

На правах рукописи

ИСАКОВ
Владимир Александрович

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

1.5.15 – Экология (химические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород
2021

Работа выполнена на кафедре «Фундаментальной и прикладной химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры «Теоретической и прикладной химии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» **Зыкова Ирина Викторовна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
доктор биологических наук, профессор
профессор кафедры социального и естественнонаучного образования Выборгского филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена», г. Выборг **Зачиняев Ярослав Васильевич**

доктор химических наук, доцент
профессор кафедры промышленной экологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г. Москва **Гречищева Наталья Юрьевна**

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (НИЦЭБ РАН - СПб ФИЦ РАН), г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «__» декабря 2021 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.05 при Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ИББМ.

E-mail: dis212.166.12@gmail.com

факс: (831) 462-30-85

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ННГУ по адресу: https://diss.unn.ru/files/2021/1162/diss-Isakov_-1162.pdf, с авторефератом – в сети Интернет на сайте ВАК России по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат биологических наук



Д.Е. Гаврилко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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%).

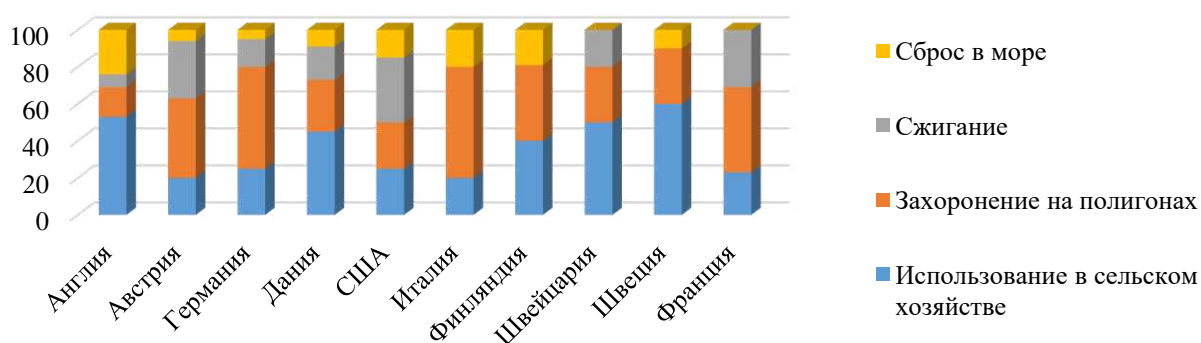


Рисунок 1 – Основные методы утилизации осадков сточных вод (%), используемые в странах ЕС и США

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).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, охарактеризована ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также обозначены выносимые на защиту положения.

В первой главе проведен анализ современного состояния существующих методов очистки аэробно стабилизированных осадков и осадков иловых площадок от тяжелых металлов, анализ лигандной способности биологически активных веществ к металлам и методов определения констант устойчивости и состава комплексов тяжелых металлов с биополимерами, входящими в состав осадков биологических очистных сооружений.

Глава 2 Характеристика объекта и методов исследования

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) и объединенную схему рационального анализа, на основе схем, предложенных Тессьером, Миллером, Минкиной и BCR, принятой в Европе (табл. 1).

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. Инфракрасные спектры твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадков иловых площадок снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Avatar 360 ESP фирмы Nicolet.

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

Рисунок 2 – Схема рационального анализа, предложенная Г.М. Варшал

Таблица 1 – Схемы рационального анализа

Схема рацио- нального анализа	Формы металлов									
	водо- раство- римая	связанные по механизмам								
		ионного обмена	соосаждения (адсорбция, окклюзия)					комплексообразования		соосаждения (изоморфное замещение)
			с карбо- натами	с оксидами Fe и Mn	с аморф- ными ок- сидами Fe	с кристал- лическими оксидами Fe	с оксидами Mn	с орг. соед.	с орг. соед, образующими устойчивые и хелатные комплексы	с силикатами и алюмо- силикатами
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 (Ультра- фиолет)	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 1n CH ₃ COONa	HF + HClO ₄ , затем HNO ₃ (конц.)	
Предложен- ный 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 концентрационных констант устойчивости комплексов металлов с биополимерами использовали:

