

ОБМЕН ИОНОВ РТУТИ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКАХ

*Епарина Е.А., инженер,
ЗАО «БИОКАД» («BIOCAD»),
Синякова М.А., кандидат химических наук, доцент,
Высшая школа технологий и энергетики в Адмиралтейском районе
(ранее: Санкт-Петербургский государственный университет)*

Аннотация: исследованы процессы поглощения и десорбции ионов ртути (II) на неорганическом ионите «полисурьмин» (смешанный оксигидрат сурьмы и кремния), кремнефосфорносурьмяном ионите и композиционном материале на основе полисурьмина и полимерного связующего. Эксперименты проводили в статических условиях. Показана высокая селективность полисурьмина к ионам ртути. Показана взаимосвязь между структурой ионообменников и достигаемыми величинами сорбции, в том числе влияние полимерного связующего, не обладающего собственной ионообменной способностью, на свойства композиционного материала. Проведено исследование десорбции поглощённых ионов ртути (II) из ионообменников различными десорбентами и сравнение эффективности последних.

Ключевые слова: ионный обмен, композиционные материалы, ионы ртути

EXCHANGE OF MERCURY IONS IN INORGANIC ION EXCHANGERS

*Eparina E.A., Engineer,
ZAO "BIOCAD" ("BIOCAD"),
Sinyakova M.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Higher School of Technology and Energy
Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

Abstract: the processes of absorption and desorption of mercury (II) ions on the inorganic ion exchanger "polysurmine" (mixed antimony and silicon oxyhydrate), silicon-phosphorus-antimony ionite, and a composite material based on polysurmine and a polymeric binder are investigated. Experiments were performed under static conditions. High selectivity of polysurmine to mercury ions was shown. The relationship between the structure of ion exchangers and the sorption values achieved is shown, including the influence of a polymer binder that does not have its own ion-exchange capacity on the properties of the composite material. The desorption of absorbed mercury (II) ions from ion exchangers by various desorbents was studied and the efficiency of the latter was compared.

Keywords: ion exchange, composite materials, mercury ions

Введение

Ртуть – один из первых металлов, известных солей ртути в различных областях человеческой деятельности: медицине, металлургии, химической промышленности и др. [2, 4]. Ртуть, поступающая в атмосферу с промышленными выбросами, в результате сгорания различных видов топлив, с пылью, поднятой ветром, продуктами вулканической деятельности, переносится воздушными потоками на большие расстояния и оседает на поверхности Земли, с поверхностным стоком поступает в реки, озера и моря. Общее поступление ртути в окружающую среду оценивается в 5-10 тыс.т в год, из которых на долю антропогенных источников приходится от 1/2 до 2/3 общей эмиссии ртути, хотя в последние два десятилетия использование и антропогенное рассеивание элемента снизились [1]. Концентрация ртути в водах океана составляет, по различным данным, от 0,0004 до 0,050 мкг*дм⁻³[5]. Типичные фоновые уровни валовой ртути (растворенные формы) в природных пресных водах составляют 0,03-0,07 мкг*дм⁻³; в донных отложениях рек и пресноводных озер – 0,05-0,1 мг*кг⁻¹; в пресноводных растениях 0,04-0,06 мг*кг⁻¹ сухой массы [6]. В водной среде ртуть существует в виде множества физических и химических форм с огромным разнообразием свойств, которые определяют сложный механизм ее распространения, накопление в живых организмах и токсичные свойства. Наиболее распространены в водных экосистемах следующие формы ртути: элементарная ртуть (Hg⁰), неорганическая ртуть (Hg²⁺), метилртуть (CH₃Hg⁺), диметилртуть (CH₃HgCH₃), анионные комплексы HgX_mⁿ⁻, где X –

органический или неорганический лиганд, мало-растворимые соединения (например, оксида Hg₂O); все они распределяются между водой, биотой, коллоидными и взвешенными частицами и донными осадками [7, 8].

Для предотвращения загрязнения гидросферы соединениями ртути используются различные методы очистки сточных вод: для удаления металлической ртути – механические, для удаления ионов – химические и физико-химические. В числе последних одним из наиболее эффективных и перспективных является метод ионного обмена.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования в данной работе являлись три неорганических ионообменника: полисурьмин, кремнефосфорносурьмяный ионит (далее КФС-ионит) и композиционный материал на основе полисурьмина и органического полимерного связующего. Целью работы являлось исследование поглощения и выделения ионов ртути (II) в статических условиях из водных растворов.

