

Введение Растущее загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Cr и др.) является одной из экологических проблем, с которой сталкивается современное общество [1]. Тяжелые металлы (ТМ) аккумулируются почвой, донными отложениями, шламами, промышленными отходами, осадками сточных вод и пр., что рано или поздно вызывает необходимость принятия ремедиационных мер, направленных на снижение токсичности ТМ и/или удаление их из этих седиментов. В настоящее время для этих целей используются два подхода: 1. ограничение подвижности ТМ за счет перевода их в малорастворимые соединения (известкование, внесение минеральных и органических удобрений, искусственных и природных сорбентов); 2. экстракция ТМ под действием веществ (минеральных кислот, солей железа, ПАВ, комплексонов), переводящих их в растворимое состояние [2]. Во многих случаях связывание ТМ происходит в результате их сорбции минеральными и органическими веществами, входящими в состав седиментов естественного и техногенного происхождения. На распределение ТМ между твердой и жидкой фазами оказывает влияние ряд факторов, включая наличие в сорбционной системе неорганических и органических лигандов, в присутствии которых возможно как уменьшение, так и увеличение сорбции ТМ. Среди лигандов антропогенного происхождения значительный интерес представляют комплексоны, образующие устойчивые комплексы (комплексонаты) со многими металлами, что оказывает влияние на равновесия в системе ТМ - сорбент. Изменение миграционной подвижности ТМ под действием комплексонов может быть использовано для разработки новых технологий детоксикации ТМ в окружающей среде. Большинство экспериментальных исследований в этом направлении связано с удалением ТМ из загрязненных седиментов с применением в качестве экстрагирующего агента этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). В настоящее время во многих странах мира уже реализованы или реализуются крупномасштабные проекты по деметаллизации загрязненных ТМ территорий путем промывки почвенного слоя растворами ЭДТА (in-situ или ex-situ) [3, 4]. Однако, возможность использования других комплексонов для регулирования процессов сорбции-десорбции ТМ практически не изучена. В частности, большой интерес представляют фосфорорганические комплексоны (ЭДФ, НДФ, ОЭДФ, ДТДФ и пр.) (табл.), в состав которых вместо карбоксильных групп (-COOH) входят фосфоновые группировки (-CPO(OH)₂), что придает им ряд новых свойств, отличающих их от аминополикарбоксилатов (ЭДТА и др.) [5]. Немногочисленные исследования сорбционных процессов в присутствии фосфорорганических комплексонов (ФК) показали, что в зависимости от условий эти комплексоны могут вызывать как увеличение (иммобилизация), так и уменьшение (ремобилизация) степени сорбции металлов [6-9]. Целью настоящей работы было изучение равновесий в системе ТМ - сорбент в присутствии различных ФК и ЭДТА (табл.). Поскольку значительная доля сорбционной

емкости многих природных и техногенных осадков связана с оксидами и гидроксидами железа, то нами в качестве твердой фазы был выбран наиболее термодинамически устойчивый представитель этого класса сорбентов - гетит (оксигидроксид железа (III), α -FeOОН). (Гидр)оксиды железа обладают выраженными сорбционными свойствами по отношению ко многим катионам ТМ и, как следствие, снижают их подвижность [10]. Сорбционные процессы были изучены на примере меди (Cu(II)), которая относится к числу наиболее распространенных в окружающей среде и токсичных ТМ [11]. В задачи работы входило установление влияния на сорбцию катионов Cu(II) гетитом таких факторов, как природа комплексона, его концентрация, кислотность среды. Полученные результаты позволяют выработать некоторые рекомендации по регулированию процессов иммобилизации/ремобилизации ТМ с применением комплексонов в практических целях (детоксикация ТМ, загрязняющих почву и др. осадки, содержащие (гидр)оксиды железа). Таблица 1 - Строение изучаемых комплексонов и константы устойчивости нормальных комплексонатов меди (II) (I = 0,1 моль/дм³, 25^oC) Комплексон (HnL) Структурная формула lg β (CuL_{2-n}) [5]