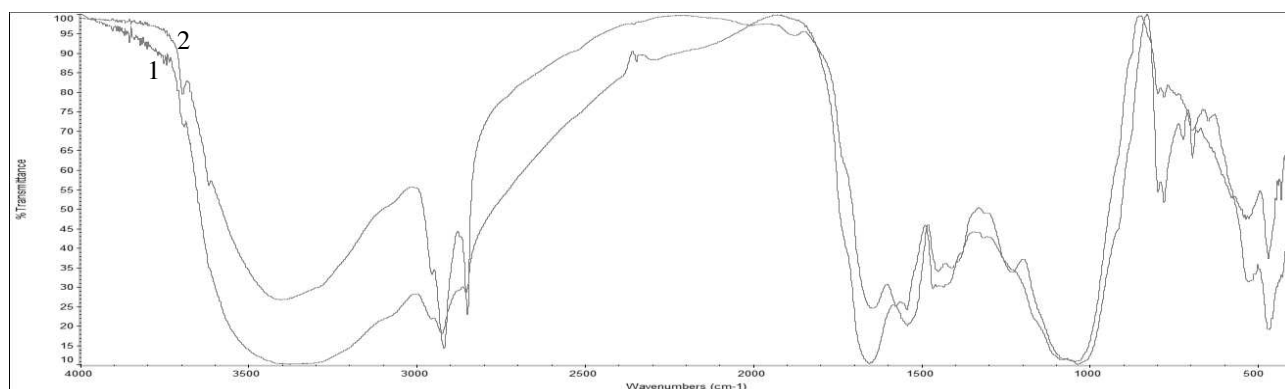
1. Спектрометрический метод Комаря, сущность которого заключается в приготовлении ряда растворов с постоянным стехиометрическим отношением компонентов в строго одинаковых условиях (рН раствора, температура, ионная сила) и определении оптической плотности растворов при выбранной длине волны и одинаковой толщине оптического слоя, что позволяет рассчитать молярный коэффициент светопоглощения, концентрации комплекса металл-лиганд и по закону действующих масс определить концентрационную константу устойчивости образующегося комплекса;
2. Подход к описанию взаимодействий биополимеров 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.

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

Аэробно стабилизированный осадок включает три составляющие: биологическую (микроорганизмы, простейшие, водоросли, грибы); органическую (белки, белковоподобные вещества, полисахариды, спирты, карбоновые кислоты, фенолы, гумусовые кислоты и др.); неорганическую (гидроксиды, фосфаты, карбонаты, силикаты и т.д.), каждая из которых способна связывать ионы тяжелых металлов из водных сред.

Инфракрасные спектры твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок, показанные на рисунке 3, в целом идентичны, различается лишь интенсивность отдельных характеристических частот, что говорит о наличии одинаковых функциональных групп, участвующих в связывании тяжелых металлов.



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

Рисунок 3 – Инфракрасные спектры условно твердых фаз аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок

Концентрации тяжелых металлов в твердых фазах аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Концентрации тяжелых металлов в 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.

Изучены основные механизмы связывания ионов Cu (II), Pb (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) и Cr (III) соединениями твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок с использованием схемы рационального химического анализа Г.М. Варшал и объединенной схемы рационального анализа, на основе схем, предложенных Тессьером, Миллером, Минкиной и BCR, принятой в Европе (рис. 4).

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

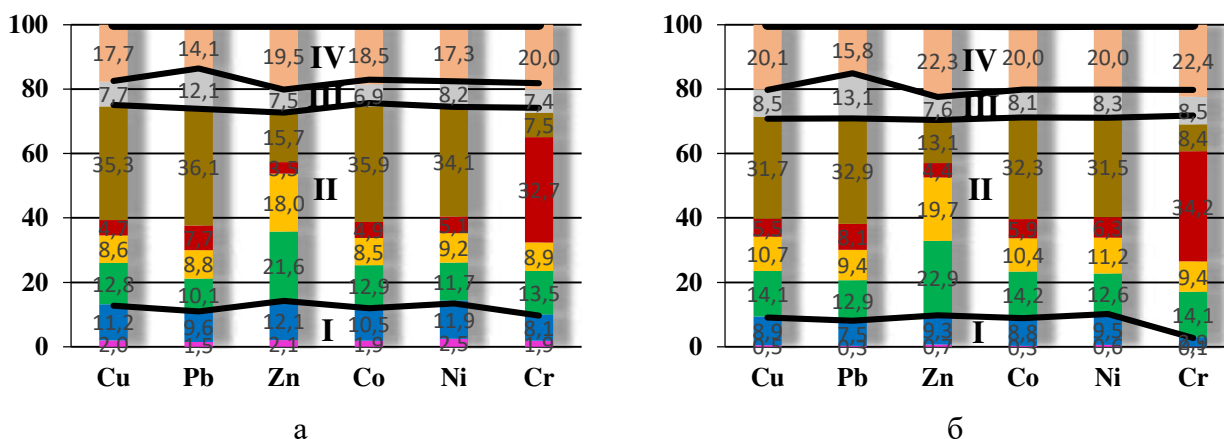


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, хелатированные и хемосорбированные;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