Полисурьмин представляет собой неорганический ионит класса смешанных оксигидратов сурьмы и кремния. Его можно рассматривать как неорганический полимер, состоящий из октаэдров [SbO_{6/2}]⁻ и [SiO_{6/2}]²⁻. Такая форма записи показывает, что в центре каждого октаэдра находится один атом сурьмы Sb или кремния Si, который связан с шестью атомами кислорода O, а в каждом угле октаэдра – один атом кислорода O, связанный с двумя атомами сурьмы Sb или кремния Si. Отрицательный заряд каркаса должен быть скомпенсирован положительным зарядом противоионов.

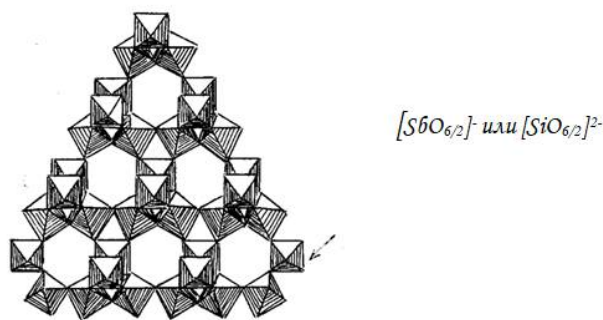


Рис. 1. Структура полисурьмина

Кремнефосфорносурьмяный ионит – смешанный оксигидрат сурьмы, кремния и фосфора. Первые два элемента формируют описанные выше ячейки; фосфор создаёт преимущественно ячейки $[\text{POO}_{3/2}]^0$, реже ячейки $[\text{POO}_{2/2}\text{OH}]$ и $[\text{POO}_{1/2}(\text{OH})]$, в которых ОН-группа способна к диссоциации. Его структура рентгеноаморфна, а емкость в сравнимых условиях ниже, чем у полисурьмина.

Композиционный материал состоит из полисурьмина и фторопласта, взятых в массовом соотношении 60% к 40%, или 3 к 2. Проведённые ранее исследования показали, что такое соотношение является оптимальным. При меньшем содержании ионита сильно снижается обменная ём-

кость, при большем содержании ионита композит становится неоднородным, ухудшаются его механические свойства.

Визуально полисурьмин и КФС-ионит представляют собой совокупность непрозрачных белых частиц; распределение этих частиц по размерам представлено на рис. 2 и 3. (Результаты получены в РЦ СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов»). Очевидно, что для частиц полисурьмина агрегация не характерна, для частиц КФС-ионита – наоборот. Последнее, по-видимому, объясняется более развитой поверхностью этого ионита [1].

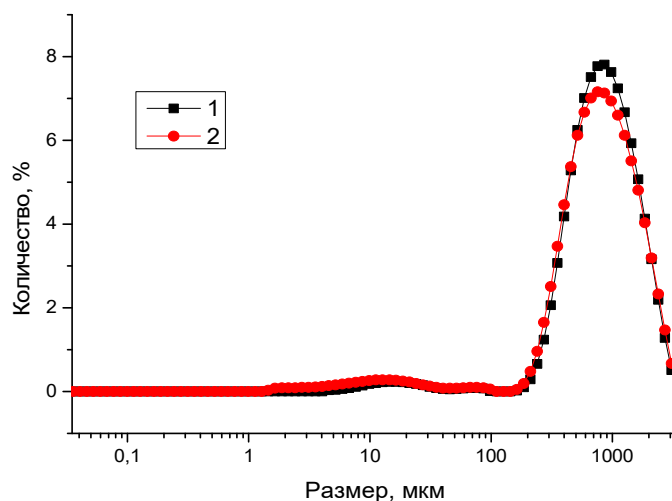


Рис. 2. Распределение частиц полисурьмина:

1 – без обработки ультразвуком, 2 – после обработки ультразвуком

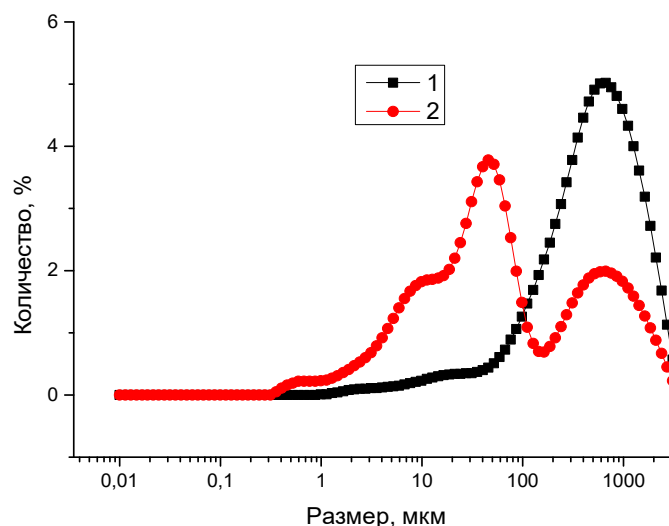


Рис. 3. Распределение частиц КФС ионита:

