



ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ДЕТОКСИКАЦИИ ОСАДКОВ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Е. Л. Никитина¹, И. Г. Тихонова¹, А. С. Данилова¹, С. Н. Леднев²

Елена Леонидовна Никитина, канд. техн. наук, доцент, Ирина Геннадьевна Тихонова, магистрант, Ангелина Сергеевна Данилова, инженер, Сергей Николаевич Леднев, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, nikitinael@ystu.ru, daniilovaas@ystu.ru

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

Ключевые слова:

реагентная очистка, гуминовые вещества, детоксикация, комплексообразование

Аннотация. Осадки после реагентной очистки минерализованных вод представляют собой достаточно сложную смесь разнообразных веществ минерального и органического состава, утилизация которых необходима для снижения негативного влияния на природную среду. Показана возможность детоксикации осадков природными сорбентами связывать органические и неорганические токсиканты в нетоксичные комплексы, снижая экологическую нагрузку на окружающую среду.

Для цитирования:

Никитина Е.Л., Тихонова И.Г., Данилова А.С., Леднев С.Н. Исследование способа детоксикации осадков минерализованных вод природными сорбентами // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 45-50. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Сегодня многие проблемы охраны и восстановления окружающей среды не находят оптимальных решений из-за отсутствия дешевых, доступных и экологичных технологий в природоохранных мероприятиях. Наиболее целесообразным решением для снижения негативного влияния осадков очистки сточных вод является использование гуминовых веществ. Гуминовые соединения выполняют функции природных адаптогенов, детоксикантов и обладают широким спектром биологических эффектов, улучшают структуру почвы и являются экологически безопасными в использовании [1]. Преимуществом этого сырья является его доступность в различных регионах мира. Гуминовые вещества (ГВ) в значительной степени определяют плодородие почвы, но их происхождение, молекулярная структура и стабильность являются предметом дискуссий [2, 3]. Гуминовые вещества – органические соединения очень сложного состава, содержащие около 15 видов функциональных групп: карбоксильные, фенол-гидроксилированные, спиртовые, амидные, карбонильные и др. (рис. 1) [4]. Количество метоксильных групп, по мнению Л.Н. Александровой, зависит от степени гумификации и состава исходных



растительных остатков. При этом они являются остаточными в макромолекуле гуминовых кислот [5, 6]. Гидроксильные группы и фенольные гидроксилы, где водород способен к замещению, определяют кислотные свойства гумусовых кислот.