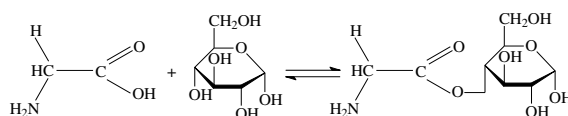
Объединенная схема рационального анализа: ■ – водорастворимая; ■ – обменная; ■ – соосажденная с карбонатами Ca и Mg; ■ – соосажденная с гидроксидами Mn (IV); ■ – соосажденная с гидроксидами Fe (III); ■ – связанная с органическими соединениями по механизму комплексообразования; ■ – хелатированные; ■ –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

Рисунок 4 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания) при последовательном их извлечении из аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б)

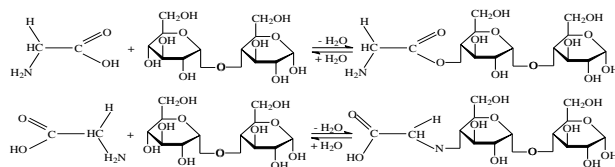
Отличительной особенностью осадка иловых площадок является то, что увеличивается доля металлов, адсорбированных на минералах и уменьшается доля металлов, связанных с соединениями осадка по механизму ионного обмена.

Для оценки устойчивости комплексов металлов с органическими соединениями осадков определены концентрационные константы устойчивости индивидуальных аминокислот (глицин, аспарагиновая кислота, аргинин) с солями меди (II) и марганца (II) в стехиометрическом соотношении 1:1, со смесью аминокислот и со смесью аминокислот в присутствии углеводов (глюкоза, мальтоза, декстрин) с помощью подхода реакционно-связывающих центров и спектрометрического метода Комаря.

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.



Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Концентрационные константы устойчивости комплексов индивидуальных аминокислот, смесей аминокислот и смесей аминокислот в присутствии углеводов с ионами меди (II) и марганца (II), определенных различными методами

	Количество РСЦ, ммоль/г		lgK _{1 РСЦ}		lgK _{1 СФМ}	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
Глицин (Gly)	60,31 ± 1,51	28,44 ± 0,71	7,93 ± 0,22	2,74 ± 0,13	7,84	3,30
Аспарагиновая кислота (Asp)	76,88 ± 0,67	47,32 ± 1,18	8,79 ± 0,17	3,56 ± 0,29	8,93	3,56
Аргинин (Arg)	56,88 ± 1,42	22,09 ± 0,55	8,40 ± 0,21	2,59 ± 0,18	8,82	2,56
Смесь аминокислот (Gly:Asp:Arg = 1:1:1)	48,02 ± 1,09	27,44 ± 0,57	9,06 ± 0,23	3,47 ± 0,29	9,21	4,17
Смесь аминокислот-Глюкоза	46,31 ± 0,92	42,55 ± 0,87	8,81 ± 0,12	4,91 ± 0,20	9,09	5,39
Смесь аминокислот-Мальтоза	46,50 ± 0,86	37,02 ± 0,74	8,83 ± 0,15	4,67 ± 0,12	9,12	4,97
Смесь аминокислот-Декстрин	47,56 ± 0,98	34,04 ± 0,63	8,89 ± 0,21	4,02 ± 0,09	9,32	4,49

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.

Комплексы меди со смесью аминокислот также образуют разнолигандные комплексы, в которых координация осуществляется не только по одной карбоксильной группе, но и по аминогруппе. Вследствие чего, концентрационные константы устойчивости комплексов меди со смесью аминокислот больше, чем концентрационные константы устойчивости комплексов меди с индивидуальными аминокислотами.