Комплексон (HnL)	Структурная формула	lg β (CuL _{2-n})
Этилендиамин-тетрауксусная кислота (ЭДТА, EDTA)	H ₄ Edta	18,8
Оксиэтилиден-дифосфоновая кислота (ОЭДФ, HEDP)	H ₄ Hedp	12,5
Нитрилтриме-тиленфосфоно-вая кислота (НТФ, NTPM)	H ₆ Ntpm	17,8
Этилендиамин-тетраметиле-нфос-фоно-вая кислота (ЭДТФ, EDTMP)	H ₈ Edtf	23,0

Экспериментальная часть Используемый в работе препарат гетита получали путем смешивания растворов 250 см³ Fe(NO₃)₃ (0,1 моль/дм³) и 100 см³ KOH (2 моль/дм³). Полученную суспензию «старили» при температуре 70^oC в течение 60 ч, промывали дистиллированной водой до pH $\approx$ 7 и отрицательной реакции на NO₃⁻ -ионы, после чего осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Удельная площадь поверхности гетита, определенная по методу БЭТ, варьировалась в диапазоне 62-82 м²/г. Процесс сорбции Cu(II) и комплексонов проводили в статических условиях при постоянной ионной силе I = 0,1 моль/дм³ (KNO₃) и определенных значениях pH, создаваемых растворами HNO₃ и KOH, при непрерывном встряхивании. Время достижения равновесия в сорбционных системах (20-45 мин) устанавливали в ходе предварительных кинетических экспериментов. Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: 10-4 моль/дм³ (Cu(II), комплексоны) и 1 г/дм³ (гетит). Остаточное содержание Cu(II) в растворах после сорбции определяли спектрофотометрически с использованием диэтилдитиокарбамата натрия [12]. Равновесную концентрацию ФК устанавливали путем предварительного окисления аликвоты раствора персульфатом аммония до неорганического фосфата с дальнейшим фотометрическим определением (образование фосформолибденовой сини) [13]. Для изучения десорбирующего действия комплексонов использовался препарат гетита, содержащий сорбированные катионы Cu(II) (0,08 - 0,10 ммоль/г). Для его получения проводили сорбцию металла из раствора Cu(II) при pH = 6-7 с

последующим фильтрованием и высушиванием сорбента на воздухе.

Концентрация комплексонов в экспериментах по десорбции варьировалась по отношению к Cu(II) (1, 2, 5 и 10-кратный избыток), кислотность раствора поддерживалась постоянной ($\text{pH} = 8 \pm 0,2$), время контакта фаз составляло 1 час. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-2000. Концентрация ионов водорода определялась на иономере И-160МИ (рабочий электрод ЭС-10603/7, электрод сравнения ЭСр-10103). Все измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Результаты и их обсуждение

Сорбционные свойства оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов железа, включая гетит, обусловлены поверхностными ОН-группами, которые в зависимости от кислотности среды вступают в реакции протонирования-депротонирования по схемам: $\equiv\text{FeOH}_2^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$ Константы этих равновесий, определенные нами потенциометрическим титрованием суспензии гетита, составляют: $\text{pK}_1 = 5,9 \pm 0,2$ и $\text{pK}_2 = 8,2 \pm 0,6$, что позволяет рассчитать точку нулевого заряда поверхности: $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 7,1 \pm 0,4$ [14]. Одним из основных факторов, оказывающим влияние на степень сорбции катионов металлов и анионов лигандов, является кислотность среды. С увеличением pH раствора от 4 до 6 наблюдается резкое увеличение сорбции Cu(II) на гетите (рис. 1), что является типичным для сорбции многих катионов различными (гидр)оксидами. Значение pH, при котором 50% ионов Cu(II) находится в адсорбированном состоянии, составляет $\text{pH}_{50} = 5,6$. Поскольку при исследуемых значениях pH $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ поверхность гетита заряжена положительно, то электростатическое взаимодействие катионов Cu(II) с поверхностью гетита невозможно. Согласно модели поверхностного комплексообразования [15], сорбция катионов многих ТМ, включая Cu(II), (гидр)оксидами Fe, Al, Mn и др. является специфической за счет образования внутрисферных комплексов по схемам: $\equiv\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{FeO}-\text{Cu}^+ + \text{H}^+$ $2 \equiv\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \equiv(\text{FeO})_2-\text{Cu} + 2\text{H}^+$ $\equiv\text{FeOH} + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \equiv\text{FeOCuOH} + 2\text{H}^+$

Увеличение pH раствора смещает равновесие этих реакций в сторону образования поверхностных комплексов, что и является причиной роста сорбции с повышением pH. Возможная структура моно- и бидентатных поверхностных комплексов Cu(II) на гетите представлена на рис. 2.