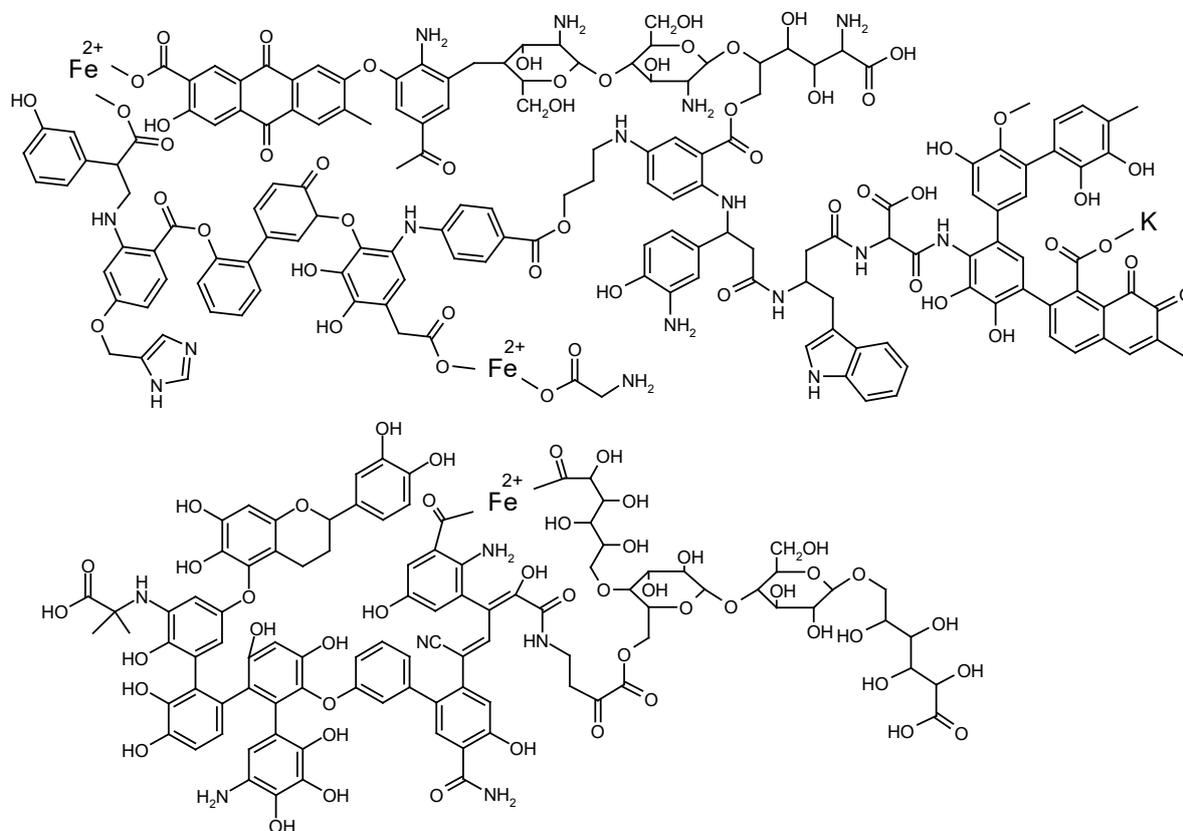


Рис. 1. Гипотетическая формула гуминовых кислот [4]

Качественный состав функциональных групп в фульвокислотах и гуминовых аналогичен. Однако в фульвокислотах в количественном составе преобладают гидроксильные и метоксильные группы. Свободные аминогруппы не обнаруживаются. Можно сделать вывод, о том, что наличие большого числа функциональных групп, таких как $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SH$ позволяет рассматривать ГВ как высокореакционные вещества, способные реагировать с широким классом химических соединений [7]. Таким образом, молекулы гумусовых кислот представляют собой рандомизированные полимеры ароматических и алифатических структурных фрагментов, содержащих разнообразные функциональные группы, способные вступать в химические реакции со многими химическими веществами, поступающими в почву.

Основная часть

Большая часть гуминовых веществ находится в почве в связанном состоянии и не растворима в воде. Активатором органического вещества торфа в лабораторных условиях служили водные растворы щелочей, из которых экстрагировали гуминовые соединения в виде гуматов и гуминовых кислот путем экстракции с последующим их осаждением в кислой среде. Полученные гуминовые кислоты анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали на



ИК-Фурье-спектрометре RX (Perkin Elmer) с приставкой НПВО Spectrum Two, в интервале частот 500–4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} . Количественную оценку содержания функциональных групп гуминовых кислот проводили на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряженным системам 1600 см^{-1} и алифатическим заместителям при 2920 см^{-1} (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение оптических плотностей полос поглощения гуминовых кислот верхового торфа

Тип торфа	$\frac{A_{\text{ОН } 3300}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{\text{C=O } 1700}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{\text{алк } 2920}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{1039}}{A_{1600}}$	$\frac{A_{\text{C-O-C } 1210}}{A_{\text{алк } 2920}}$	$\frac{A_{\text{C=O } 1700}}{A_{\text{алк } 2920}}$	$\frac{A_{\text{ОН } 3300}}{A_{\text{алк } 2920}}$
Верховой	1,5	1,0	1,3	1,5	0,97	0,67	1,0

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что отношение $A_{\text{алк } 2920}/A_{\text{C=C } 1600}$ больше единицы, что говорит о преобладании алкильных структур над ароматическими. В ароматическом кольце наблюдается высокое содержание гидроксильных и карбонильных групп ($A_{3300}/A_{1600} > 1$ и $A_{1700}/A_{1600} = 1$), а также замещенных атомов водорода. Для ГК верхового торфа характерны ароматические и карбонилсодержащие структуры ($A_{\text{C=O } 1725}/A_{\text{C=C } 1600} < 1$). Большое содержание гидроксильных групп может указывать на наличие в структуре ГК флавоноидных структур, участвующих в обеспечении природного иммунитета, резистентности к патогенным факторам бактериального, вирусного, грибкового происхождения [3, 5].