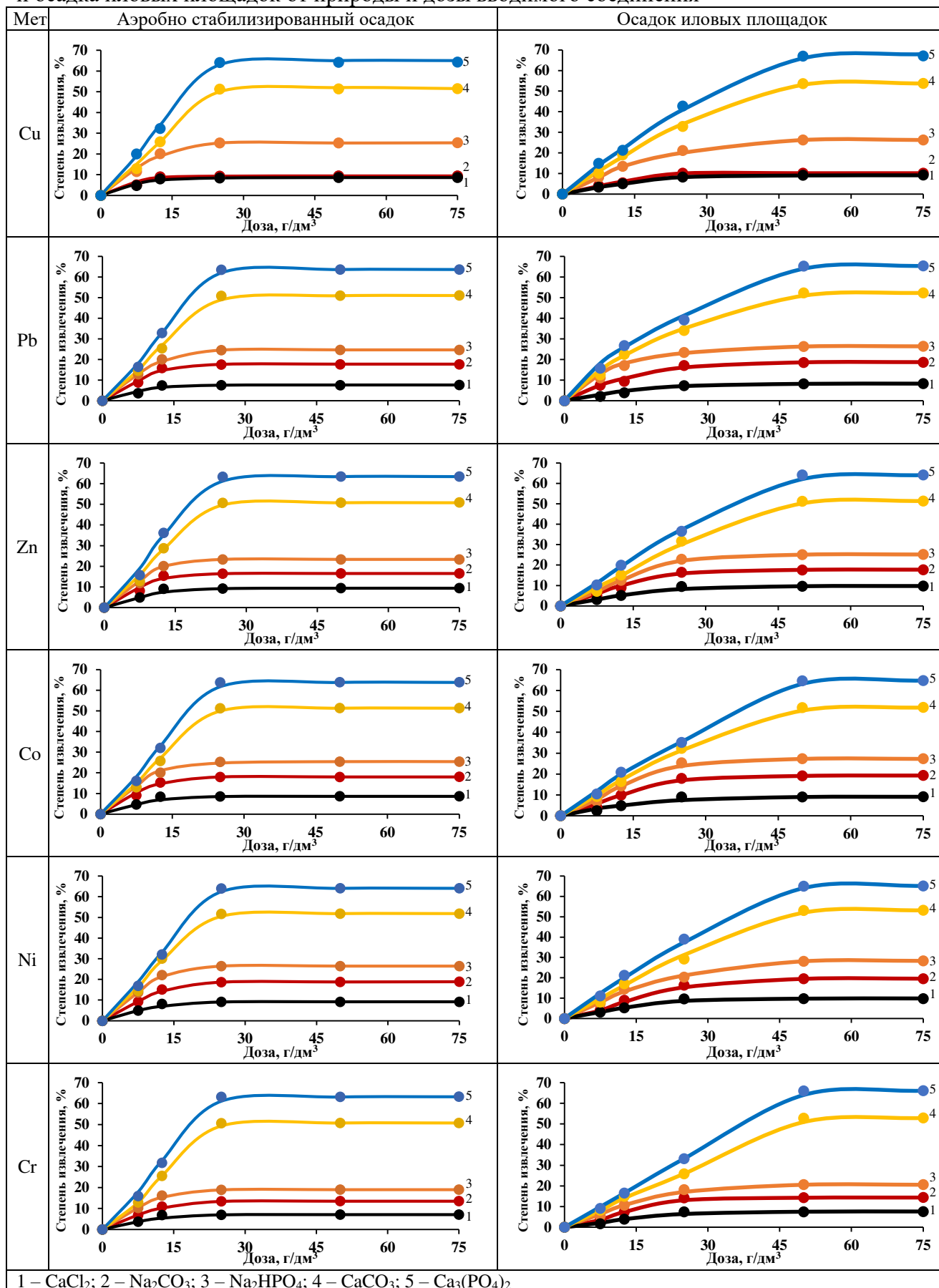
Концентрационные константы устойчивости комплексов марганца (II) с аминокислотами в присутствии углеводов несколько увеличиваются. Для меди (II) образование комплексов с углеводами в нейтральных и слабокислых средах не характерно. Концентрационные константы устойчивости комплексов меди (II) со смесью аминокислот в присутствии углеводов сопоставимы с константой устойчивости меди (II) со смесью аминокислот.

Учитывая значения констант устойчивости ионов Cu (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.

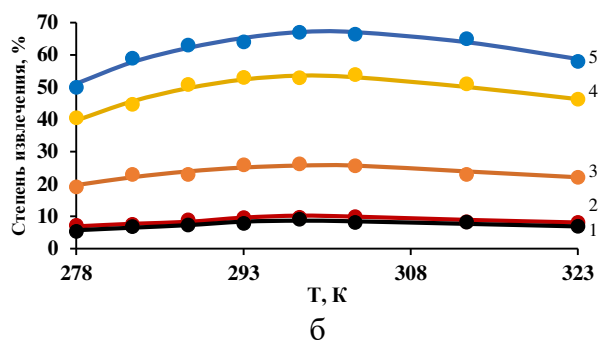
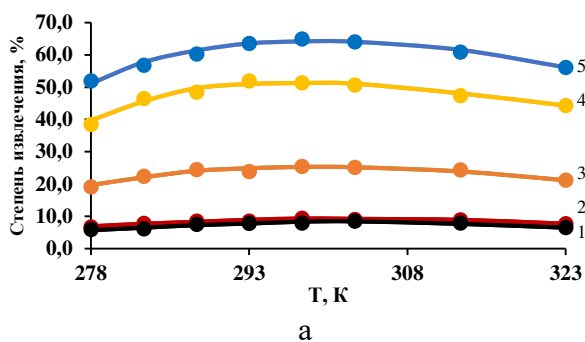
Глава 4 Смещение равновесия обратимых процессов связывания металлов соединениями аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок при введении в системы различных по природе соединений

Для изучения обратимости процесса в системах аэробно стабилизированный осадок (осадок иловых площадок) – металлы вводили малорастворимые кальциевые соединения и растворимые соединения, содержащие тот же анион или катион, что и малорастворимые кальциевые соединения в разных дозах. 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% (табл. 4).