1 – без обработки ультразвуком, 2 – после обработки ультразвуком

Композиционный материал, напротив, пластичен, и ему можно придавать желаемую форму. В данном случае из композиционного материала формировали плёнки, которые затем нарезали на

квадратики со стороной $\sim 0,5$ см.

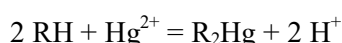
Сравнение некоторых характеристик исследуемых ионообменников приведено в табл. 1 [1].

Таблица 1

Характеристики изучаемых ионитов

Характеристика	Полисурьмин	КФС-ионит	Композит
Насыпная плотность, г/см ³	1,10	0,32	0,24
Истинная плотность, г/см ³	2,77	2,43	2,18
Удельная поверхность, м ² /г	172	360	22
Влажность усредненная, %	6,45	11,9	4,75
Размеры частиц(DV50 US), мкм	882	54,3	-
Размеры частиц(DV50), мкм	841	554	-

Для определения величин сорбции навески ионообменников в водородной форме приводили в контакт с растворами солей ртути различной концентрации и выдерживали до достижения состояния равновесия (не менее 2 суток). При этом происходил обмен ионов Hg^{2+} на ионы H^+ :



Масса навесок полисурьмина и КФС-ионита составляла 0,5 г, масса навески композита – 0,83 г (при этом масса собственно ионообменника составляла 0,5 г, а фторопласт ионообменными свойствами не обладает); объём раствора во всех

случаях составлял 50 см³. После достижения состояния равновесия раствор отделяли от ионита; в растворе определяли концентрацию ионов ртути, а навеску ионита высушивали на воздухе и взвешивали. Расчет обменной емкости производили по формуле

$$\Gamma = (C^{\text{исх}} - C^*) * V / g, \quad (1)$$

где $C^{\text{исх}}$ и C^* – исходная и равновесная концентрация ионов Hg^{2+} в растворе, мэкв*см⁻³; V – объём раствора, см³; g – масса навески, г; Γ – обменная ёмкость мэкв*г⁻¹. Величину Γ для композиционно-

го материала рассчитывали по отношению к массе входящего в состав навески ионита (0,5 г).

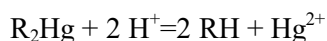
На основании полученных результатов строили графики зависимости обменной ёмкости от равновесной концентрации ионов ртути в растворе.

Рассчитывали также коэффициент распределения:

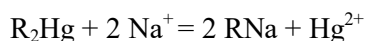
$$K_{\text{распр}} = \Gamma / C^*, \text{см}^3 \cdot \Gamma^{-1}. \quad (2)$$

Для оценки селективности поглощения ионов ртути в присутствии мешающего иона исследуемые иониты приводили также в контакт со смешанными растворами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 , причём концентрация второго компонента значительно превышала концентрацию первого. Концентрация ионов ртути в растворах варьировалась от 0,05Н до 0,20Н, концентрация же ионов натрия в смешанных растворах поддерживалась постоянной – 0,6 Н (~35 г*кг⁻¹). Такая концентрация ионов натрия была выбрана потому, что она наиболее приближена к концентрации ионов натрия в морской воде.

Для определения величин десорбции навески ионообменников приводили в контакт сначала с растворами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 , определяли количество поглощённой ртути ($n^{\text{погл}}$) и высушивали; затем приводили в контакт с растворами десорбентов. В качестве последних использовались 0,1 и 1 Н растворы азотной кислоты и 1 Н растворы нитрата натрия. При этом происходил обмен ионов H^+ или Na^+ на Hg^{2+}



или



После достижения состояния равновесия раствор отделяли от ионита; в растворе определяли концентрацию ионов ртути, а навеску ионита высушивали на воздухе и взвешивали. На основании полученных результатов рассчитывали степень регенерации:

$$\alpha = n^{\text{дес}} * 100 / n^{\text{погл}}, \quad (3)$$

где $n^{\text{дес}}$ и $n^{\text{погл}}$ – количество противоионов, выделенных при десорбции и находившихся в ионите после завершения процесса сорбции соответственно, мэкв; α – степень регенерации, %.

