

ISSN 2072-8158

ВОДА

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

12/2013



СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) на НЕОРГАНИЧЕСКОМ ИОНИТЕ «ПОЛИСУРЬМИН»

Исследовано взаимодействие растворов солей ртути (II) с сурьмянокремниевым неорганическим ионитом («полисурьмин»). Показано, что при поглощении ионов Hg^{2+} данный ионообменник проявляет большую, чем в других изученных случаях, ёмкость. При десорбции поглощённые ионы выделяются с эффективностью не более 16 %.

Введение

Содержание ртути в земной коре составляет всего 7×10^{-6} масс. %. Химически этот металл довольно инертен, а многие его соединения малорастворимы. Как следствие, обусловленный природными причинами круговорот ртути незначителен.

Однако развитие промышленности привело к активному использованию ртути и её соединений в качестве электродов, катализаторов, компонента амальгам. В XIX–XX вв. ртуть чрезвычайно широко использовалась в медицине; сейчас масштабы её применения в этой области заметно уменьшились. Широкое использование ртути и её солей повлекло за собой резкое повышение их содержания в окружающей среде; по некоторым подсчётам нагрузка по ртути на единицу площади суши Земли в течение XX в. возросла ~ в 10 раз — с 0,7 до 6 г/м² [1]. Имело место несколько экологических катастроф, связанных с применением ртути; самой знаменитой из них стало загрязнение метилртутью (CH_3Hg) вод залива Минамата [2, 3]. В течение 45 лет ПО «Карбид» сбрасывало сточные воды, загрязнённые ионами двухвалентной ртути, в р. Нуру; экологической катастрофы удалось избежать благодаря присутствию на дне реки золы от сжигания Карагандинского каменного угля, поглотившей ртуть [4-6].

В окружающей среде, в т.ч. и воде, ртуть может существовать в элементарном виде (жидкость и пары), в виде катионов Hg^{2+}

или Hg_2^{2+} , анионных комплексов HgX_m^{n-} , где X — органический или неорганический лиганд, малорастворимых соединений (например, оксида Hg_2O), ртутьорганических соединений. Всё это разнообразие форм распределяется между водой, биотой, коллоидными и взвешенными частицами и донными осадками [7, 8].

ПДК соединений ртути в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,0005 мг/дм³ [9].

Известно, что ионы ртути (II) эффективно поглощаются органическими катионитами с сульфогруппами и сульфгидрильными (метилтиольными) группами [3], а также некоторыми неорганическими ионитами [10]. Исследование возможности извлечения различных форм ртути ионообменниками представляет как научный, так практический интерес.

Объектом исследований данной работы является полисурьмин, который представляет собой неорганический ионит класса смешанных оксигидратов сурьмы и кремния, причём эти элементы находятся в молярном соотношении ~ 2:1 (рис. 1). Он может рассматриваться как кристаллическая сурьмяная кислота, в которой часть атомов сурьмы изоморфно замещена атомами кремния. Каркас вещества построен из октаэдров $[SbO_6/2]^-$ и $[SiO_6/2]^2$; такая форма записи показывает, что в каждой ячейке (в центре) один атом сурьмы или кремния связан с шестью атомами кислорода, а один атом кислорода (находящийся в углах октаэдра) — с двумя атомами сурьмы или кремния. Любопытно, что координационное число 6 для кремния не очень характерно, однако кремний достаточно легко формирует такие ячейки. Из-за большого заряда ячейки, полученной при изоморфном замещении сурьмы кремнием, возрастает заряд каркаса в целом и преимущественность сорбции многозарядных ионов (по сравнению с «чистой» сурьмяной кислотой, без кремния) [11, 12]. Отрицательный заряд

М.А. Синякова*,

доцент кафедры физической химии Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

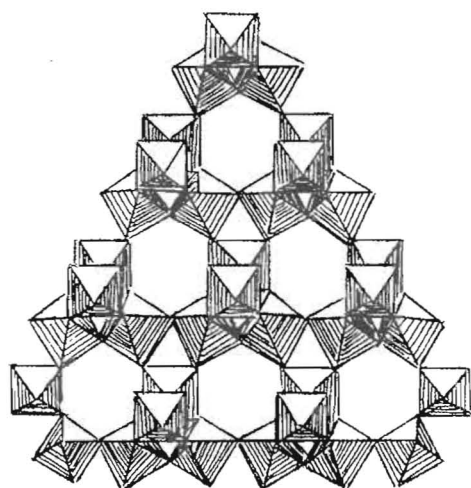
М.К. Огородникова,

студентка Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

А.Н. Блохин,

студент Химического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

*Адрес для корреспонденции: kafischem@yandex.ru



[SbO_{6/2}]⁻ или [SiO_{6/2}]²⁻

Рис. 1. Структура полисурьмина.