Таблица 4 – Зависимость степени извлечения металлов из аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок от природы и дозы вводимого соединения

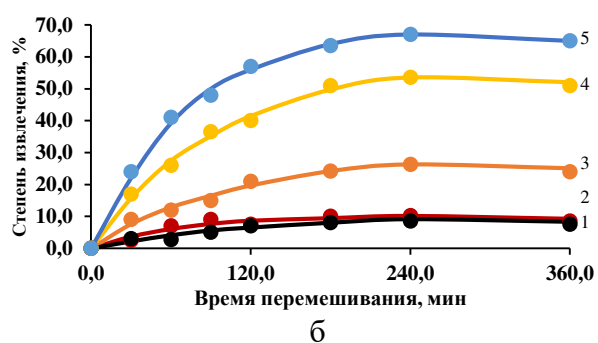
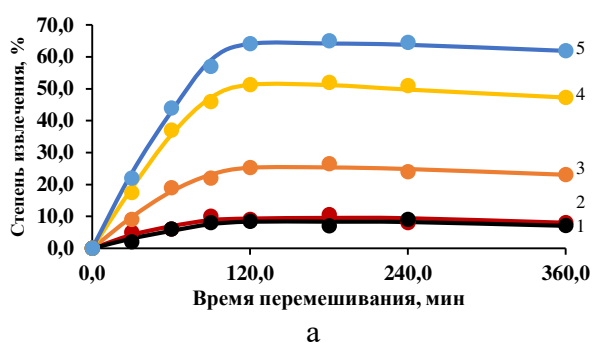


Рассмотрено влияние температуры и времени перемешивания осадков с различными по природе соединениями на степень извлечения меди (рис. 5, 6).



1 – CaCl_2 ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – Na_2HPO_4 ; 4 – CaCO_3 ; 5 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Рисунок 5– Зависимость степени извлечения меди из аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б) при введении различных по природе соединений от температуры



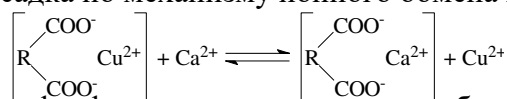
1 – CaCl_2 ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – Na_2HPO_4 ; 4 – CaCO_3 ; 5 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения меди из аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б) при введении различных по природе соединений от времени перемешивания

Доза, 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.

Для определения форм металлов, извлекаемых из аэробно стабилизированного осадка, использовали указанные схемы рационального анализа. На рисунке 7 приведены формы связывания металлов, оставшиеся после введения Na_2HPO_4 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в аэробно стабилизированный осадок.

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 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 фосфатов тяжелых металлов.

$\text{pIP}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = 36,89$;
 $\text{pIP}(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 32,04$;

$\text{pIP}(\text{CrPO}_4) = 17,00$;
 $\text{pIP}(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2) = 31,30$

$\text{pIP}(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2) = 42,10$;