Количество противоионов, поглощённых в процессе сорбции, связано с обменной ёмкостью отношением:

$$n^{\text{погл}} = \Gamma * g = (C^{\text{исх}} - C^*) * V \quad (4)$$

$$n^{\text{дес}} = C^{\text{дес}} * V^{\text{дес}},$$

где $C^{\text{дес}}$ – концентрация ионов Hg^{2+} в растворе десорбента после его контакта с ионитом, мэкв*см⁻³; $V^{\text{дес}}$ объём десорбента, см³.

Объём десорбента составлял 50 см³. Для аналитического определения ионов ртути использовалось титрование роданидом аммония с раствором железоаммонийных квасцов в качестве индикатора.

Результаты и обсуждение. Эксперимент показал, что при поглощении ионов ртути из растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, не содержащих NaNO_3 , наилучшие результаты показывает полисурьмин (5,0 – 8,9 мэкв*г⁻¹); композиционный материал обнаруживает несколько меньшую ёмкость (4,8 – 7,0 мэкв*г⁻¹), а КФС-ионит демонстрирует наименьшую эффективность поглощения ионов Hg^{2+} (2,3 – 2,8 мэкв*г⁻¹) (рис. 4).

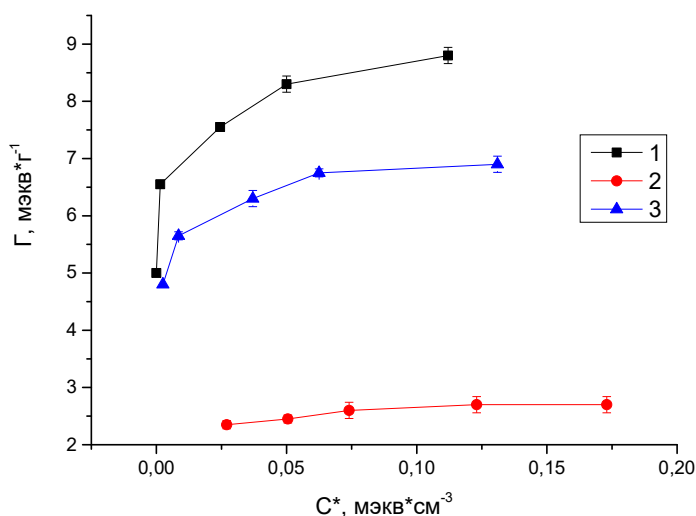
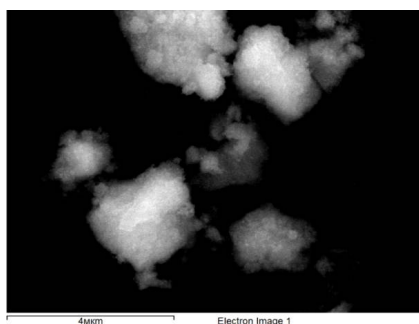


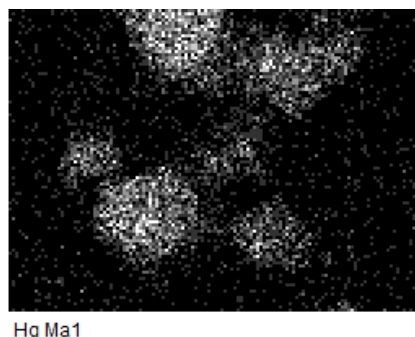
Рис. 4. Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации ионов ртути (II) в растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:
1 – для полисурьмина; 2 – для КФС-ионита, 3 – для композиционного материала

Следует отметить, что величины сорбции ионов ртути на полисурьмине оказываются не просто высокими, но сверхвысокими, намного превышающими значения Γ , полученный для других ионов в сравнимом диапазоне концентраций. Находясь в составе композита, частицы полисурьмина продолжают сохранять высокое сродство к ртути: полученные значения обменной ёмкости для композиционного материала по Hg^{2+} превосходят величины Γ для этого ионообменника по другим ионам [1]. Возможно, это вызвано образованием частично гидролизированных форм ртути,

которые могут поглощаться ионитом в большем количестве, чем собственно катионы Hg^{2+} . Наблюдаемые интервалы значений pH (1-2) не противоречат этому предположению, а другие предположения не получили подтверждения. Распределение ртути по частицам ионита «полисурьмин» (получено в РЦ СПбГУ «Нанотехнологии») носит равномерный характер (рис. 5). Подобное распределение соответствует структуре ионита, в которой заряженные ячейки формируют весь каркас, не локализируются на поверхности.