Рис. 1 - Влияние кислотности среды на сорбцию катионов Cu(II) и НТФ гетитом: 1 - Cu(II); 2 - НТФ; 3 - Cu(II) в присутствии НТФ (1:1); 4 - Cu(II) в присутствии ЭДТА (1:1). $\text{CCu(II)} = \text{СФК} = 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{С}_{\text{гетит}} = 1$ г/дм³

Рис. 2 - Структуры поверхностных комплексов

Изучение влияния кислотности среды на сорбцию ФК (ЭДФ, НТФ, ОЭДФ) показало, что их сорбция происходит в широком диапазоне pH ($\text{pH} = 2-11$), причем, как и для многих анионов, с уменьшением кислотности раствора сорбция ФК постепенно снижается (рис.1). Максимальная степень сорбции ФК наблюдается при $\text{pH} = 2-4$ и составляет 70-90%. Однако, даже в нейтральной и щелочной среде ($\text{pH} = 7-10$) около 30-50% всех ФК находится в сорбированном состоянии, что согласуется с данными по высокой сорбционной способности ФК

по отношению к различным поверхностям [6, 7]. Наличие значительной сорбции ФК при $pH > pH_{тнз}$ исключает электростатический механизм их связывания с поверхностью гетита. Сорбция анионов ФК (L_n^-) является специфической в результате реакции замещения поверхностных OH-групп по схемам: $\equiv FeOH + L_n^- + (i+1)H^+ \leftrightarrow \equiv Fe-LHi(1+i-n) + H_2O$ $2\equiv FeOH + L_n^- + (i+2)H^+ \leftrightarrow \equiv Fe-LHi(2+i-n) + 2H_2O$ При этом ФК могут связываться с поверхностью гетита за счет координации одной или нескольких фосфоновых групп с катионами Fe(III), а для НТФ и ЭДТФ возможна также и дополнительная координация атома (атомов) азота (рис.2). Присутствие в растворе комплексонов может приводить как к увеличению, так и уменьшению степени сорбции металла, что определяется природой металла, комплексона и сорбента, их концентрацией, кислотностью среды, ионной силой и др. [7-9, 14, 16, 17]. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты исследований по влиянию на сорбцию Cu(II) двух комплексонов - НТФ и ЭДТА. В случае с НТФ в кислой среде ($pH = 2-5$) наблюдается увеличение сорбции Cu(II), а в щелочной ($pH = 6-9$) - значительное снижение (до 10-15%) по сравнению со свободным металлом. Напротив, в присутствии ЭДТА связывание катионов Cu(II) с поверхностью гетита снижается до уровня 0-5 % во всем исследуемом диапазоне pH. Расчеты на основании констант устойчивости комплексов (табл.) показывают, что в исходных растворах, содержащих Cu(II) и комплексон (молярное соотношение 1:1), в интервале $pH = 1-11$ Cu(II) присутствует в связанном с комплексонами состоянии $CuHiNtpmi-4$ ($i = 0-3$) и $CuHjEdta2-j$ ($j = 0-2$). Сорбционная способность этих комплексонов отличается от сорбции свободного (гидратированного) катиона Cu(II). В общем случае сорбция комплекса $CuL2-n$ на гетите возможна за счет образования внутрисферных тройных поверхностных комплексов по схемам: $\equiv FeOH + CuL2-n \leftrightarrow \equiv FeO-CuL1-n + H^+$ (комплекс поверхность - металл - лиганд) $\equiv FeOH + CuL2-n \leftrightarrow \equiv Fe-LCu3-n + OH^-$ (комплекс поверхность - лиганд - металл) Образование комплексов $\equiv Fe-LCu3-n$ возможно при условии, что лиганд сорбируется на поверхности и имеет высокую дентатность, позволяющую ему одновременно координировать и катион Cu(II). На основании полученных результатов можно предположить, что причиной увеличения сорбции катионов Cu(II) в кислой среде в присутствии НТФ является образование на поверхности тройных комплексов $\equiv Fe-LCu3-n$, в которых функциональные группы комплексона участвуют в одновременном связывании с катионами Fe(III) гетита и Cu(II) (рис.2). Не исключена также и роль электростатического фактора - уменьшение положительного заряда поверхности гетита за счет значительной сорбции НТФ и, как следствие, рост сорбции Cu(II). В отличие от НТФ, образование тройных комплексов $\equiv Fe-LCu3-n$ с участием ЭДТА не возможно ввиду плохой сорбции самого комплексона на гетите (5-10 % при $pH = 2-5$ и 0% при $pH > 6$). Уменьшение сорбции Cu(II) в присутствии ЭДТА и НТФ (при $pH > 6$) связано с образованием в растворе устойчивых комплексонов ($CuEdta2-$,