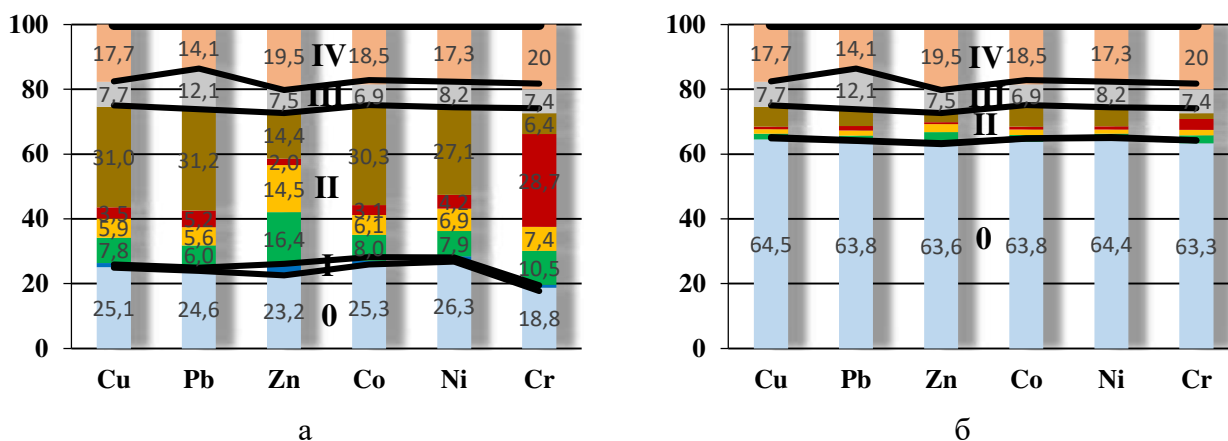


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: 0 – степень извлечения металлов; I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, 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 7 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания), оставшихся после введения Na_2HPO_4 (а) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (б) в аэробно стабилизированный осадок

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 рН 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 свидетельствуют о незначительном изменении подвижности соединений по сравнению с аэробно стабилизированным осадком. На рисунке 8 приведены формы связывания металлов соединениями, оставшиеся после введения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в осадок иловых площадок.

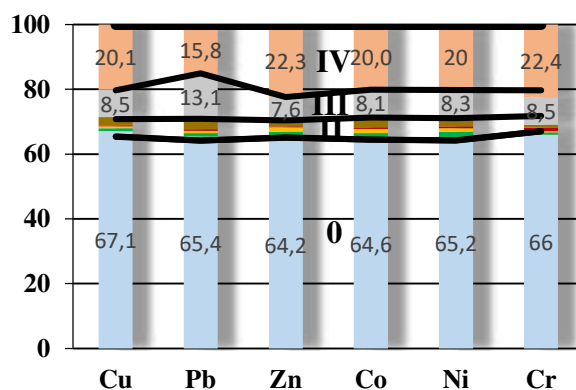


Схема рационального анализа Г.М. Варшал: 0 – степень извлечения металлов; I – металлы, связанные по механизму ионного обмена; II – металлы, связанные с органическими и органоминеральными соединениями по механизму комплексообразования и соосажденные с гидроксидами марганца и железа; III – формы металлов, 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 8 – Доля металлов в экстрагентах (в % от валового содержания), оставшихся после введения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в осадок иловых площадок

Исходя из этого, можно сделать заключение, что для осуществления смещения равновесия обратимых процессов необходима поверхность.

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.

Тяжелые металлы переходят из твердой фазы аэробно стабилизированного осадка и осадка иловых площадок в водную фазу в истинно растворенном состоянии и в виде коллоидных частиц. Концентрации металлов в водной фазе осадков после разделения фаз представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Концентрации металлов в водной фазе после контакта осадков с фосфатом кальция дозами 25 г/дм³ и 50 г/дм³ соответственно в течение 2 часов

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 «Проестол» в концентрации 20 мг/дм³ приводит к достижению остаточных концентраций металлов в очищенной воде на уровне десятых мг/дм³ уже при pH = 7,5.

Очистку водной фазы от металлов также можно осуществить адсорбционным методом с использованием в качестве адсорбентов бентонитовой глины, модифицированной полигидроксокомплексами алюминия в концентрации 3 ммоль Al^{3+} /г сорбента и термоокисленной при температуре 600°C смеси сапропель-бентонитовая глина в соотношении 100:5.

Изучена адсорбция ионов меди (II) в диапазоне концентраций 100-700 мг/дм³ на модифицированной бентонитовой глине и термоокисленной при температуре 600°C смеси

сапропель-бентонитовая глина в соотношении 100:5. Изотермы адсорбции представлены на рисунке 9.

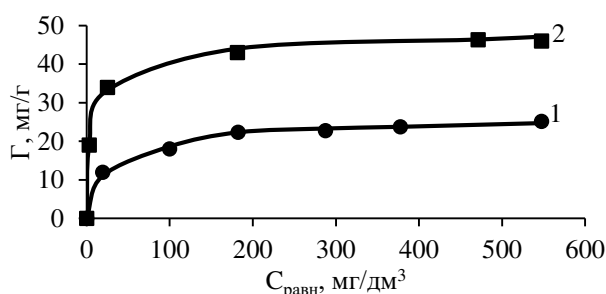


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции ионов Cu (II) на модифицированной бентонитовой глине (1) и карбонизованной при 600°C смеси сапропель-бентонитовая глина в соотношении 100:5 (2)

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 В, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое и площадь удельной поверхности адсорбентов. Расчетные данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Величины максимальной адсорбции и площадь удельной поверхности адсорбентов

Адсорбент	$\Gamma_{\max} \cdot 10^4$, моль/г	В	$S_{уд}$, м²/г
Бентонитовая глина, модифицированная 3 ммоль Al^{3+} /г	4,7	3156,9	220,7
Карбонизованная при 600°C смесь сапропель-бентонитовая глина в соотношении 100:5	7,4	4846,9	349,7

Глава 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. 10).