А



Б

Рис. 5. А: частицы полисурьмина (сканирующая электронная микроскопия, увеличение в 30 020 раз); Б: распределение ртути в частице полисурьмина

При сорбции ртути из смешанных растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 наблюдается аналогичная закономерность: полисурьмин обладает самой высокой обменной ёмкостью ($4,5 - 8,0 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$), несколько

менее эффективно поглощает ионы ртути композиционный материал ($1,2 - 4,2 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$), хуже всех сорбирует ионы КФС-ионит ($1,0 - 2,2 \text{ мэкв} \cdot \text{г}^{-1}$) (рис. 6).

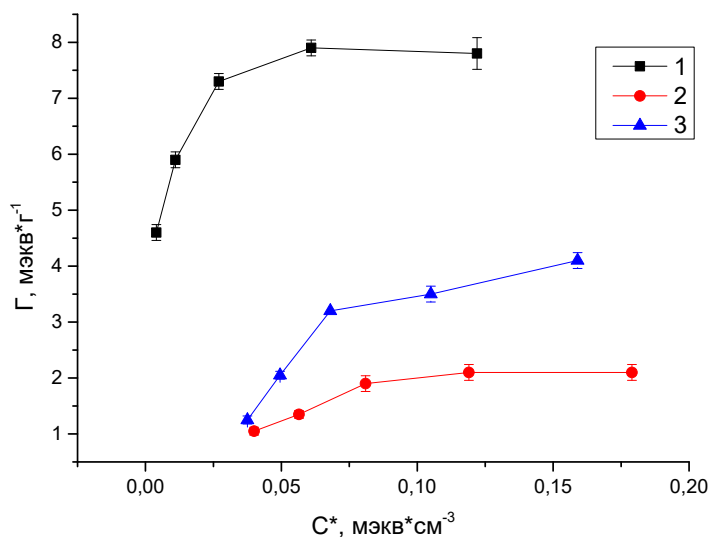


Рис. 6. Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации ионов ртути (II) в растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 : 1 – для полисурьмина; 2 – для КФС-ионита, 3- для композиционного материала

Закономерно, что при переходе к смешанным растворам величины сорбции ионов ртути снижаются из-за конкуренции со стороны ионов натрия, но это снижение меньше, чем можно было бы ожидать. Концентрация ионов натрия в смешанных растворах превышает концентрацию ионов ртути как минимум в 3 раза, и можно было ожидать, что обменная ёмкость упадёт примерно на 75%, но ёмкость полисурьмина уменьшилась в среднем на 8-9%, ёмкость композиционного материала – на 50-60%, ёмкость КФС-ионита – ~ на 40%. Таким образом, полисурьмин проявляет по отношению к ионам Hg^{2+} как высокую ёмкость, так и высокую селективность, а композиционный материал, ионообменным компонентом которого являются частицы полисурьмина, эффективно поглощает ионы ртути при отсутствии конкурирующего

иона, но в его присутствии величины сорбции Hg^{2+} заметно снижаются. Возможно, изменение селективности сорбции ионов ртути при переходе от полисурьмина к композиционному материалу на его основе связано с уменьшением удельной поверхности (табл. 1) и структуры ионообменника: частично гидролизованные формы ртути приобретают большие, чем катион Hg^{2+} , размеры, и стерические факторы затрудняют их продвижение в глубь фазы композиционного материала и ухудшают их «конкурентоспособность» по сравнению с ионами натрия. Это предположение согласуется как с возможностью образования гидролизованных форм, так и с эффектами, отмеченными ранее при изучении композиционных материалов. Фторопласт не обладает ионообменными свойствами, но его присутствие в композите

затрудняет движение ионов – это называется «эффектом капсулирования». Логично предположить, что влияние это будет наиболее заметным для крупных ионов.

На КФС-ионите, в отличие от полисурьмина, наблюдаемые величины сорбции ионов ртути не превышают существенно результаты, отмеченные для других ионов, хотя гидролиз ионов ртути можно было ожидать и в этом случае. Уменьше-

ние ёмкости при переходе от растворов $Hg(NO_3)_2$ к растворам $Hg(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ для данного ионита занимает промежуточное положение между уменьшением для полисурьмина и композиционного материала, что отчасти может быть объяснено его высокой удельной поверхностью (табл. 1) и пористостью – крупные ионы не испытывают здесь стерических затруднений.