CuNtpm4-), не разрушающихся при контакте с гетитом. Специфическая сорбция этих комплексов с образованием $\equiv\text{FeO-CuL1-n}$ маловероятна ввиду того, что лиганды в значительной степени (НТФ) или полностью (ЭДТА) заполняют координационную сферу металла. Таким образом, в присутствии эквимольного количества НТФ наблюдается иммобилизация (увеличение сорбции) катионов Cu(II) в кислой среде и ремобилизация (уменьшение сорбции) в нейтральной и щелочной. ЭДТА в этих же условиях оказывает на Cu(II) только ремобилизирующее воздействие. Влияние других ФК (ОЭДФ и ЭДФ) на сорбционное поведение Cu(II) аналогично влиянию НТФ. По способности к иммобилизации катионов Cu(II) (pH = 4, молярное соотношение 1:1) комплексоны располагаются в следующий ряд: ЭДТА > ОЭДФ > ЭДФ $\approx$ НТФ (рис.3). Иммобилизирующее воздействие комплексонов, связанное с образованием поверхностных комплексов $\equiv\text{Fe-LCu3-n}$, увеличивается с ростом сорбционной способности комплексонов, напрямую связанной с количеством фосфонатных групп (ЭДФ > НТФ > ОЭДФ > ЭДТА) [6,7]. По способности к ремобилизации катионов Cu(II) в щелочной среде (pH = 8) исследуемые комплексоны можно расположить в ряд: ЭДТА > ОЭДФ > НТФ > ЭДФ (рис.3). Эта последовательность не согласуется с рядом устойчивости средних комплексонов Cu(II), образующихся в растворе (ЭДФ > ЭДТА > НТФ > ОЭДФ) (табл.). Таким образом, способность комплекса снижать сорбцию металла связана не только с прочностью образующихся комплексонов, но и их строением. Наличие в составе комплекса фосфонатных групп увеличивает сорбционную способность как самого комплекса, так и образуемых им комплексов, что закономерно снижает ремобилизирующее воздействие комплекса. Наряду с изучением влияния комплексонов на сорбцию металла, представляет интерес и исследование действия комплексонов на металл, предварительно сорбированный гетитом. Такой эксперимент в наибольшей степени воспроизводит процесс деметаллизации различных седиментов (почвы, шламы и пр.), загрязненных ТМ. Поскольку предыдущие опыты показали, что снижение сорбции металла под действием ФК возможно лишь в нейтральной и щелочной среде, то десорбция Cu(II) была проведена путем обработки препарата гетита, загрязненного катионами Cu(II), водными растворами комплексонов при pH = 8 в течение 1 ч. Было установлено, что с ростом концентрации всех комплексонов количество извлекаемого металла закономерно увеличивается (рис. 4). Уже при 2-кратном избытке комплексонов (по отношению к меди), достигается максимальная степень десорбции металла, так что дальнейшее увеличение концентрации комплексонов практически не приводит к дальнейшему ее увеличению. Эффективность десорбирующего действия комплексонов по отношению к Cu(II) уменьшается в ряду: ЭДТА $\approx$ НТФ > ЭДФ > ОЭДФ. Следует отметить, что полученные результаты по деметаллизации гетита под воздействием некоторых комплексонов оказались несколько ниже, чем это можно было бы ожидать из