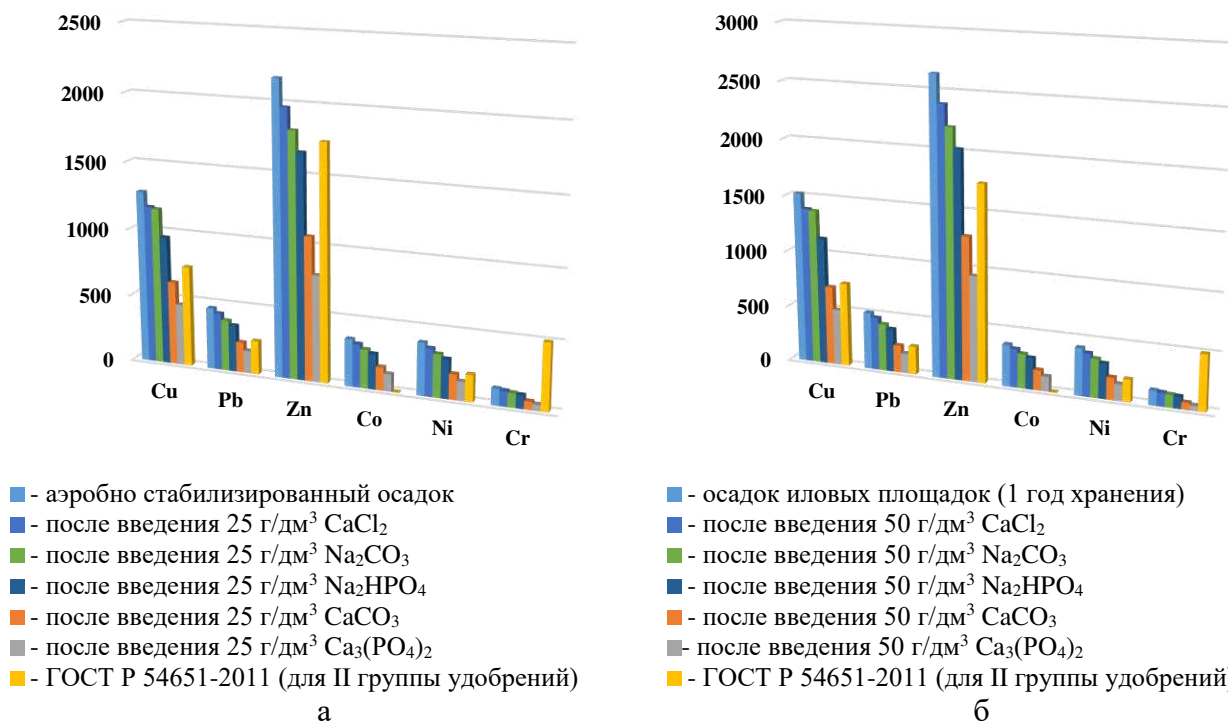


Рисунок 10 – Концентрации металлов в твердой фазе аэробно стабилизированного осадка (а) и осадка иловых площадок (б) после введения различных по природе соединений

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 Са-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.

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

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus:

1. Zykova I.V., Stability of Complex Compounds of Metals with the Major Organic Components of Sludges in Biological Treatment of Wastewaters from Different Plants, Including Synthetic Fiber Plants / I.V. Zykova, V.P. Panov, **V.A. Isakov** // Springer Science+ Business Media New York, Fibre Chemistry, Vol.47, No3, September, 2015, PP. 215-219;

2. Zykova I.V., Preparation and study of carbon-mineral sorbents based on Novgorod sapropel. Part 1 / I.V. Zykova, **V.A. Isakov** // Springer Science+ Business Media New York, Fibre Chemistry, Vol.50, No5, January, 2019, PP.408-413;

3. Zykova I.V., Preparation and study of carbon-mineral sorbents based on Novgorod sapropel. Part 2 / I.V. Zykova, **V.A. Isakov** // Springer Science+ Business Media New York, Fibre Chemistry, Vol.50, No6 March, 2019, PP.491-495;

4. Zykova I.V., Heavy metals absorption by excessive activated sludge of biological treatment facilities / I.V. Zykova, **V.A. Isakov** // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 613 (2020) 012167 DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/613/1/012167>;