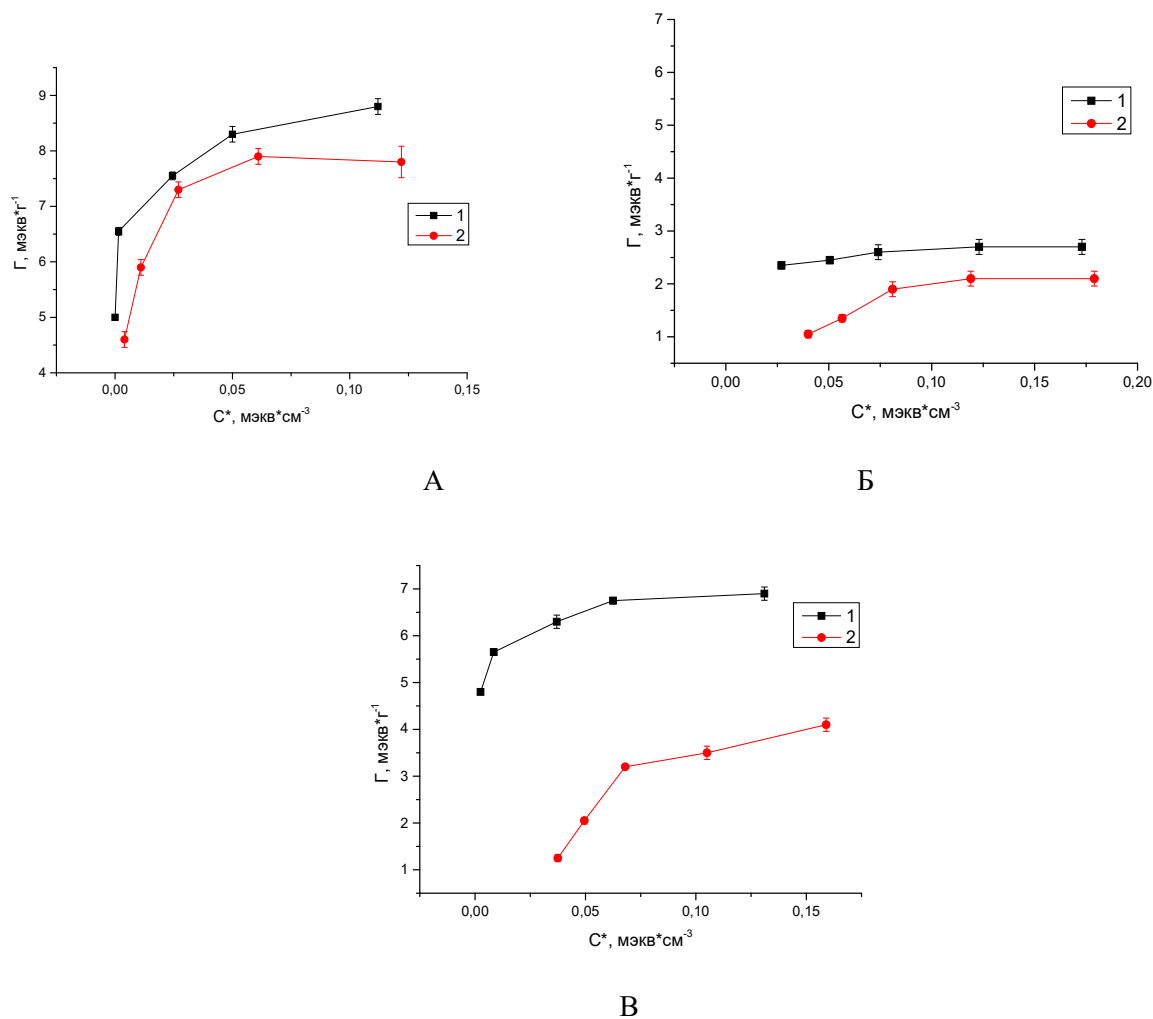


Рис. 7. Изменение обменной ёмкости при переходе от растворов $Hg(NO_3)_2$ (1) к растворам $Hg(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ (2): А – для полисурьмина, Б – для КФС-ионита, В – для композиционного материала

Различия в эффективности сорбции ионов ртути хорошо иллюстрируются с помощью коэффициентов распределения (рис. 8).