В статьях [7-10] выявлено, что наличие гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп в сочетании с ароматической структурой обеспечивает возможность ГК вступать в ионообменные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в сорбционных процессах, образовывать комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Связанные вещества теряют свою токсичность, что объясняет применение ГК в качестве природных детоксикантов.

В качестве объекта взаимодействия гуминовых веществ исследованы осадки, образующиеся в процессе реагентной очистки минерализованных вод при добыче полезных ископаемых. Осадки после очистки карьерных вод представляют собой достаточно сложную смесь разнообразных веществ минерального и органического состава. Технология утилизации осадков реагентной очистки с использованием природных компонентов органической природы является наиболее целесообразным и экологически обоснованным решением.

После обработки осадков раствором гуминовой кислоты с концентрацией 1 г/дм³ образцы высушивали при $T = 105$ °С и затем получали ИК-спектры исследуемых образцов. Спектры осадков, обработанных гуминовой кислотой в своем составе содержали соединения кальция, бария, сульфаты и были получены на ИК-Фурье-спектрометре RX (Perkin Elmer) с приставкой НПВО Spectrum Two, в интервале частот 400–4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} (рис. 2).

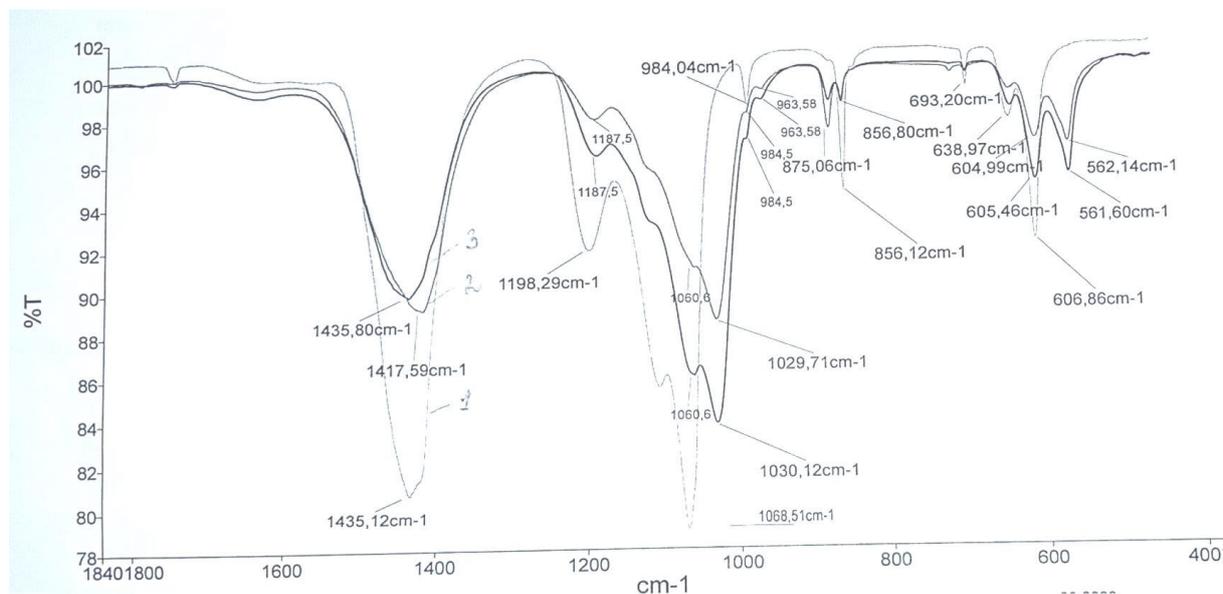


Рис. 2. ИК-спектры осадков реагентной очистки гуминовой кислотой: 1 - с содержанием соединений бария в осадке 0,047 моль/дм³; 2 - с содержанием соединений кальция и бария в осадке 0,12 моль/дм³; 3 - с содержанием соединений кальция и бария в осадке 0,095 моль/дм³