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

5. Зыкова И.В., Извлечение хрома из избыточных активных илов при введении кальциевых солей / И.В. Зыкова, В.П. Панов, **В.А. Исаков** // Экология и промышленность России. 11-2010. С. 46-48;

6. Зыкова И.В., Извлечение тяжелых металлов из водных растворов биолигандами / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. №3. 2011. С. 10-13;

7. Зыкова И.В., Аккумуляция тяжелых металлов растениями, произрастающими на иловых площадках БОС г. Великий Новгород / И.В. Зыкова, В.П. Панов, **В.А. Исаков** // Вестник НовГУ. Серия сельскохозяйственные науки. 76'2014. С. 65-69;

8. Зыкова И.В., Исследование физико-химических свойств сорбентов, на основе модифицированных бентонитовых глин / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. №3. 2018. С.56-60;

Статьи, материалы конференций и тезисы докладов:

9. Зыкова И.В., Извлечение металлов из избыточных активных илов на примере меди / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Тезисы XVII науч. конф. препод., аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 29.03-03.04.2010. Великий Новгород: НовГУ, 2010. С. 63-65;

10. Зыкова И.В., Извлечение тяжелых металлов из водных растворов природными полимерами / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков**, А.В. Шутова // Тезисы XVIII науч. конф. препод., аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 28.03-02.04.2011. Великий Новгород: НовГУ, 2011. С. 23-25;

11. Зыкова И.В., Изучение состава комплексов марганца (II) с биолигандами / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков**, О.С. Еремеева // Тезисы XIX науч. конф. препод., аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 02.04-07.04.2012. Великий Новгород: НовГУ, 2012. С. 5-6;

12. Зыкова И.В., К вопросу о стехиометрическом составе комплексов металлов с биолигандами / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Третья международ. научная конф. «Химическая термодинамика и кинетика» г. В. Новгород, 27.05-31.05.2013. С. 60-63;

13. Зыкова И.В., Исследование состава разнолигандных комплексов металлов с биолигандами модельных активных илов / И.В. Зыкова, В.П. Панов, **В.А. Исаков** // Международ. заочная научно-практич. конф. «Инновационный потенциал, состояние и тенденции развития в экономике, проектном менеджменте, образовании, политологии, юриспруденции, психологии, экологии, медицине, филологии, философии, социологии, технике, физике, математике» г. Санкт-Петербург, 30-31.10.2013. С. 209-213;

14. Зыкова И.В., Иловые площадки: проблема или решение / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Международ. заочная научно-практич. конф. «Стратегические коммуникации, теоретические знания и практические навыки в экономике, управлении проектами, педагогике, праве, политологии, природопользовании, психологии, медицине, философии, филологии, социологии, технике, математике, физике, химии» г. Санкт-Петербург, 29-30.11.2013. С. 146-148;

15. Зыкова И.В., Определение констант устойчивости меди (II) с аминокислотами и их смесями / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков**, Р.М. Юлин // Тезисы XXI науч. конф. препод., аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 14.04-18.04.2014. Великий Новгород: НовГУ, 2014. С. 4-7;

16. Зыкова И.В., Содержание тяжелых металлов в избыточных активных илах и осадках биологических очистных сооружений (на примере г. Великий Новгород) / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // X международная научно-практическая конференция «Современные научные исследования: инновации и опыт» Россия, г. Екатеринбург, 3-4.04.2015. С. 65-69;

17. Зыкова И.В., Исследование возможности использования сапропеля Новгородской области в качестве сорбента для очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов на примере меди (II) / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков**, А.М. Соловьева // XXV науч. конф. препод., аспирантов и студентов НовГУ, Великий Новгород, 26.03-31.03.2018. Великий Новгород: НовГУ, 2018. С.18-20;

18. Зыкова И.В., Определение оптимальных условий получения углеродминеральных сорбентов на основе сапропеля для очистки сточных вод от фенолов и тяжелых металлов / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков**, М.А. Вязников // Материалы докладов аспирантов, соискателей, студентов. Ч.2. XXVI научная конференция преподавателей, аспирантов и студентов НовГУ. Великий Новгород, 8-13 апреля 2019 г. С. 35-37;

19. Зыкова И.В., Основные классы соединений, входящие в состав избыточных активных илов / И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Наукосфера, 2020. – №12(2). – С.210-213;

20. Зыкова И.В., Аминокислотный состав белково- и углеводоподобных веществ активного ила // И.В. Зыкова, **В.А. Исаков** // Современные подходы к развитию агропромышленного, химического и лесного комплексов. Проблемы, тенденции, перспективы: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции; НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2021. – С.195-200.