каркаса должен быть скомпенсирован положительным зарядом противоположных ионов.

Полисурьмин является официально признанным медициной лекарственным средством [13]; он успешно применялся для выделения ионов стронция и бария. Визуально ионит представляет собой белый порошок.

Согласно литературным данным [11] и результатам проведённых ранее исследований, максимальная ионообменная ёмкость полисурьмина составляет 2,5±0,1 мэкв/г; есть указания, что она может достигать 4–5 мэкв/г [12].

Цель работы заключалась в исследовании ионообменного поглощения ионов Hg²⁺ на полисурьмине и оценка возможности десорбции поглощенного иона из ионита.

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились в статических условиях. Для определения количества поглощенной ртути навески ионита, массой по 0,5 г каждая, приводились в контакт с водным раствором Hg(NO₃)₂; объём раствора во всех случаях составлял 50 см³, концентрация ионов ртути варьировалась от 0,0134 до 0,1297 мэкв/см³. Проводилось не менее двух параллельных определений. Навески ионита и растворы находились во взаимодействии в течение времени, необходимого для установления равновесия (не менее 2 сут). По истечении этого времени осуществлялось отделение ионита от раствора. Далее определялись равновесная концентрация ионов ртути (II) в растворе и величина pH; навеску высушивали и взвешивали.

Ключевые

слова: ионы ртути, ионный обмен, неорганические иониты

Концентрацию ионов Hg²⁺ определяли путём титрования раствором роданида аммония с железоаммонийными квасцами в качестве индикатора.

Обменная ёмкость (Γ, мэкв/г) рассчитывалась по уравнению

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

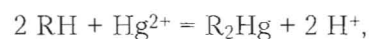
где C_{исх} и C* — исходная и равновесная концентрации Hg²⁺ в растворе, соответственно, мэкв/см³; V — объём раствора, см³; g — исходная масса навески, г.

Рассчитывался также коэффициент распределения K_{распр}:

$$K_{\text{распр}} = \Gamma / C^*.$$

Коэффициент распределения позволяет оценить эффективность извлечения иона.

Контроль pH позволял оценивать состояние иона ртути в растворе, а изменение масс навесок могло качественно подтвердить или не подтвердить протекание ионообменной реакции



где R — ионит.

Замена более легких (эквивалентная масса 1) ионов H⁺ на более тяжелые (эквивалентная масса 100,3) ионы Hg²⁺ должно было приводить к увеличению массы ионита. Как было установлено ранее, влияние колебаний влажности и других факторов не позволяет использовать Dg для количественных расчётов.

Для оценки возможности десорбции ионов ртути навески полисурьмина, содержа-

Таблица 1

Количественные характеристики поглощения ионов ртути из разбавленных растворов Hg(NO₃)₂

C _{исх} , мэкв/см ³	pH _{исх}	C*, мэкв/см ³	pH*	g*, г	Γ, мэкв/г	K _{распр} , см ³ /г
0,0134	2,95	0	2,43	0,5437	1,34	-*
0,0153	2,90	0	2,33	0,5517	1,53	-
0,0222	2,40	0	2,05	0,5954	2,22	-
0,0478	2,30	0,0009	1,80	0,7144	4,69	5211,1

*Примечание: «-» расчёт K_{распр} был в таких случаях невозможен

Таблица 2

Количественные характеристики поглощение ионов ртути из относительно концентрированных растворов $Hg(NO_3)_2$

$C_{исх.}$ мэкв/см ³	C^* , мэкв/ см ³	pH*	g^* , г	Γ , мэкв/г	$K_{распр.}$ см ³ /г
0,0432	0,0010	1,73	0,6156	4,22	4220
0,0649	0,0030	1,68	0,7591	6,19	2063,4
0,0865	0,0178	1,48	0,7550	6,87	386,0
0,1297	0,0563	1,45	0,7921	7,34	130,4

