354 с.
70. Варшал, Г.М. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения [Текст] / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощеева // Известия ТСХА. – 1992. – №3. – С. 157-170.
71. Водяницкий, Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почве. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. – 109 с.
72. ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011 Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами.
73. Корякин, А.В. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод [Текст] / А.В. Корякин., И.Ф. Грибовская // М.: Химия, 1987. – 304 с.

74. Скуч, Д. Основы аналитической химии [Текст] / Д. Скуч, Д. Уэст // М.: Мир, 1979. – 90 с.
75. РД 52.18.685-2006 Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.
76. Инструкция к атомно-абсорбционному спектрофотометру Perkin-Elmer модель 460 [Текст] – США.: Перкин-Элмер, 1976. – 193 с.
77. Фритц, Дж. Количественный анализ [Текст] / Дж. Фритц, Г. Шенк // М.: Мир, 1978. – 558 с.
78. Сергеев, А. Г. Метрология, стандартизация и сертификация в 2 ч. Часть 1. Метрология – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 324 с.
79. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии [Текст] / К. Дерффель – М.: Мир, 1994. – 268 с.
80. Смагунова, А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие [Текст] / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова // Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – 346 с.
81. Харланов, А.Н. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов [Текст] / А.Н. Харланов, М.И. Шилина // М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 110 с.
82. Пентин, Ю.А., Основы молекулярной спектроскопии [Текст] / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина // М.: БИНОМ, 2008. – 398 с.
83. Гребенник, А. В. Физическая химия. Спектрохимия. Лабораторный практикум / А.В. Гребенник, А.Ю. Крюков // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 80 с.
84. Беккер, Г. Органикум. Практикум по органической химии Т. 1 [Текст] / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, Ю. Фауст, М. Фишер, К. Шольберг, К. Шветлик, Э. Зейлер // М.: Мир, 1979. – 456 с.
85. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ [Текст] / Д. Браун, А. Флloyd, М. Сейнзбери // М.: Мир, 1992. – 302 с.

86. Буков, Н.Н Амбидентатность полиидентатных лигандов [Текст] / Н.Н. Буков, В.Т. Панюшкин // Наука юга России, 2018. Т.14. №1. – С. 51-58.
87. Гауптман, З. Органическая химия [Текст] / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане // М.: Химия. – 1979. – 832 с.
88. Овчинников, Ю.А. Биоорганическая химия [Текст] – М.: Просвещение, 1987. – 816 с.
89. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа [Текст] / М.И. Булатов, И.П. Калинин // Л.: Химия. – 1986. – 432 с.
90. Yin, Yu [Text] / Yu Yin, H.A. Allen, C.P. Huang, P.F. Sanders // Anal. Chem.. Acta. – 1997. – V. 341. – P. 73-82.
91. Perminova, I.V. Development of a predictor model for calculation of molecules weight of humic substances [Text] / I.V. Perminova, F.H. Frimmel, D.V. Kovalevskii, Gabbt-Braun, A.V. Kudryavtsev, S. Hess // Wat. Res. – 1998. – V. 32. – P. 872-881.
92. Комарова, Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев // СПб.: ООО «Веда», 2006. – 212 с.
93. Fung, Y.F. Determination of trace metals by capillary electrophoresis [Text] / Y.F. Fung, K.M. Lau // Electrophoresis. 2001. Vol.22. №11. – PP. 2192-2200.
94. Зыкова, И.В. Активный ил биологических очистных сооружений и тяжелые металлы: поглощение и выделение [Текст] / И.В. Зыкова, В.П. Панов, Н.Ю. Бусыгин // СПб.: СПГУТД. 2011. 281 с.
95. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений [Текст] – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
96. Pretsch E., Structure determination of organic compounds tables of spectral data [Text] / E. Pretsch, P. Buhlmann, M. Badertscher // Berlin: Springer verlag Berlin Heilderberg. 2009. – 443 p.

97. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы (ССОП). Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений.
98. Преображенский, Н.А. Химия биологически активных соединений [Текст] / Н.А. Преображенский, Р.П. Евстигнеева // М.: Химия, 1970. – 532 с.
99. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: Учебник для вузов [Текст] / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков // М.: Дрофа, 2004. – 544 с.0
100. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] – М. Альянс, 2017. – 448 с.
101. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / А.А. Равдель, А.М. Пономарева, Н.М. Барон, З.Н. Тимофеева // СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с.
102. Hart, B.T. Trace metal complexing capacity of natural water: A review [Text] / B.T.Hart // Environ. Technol. Lett. – 1981. – V. 2. – №1. – P. 95-110.
103. Allen, H.E. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity [Text] / H.E.Allen, R.H.Hall, T.D.Brisbin // Environ. Sci. Technol. – 1980. – V.14. – №4. – P. 441-446.
104. Панов, В.П. Изучение полноты осаждения тяжелых металлов в виде гидроксидов из многокомпонентных модельных систем [Текст] / В.П. Панов, А.Р. Дадаева, И.В. Зыкова // Проблемы экономик и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности: сборник научных трудов СПГУТД. – 2004. – №6. – С. 144-147.
105. Зыкова, И.В. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе модифицированных бентонитовых глин [Текст] / И.В. Зыкова, В.А. Исаков // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. №.3. 2018. С.3-7.

106. Никитина, Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокатионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения» [Текст] / Н.В. Никитина, Д.Н. Комов, И.А. Казаринов, Н.В. Никитина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т.16. №2. – С.191-199.
107. Гейдарзаде, Г.М. Применение Даш-Салахлинского бентонита в сорбционных процессах [Текст] / Г.М. Гейдарзаде, С.А. Мамедова, У.Г. Османова, Т.А. Салимова, А.И. Ягубов // Волгоград: Наука и мир. 2016. Т.1. №11. – С.46-49.
108. Переломов, Л.В. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот [Текст] / Л.В. Переломов, Н.Л. Лагунова, К.В. Сюндюкова, И.В. Переломова, Д.А. Хасая // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2013. Вып.6. Ч.2. – С.237-245.
109. Белоусов, П.Е. Сравнительная характеристика месторождений высококачественных бентонитов России и некоторых зарубежных стран / Вестник РУДН. Серия Инженерные исследования, 2013. – №2. – С. 55-61.
110. Наседкин, В.В. Даш-Салахлинское месторождение бентонита. Становление и перспективы развития / В.В. Наседкин, Н.А. Шириизаде // М.: ГЕОС, 2008. – 84 с.
111. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники – М.: Химия, 1984. – 592 с.
112. Толмачев, А. М. Адсорбция газов, паров, растворов – М., 2012. – 239 с.
113. Толмачев, А.М. Описание адсорбционных равновесий / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып.1. – С. 5-32.
114. Акимбаева, А.М. Сорбция ионов меди (II) органоминеральным катионитом на основе бентонита / А.М. Акимбаева, Е.Е. Ергожин, А.Д. Товасаров // Успехи современного естествознания, 2006. №4. – С.27-29.

115. Костин, А.В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А.В. Костин, Л.В. Мосталыгина, О.И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып.6. – С.949-957.
116. Zyкова, I.V. Preparation and study of carbon-mineral sorbents based on Novgorod sapropel. Part 1 / I.V. Zyкова, V.A. Isakov // Springer Science+ Business Media New York, Fibre Chemistry, Vol.50, No5, January, 2019, PP.408-413.
117. Zyкова, I.V. Preparation and study of carbon-mineral sorbents based on Novgorod sapropel. Part 2 / I.V. Zyкова, V.A. Isakov, A.M. Solovjova // Springer Science+ Business Media New York, Fibre Chemistry, Vol.50, No6, March, 2019, PP.491-495.
118. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М.: Высшая школа, 2005. – 561 с.
119. Методика исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды утверждена Приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации №238 от 08.07.2010 года (с изменениями на 11.07.2018 года).
120. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации №367 от 18.08.2014 года Об утверждении Перечня лесорастительных зон Российской Федерации и Перечня лесных зон Российской Федерации (с изменениями на 19.02.2019 года).
121. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации №2 от 28.01.2021 Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».