Установлено, что взаимодействие бария с сульфатами приводит к полному их осаждению, характеризующемуся увеличением полос поглощения в области 1198 см⁻¹ и 983 см⁻¹ по сравнению с образцами, предварительно обработанными соединениями кальция с последующим осаждением барием. Наиболее интенсивные колебания в ИК-спектре обнаруживаются в области валентных колебаний ν_3 950–1200 см⁻¹, характерные для сульфатов. В спектрах всех образцов наблюдаются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний сульфатной группы в области 605, 1070 см⁻¹ и связано с образованием нерастворимого сульфата бария. Наблюдается смещение полос поглощения для связи SO₄⁻² в области 1080–1130 на 10 см⁻¹ в образцах, предварительно обработанных соединениями кальция, а затем соединениями бария, что связано с увеличением доли свободных сульфатов в осадке.

Наличие нерастворимых карбонатов кальция и бария характеризуется сильной полосой поглощения в области 1410–1450 см⁻¹, которое и обнаружено во всех образцах, причем наибольшая интенсивность полосы отмечается в осадке, обработанном только соединениями бария.

Взаимодействие гуминовой кислоты с осадком имеет преимущественно адсорбционный характер [4, 10]. Предложенный механизм подтверждается высоким содержанием сульфатов, катионов металлов в адсорбционном комплексе ГК с осадком. Содержание железа, кальция, бария, фосфатов, сульфатов возрастает в осадке по сравнению с содержанием соединений в гуминовой кислоте, о чем свидетельствуют результаты, полученные на рентгенофлуоресцентном спектрофотометре EDX6000B с SDD кремниевым детектором EDX Pocket Series. Результаты анализа представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Содержание элементов в образцах осадков реагентной очистки с гуминовой кислотой, % мас.

Элемент	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	Mo	Al	P	S	Ba	K
Концентрация соединений кальция и бария в осадке 0,095 моль/дм ³	9,746	0,435	0,046	0,212	0,046	0,455	0,145	1,363	6,237	17,701	0
Концентрация соединений кальция и бария в осадке 0,12 моль/дм ³	14,11	0,427	0	0,2	0,086	0,415	0,821	1,314	3,694	31,098	0
Концентрация соединений бария в осадке 0,047 моль/дм ³	0	0,215	0,156	0	0,175	0,37	0,088	0,128	3,487	35,323	0
Концентрация гуминовой кислоты, г/дм ³	1,082	1,099	0,041	0	0	1,351	0,424	0,104	0	0	6,912

По мнению авторов, [11, 12] гуминовые вещества обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных соединений (хелатов) с железом, алюминием, медью и другими поливалентными катионами. В работе [4, с. 127; 13, 14] описана возможность образования сложных алюмо-железогуминовых соединений комплексной природы.

Авторы [15, 16] высказали мнение, что «процесс солеобразования, по-видимому, сопровождается адсорбцией и комплексообразованием». Под адсорбционными комплексами понимают продукты взаимодействия гуминовых веществ с кристаллическими и аморфными минералами почв или органоминеральные продукты поглощения гуминовых веществ минералами. Образование адсорбционных комплексов возможно за счет межмолекулярных связей (собственно адсорбция) и за счет ионных и координационных связей (хемосорбция) [16, 17]. Высокое содержание карбоксильных групп и фенольных структур придает гуминовым кислотам (ГК) способность к связыванию тяжёлых металлов в устойчивые комплексы, а полиароматическая основа строения обеспечивает связывание органических загрязнителей.