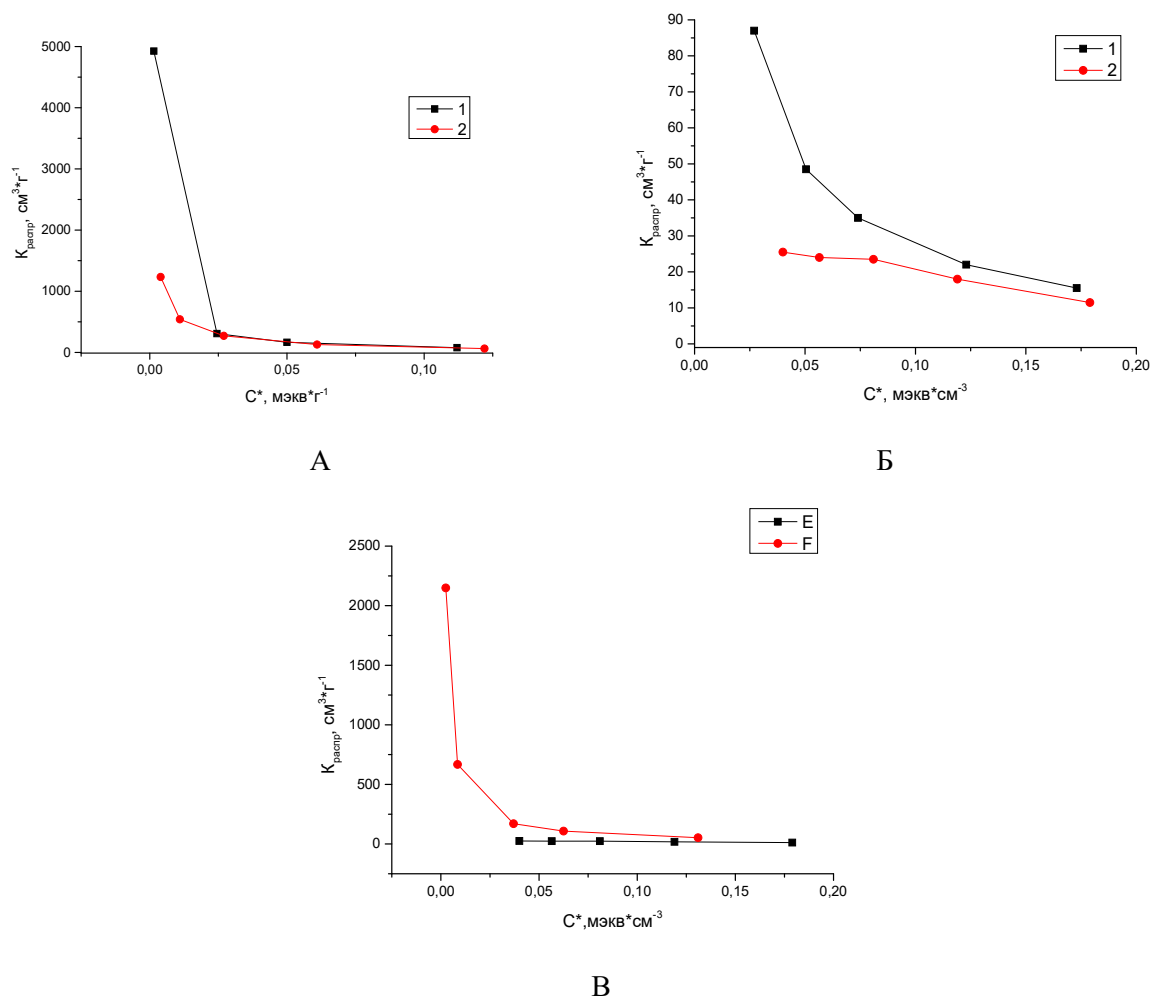


Рис. 8. Изменение коэффициентов распределения ионов ртути (II) при переходе от растворов $Hg(NO_3)_2$ (1) к растворам $Hg(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ (2): а – для полисульфина, б – для КФС-ионита, в – для композиционного материала

При замещении ионов водорода, изначально находившихся в фазе ионита, на более тяжёлые ионы ртути, особенно частично гидролизованные, можно было ожидать увеличения масс навесок. Действительно: массы навесок всех изучаемых ионитов в результате эксперимента возрастают.

Результаты исследований десорбции ионов ртути из ионитов представлены в табл. 2. Как и следовало ожидать, наименее охотно отдаёт поглощённые ионы ртути полисульфин; для двух других ионообменников эффективность десорбции при прочих равных условиях несколько выше.