экспериментов по сорбции комплексонатов CuL_2 -н (1:1) (см. выше). Так, в присутствии ЭДТА катионы Cu(II) не сорбируются гетитом (рис.3), однако, максимальная степень десорбции под действием ЭДТА составляет 75%, вместо ожидаемых 100%. Вероятно, ввиду неоднородности сорбционных центров гетита, часть катионов Cu(II) сорбируются более сильно и не может быть извлечена под действием ЭДТА. Установленное десорбирующее действие НТФ (~70%) и ЭДТФ (~55%) близко к ожидаемому, однако, для ОЭДФ оно оказалось значительно ниже (~30% вместо 80%) (рис.3). Причиной этого является значительно меньшая устойчивость комплекса Cu(II) с ОЭДФ по сравнению с другими ФК (табл.), что приводит к конкурентному взаимодействию ОЭДФ с катионами Fe(III) поверхности гетита (сорбция ОЭДФ), понижая эффективность десорбирующего воздействия этого комплексона. Рис. 3 - Сравнительная способность комплексонов увеличивать/уменьшать сорбцию Cu(II) гетитом. $\text{CCu(II)} = \text{СФК} = \text{СЭДТА} = 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{Сгетит} = 1$ г/дм³ Рис. 4 - Влияние концентрации комплексонов на десорбцию Cu(II) с поверхности гетита: 1 - ЭДТА, 2 - НТФ, 3 - ЭДТФ, 4 - ОЭДФ. $\text{CCu(II)} = 0,08-0,10$ ммоль/г, $\text{Сгетит} = 1$ г/дм³, $\text{pH} = 8$

Заключение Таким образом, нами показана принципиальная возможность применения различных комплексонов для ремедиации загрязненных Cu(II) природных и техногенных седиментов на основе гетита. Поскольку сорбционные и комплексообразующие свойства многих других двухзарядных катионов ТМ (Pb(II) , Zn(II) , Ni(II) и т.д.) близки к таковым для катионов Cu(II) , то можно предположить, что полученные результаты носят более общий характер. Это же самое можно сказать и в отношении изучаемого сорбента - гетита: аналогичные свойства в отношении сорбции ТМ присущи и другим (гидр)оксидам железа (гематит, ферригидрит, лепидокрит). Результаты работы позволяют дать некоторые рекомендации по инактивации ТМ, сорбированных (гидр)оксидами железа, с использованием комплексонов. С целью снижения подвижности ТМ перспективным является применение различных ФК, и в особенности с большим количеством фосфоновых групп (НТФ и ЭДТФ). Процесс иммобилизации протекает в умеренно кислой среде ($\text{pH} = 3-5$) и может быть использован, например, для иммобилизации ТМ, содержащихся в кислых почвах. С целью увеличения подвижности ТМ и их последующего извлечения из загрязненных седиментов необходимо использовать комплексоны, образующие наиболее устойчивые комплексонаты с низкой сорбционной способностью. Результаты работы показали, что наилучшим реагентом для этих целей является ЭДТА, сильное экстрагирующее действие которой проявляется в широком диапазоне значений pH ($\text{pH} = 2-10$) при небольшом избытке по отношению к ТМ ($\text{ЭДТА:ТМ} = 2:1$). Извлечение ТМ с использованием ФК (ОЭДФ, НТФ, ЭДТФ) в целом менее эффективно и возможно только в условиях нейтральной и щелочной реакции экстрагирующего раствора. В щелочной среде экстрагирующее действие НТФ и ЭДТА на ТМ примерно одинаково, что делает НТФ перспективным

деметаллизирующим реагентом для практического применения.