Взаимодействие ионов магния с ГК носит донорно-акцепторный и ионно-ионный механизм [18]. Характерно уменьшение массовой доли ионов магния в комплексе с гуминовыми кислотами более чем в два раза по сравнению с исходным содержанием.

Выводы и рекомендации

Таким образом, гуминовые кислоты (ГК) можно рассматривать как перспективные природные детоксиканты, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов за счет широкого спектра функциональных групп (карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот- и серосодержащие), а в сочетании с ароматическими фрагментами способны связывать органические токсиканты в нетоксичные комплексы, снижая экологическую нагрузку на окружающую среду, что открывает новые возможности для ресурсосберегающих технологий и способов дезактивации загрязнителей, основанных на природных процессах самоочищения.



Список источников

1. **Бажина Н.Л., Дергачева М.И.** Флуоресцентные свойства гуминовых кислот почв разных условий формирования // *Почвы и окружающая среда*, 2021. Т. 4, № 4. С. 1-18.
2. **Man-Man Xia, Gui-Mei Dong, Ren-Jie Yang, Xiu-Chun Li.** Qian Chen Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlationspectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1217. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128428.
3. **Попов А.И.** Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
4. **Исхаков Х.А.** Гуминовые комплексы // *Вестник Кузбасского технического университета. Химическая технология*. 2010. № 6(82). С. 126-129.
5. **Бажина Н.Л., Ондар Е.Э., Дерябина Ю.М.** Специфика поглощения света в видимой и ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв западной части территории Тувы // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2014. № 6(167). С. 189-194.
6. **Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф.** Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот // *Гуминовые вещества в биосфере: сб. статей / отв. ред. Д.С. Орлов*. М.: Наука, 1993. С. 36-43.
7. **Siqi Liu, Marc F. Benedetti, Weiqing Han, Gregory V. Korshin.** Comparison of the properties of standard soil and aquatic fulvic and humic acids based on the data of differential absorbance and fluorescence spectroscopy // *Chemosphere*. 2020. Vol. 261. (129189). P. 1-13. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128189.
8. **Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Миронов А.А.** Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем - гуминовых кислот // *Вестник Югорского гос. ун-та*. 2009. 3(14). С. 80-86.
9. **Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С.** Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхнего торфа Архангельской области // *Вестник МГОУ. Естественные науки*. 2011. № 3. С. 132-139.
10. **Ioselis P., Ikan R., Frenkel M.** Thermal degradation of metal-complexed humic substances // *Phys. and Chem. Earth*. 1979. No. 2. P. 567-577.
11. **Возбуждая А.Е.** Химия почвы. М.: Высшая школа, 1968. 428 с.
12. **Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В.** Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР C^{13} // *Почвоведение*. 2011. № 9. С. 1064-1073.
13. **Акатова Е.В., Дмитриева Е.Д., Сяндюкова К.В., Леонтьева М.М., Музафаров Е.Н.** Детоксицирующая способность гуминовых веществ торфов различного происхождения по отношению к ионам тяжелых металлов // *Химия растительного сырья*. 2017. № 1. С. 119-127.
14. **Dong C, Chen W, Liu C., Liu Y, Liu H.** Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. No. 446. P. 179-189. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.069.
15. **Королева Р.П., Альбакова Н., Назарова Н.И.** Взаимодействие гуминовых кислот с солями элементов и их растворимость // *Материалы 1-й конференции молодых ученых АН Киргизской ССР: сб. статей*. Фрунзе: Илим, 1970. С. 300-302.
16. **Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I.** Sorbtion capacity of lignocellulosic materials toward humic acid // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. Vol. 64(5). P. 1183-1188.
17. **Орлов Д.С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. **Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Жернов Ю.В.** ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пеллоидов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12, №1(8). С. 2003-2006.

Поступила в редакцию 14.07.2023

Одобрена после рецензирования 16.09.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023