Таблица 2

Степень регенерации α , %

Контактировавшие растворы	Десорбенты	Ионообменники		
		Полисурьмин	КФС-ионит	Композиционный материал
0,05 Н Hg(NO ₃) ₂	1 Н HNO ₃	0*	5,4±0,8	8,8±0,1
	0,1 Н HNO ₃	0*	1,0± 1,0	1,1±1,1
	1 Н NaNO ₃	0*	0*	0*
0,2 Н Hg(NO ₃) ₂	1 Н HNO ₃	7,9±1,2	9,8±0,6	9,85±0,15
	0,1 Н HNO ₃	3,55±1,1	5,15±0,45	3,25±0,15
	1 Н NaNO ₃	0*	1,45±0,05	0*
0,05 Н Hg(NO ₃) ₂ и NaNO ₃	1 Н HNO ₃	5,4±1,1	34,85±1,55	29,2±1,9
	0,1 Н HNO ₃	2,1	19,1±0,9	10,8±3,5
	1 Н NaNO ₃	0*	0*	1,1±1,1
0,2 Н Hg(NO ₃) ₂ и NaNO ₃	1 Н HNO ₃	14,55± 0,25	79,15±4,15	14,15±0,85
	0,1 Н HNO ₃	6±0,7	36,4±9,1	13,05±1,25
	1 Н NaNO ₃	0,3±0,3	0*	5,75±0,15

0* – концентрация ниже предела обнаружения

Интересен тот факт, что после поглощения ионов ртути из смешанных растворов солей ртути и натрия полисурьмин отдаёт поглощённые ионы ртути эффективнее, чем после поглощения из растворов, не содержащих ионы натрия. Аналогичный эффект наблюдается для композита и КФС ионита, но ионы ртути после поглощения из растворов соли ртути в целом успешнее десорбируются из композиционного материала, а после поглощения из растворов солей ртути и натрия – из КФС ионита.

Если сравнивать между собой десорбенты, то можно отметить, что наибольшую эффективность процесса обеспечивает 1 Н раствор азотной кислоты, «второе место» занимает 0,1Н раствор азотной

кислоты HNO₃, а 1Н раствор нитрата натрия NaNO₃ следует признать неэффективным.

Закключение. В результате работы установлено, что ионит «полисурьмин» проявляет высокое сродство по отношению к ионам ртути (II), для него характерны высокие величины и высокая селективность сорбции и низкая степень десорбции этих ионов. Композиционный материал на основе полисурьмина и кремнефосфорно-сурьмяный ионит способны к поглощению ионов ртути (II), но показывают меньшую, чем полисурьмин, эффективность сорбции, особенно в присутствии мешающих ионов, и большую степень десорбции.

Литература

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295с.
2. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути. // Сборник материалов межд. симп. «Ртуть в биосфере». (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 5 – 14.
3. Кривошеин Д.А. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. М.: Высшая школа. 2008. 344 с.
4. Ложниченко О.В., Волкова И.В., Зайцев В.Ф. Экологическая химия. М.: Академия. 2008. 272 с.
5. Моисеенко Т.И. Ртуть в гидросфере. // Сборник материалов межд. симп. «Ртуть в биосфере». (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: ГЕОХИ РАН. 2010. С. 19 – 24.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 192 с.
7. Программа ООН по окружающей среде. Специальная рабочая группа открытого состава по ртути // Доклад об оценке затрат и выгод, относящейся к каждой из стратегических целей. 2008. 113 с.
8. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: БРЭ, 1995. 639 с.

References

1. Ashirov A. Ionoobmennaya ochistka stochnyh vod, rastvorov i gazov. L.: Himiya. 1983. 295с.
2. Ermakov V.V. Biogennaya migratsiya i detoksikatsiya rtuti. // Sbornik materialov mezhd. simp. «Rtut' v biosfere». (Moskva, 7-9 sentyabrya 2010 g.). M.: GEOHI RAN. 2010. S. 5 – 14.
3. Krivoshein D.A. i dr. Inzhenernaya zashchita poverhnostnyh vod ot promyshlennyh stokov. M.: Vysshaya shkola. 2008. 344 s.
4. Lozhnichenko O.V., Volkova I.V., Zajcev V.F. Ekologicheskaya himiya. M.: Akademiya. 2008. 272 s.
5. Moiseenko T.I. Rtut' v gidrosfere. // Sbornik materialov mezhd. simp. «Rtut' v biosfere». (Moskva, 7-9 sentyabrya 2010 g.). M.: GEOHI RAN. 2010. S. 19 – 24.
6. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlennyh rastvorah. M.: Atomizdat. 1979. 192 s.
7. Programma OON po okruzhayushchej srede. Special'naya rabochaya gruppa otkrytogo sostava po rtuti // Doklad ob ocenke zatrat i vygod, odnosyashchejsya k kazhdoj iz strategicheskikh celej. 2008. 113 s.
8. Himicheskaya enciklopediya. T. 4. M.: BRE, 1995. 639 s.