*Примечание: «-» расчёт $K_{распр.}$ был в таких случаях невозможен

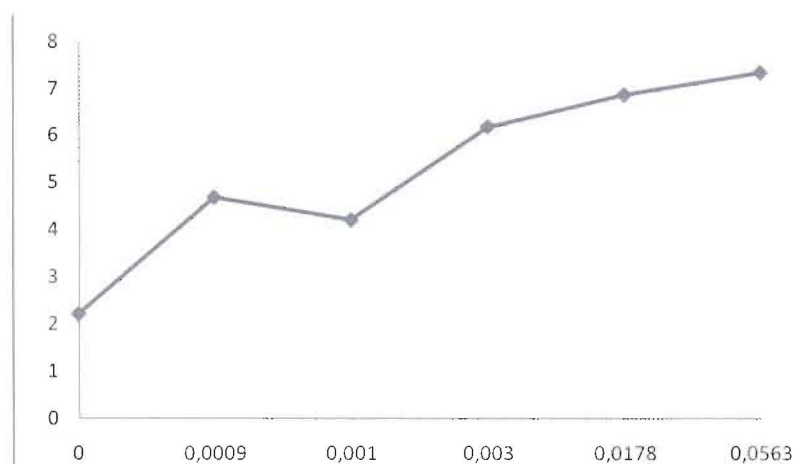


Рис. 2. Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации.

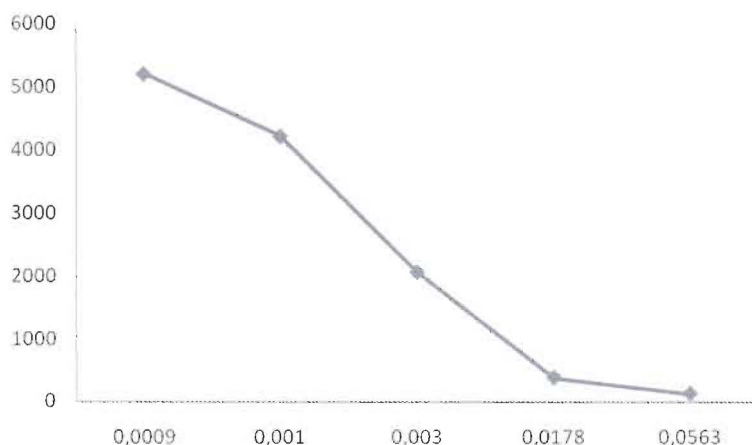


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации.

щие известное количество поглощённого иона, заливали 1 н раствором HNO_3 или 1 н раствором $NaNO_3$; объём десорбента во всех случаях составлял 50 см³. После установления равновесия определяли концентрацию Hg^{2+} в растворе и рассчитывали степень десорбции m , %, по формуле

$$m = n_{пер} \cdot 100 / n_{исх} = C_{пер} \cdot V_{пер} \cdot 100 / n_{исх},$$

где $n_{исх}$ и $n_{пер}$ — количество, соответственно, поглощённого и выделенного при десорбции иона, мэкв; $C_{пер}$ — концентрация иона Hg^{2+} в растворе после контакта с ионитом, мэкв / см³; $V_{пер}$ — объём десорбента, см³.

Осуществлялось также рентгенофазовое исследование образцов исходного ионита и ионита после поглощения ртути. Анализ проводился на дифрактометре Rigaku «MiniFlex-II».

Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов использовались растворы нитрата ртути с $C_{исх}$ от 0,0134 до 0,1297 мэкв/см³. В нескольких случаях равновесная концентрация ионов ртути оказывалась меньше минимально определяемой и принималась равной 0 (табл. 1).

Таким образом, в исследуемом диапазоне концентраций ионит показал высокую эффективность поглощения ртути, вплоть до практически полного её извлечения из раствора. При изучении поглощения на полисурьмине ионов других металлов (Cu^{2+} , La^{3+} , Tl^+) столь высоких ёмкостей и коэффициентов распределения в сравнимых условиях не наблюдалось.

Во второй серии экспериментов использовались более концентрированные растворы нитрата ртути с $C_{исх}$ от 0,0432 до 0,1297 мэкв/см³ (табл. 2).

Обобщённые результаты представлены на рис. 2 и 3.

Была проведена обработка экспериментальных результатов в соответствии с линеаризованной формой уравнения Лэнгмюра

$$1/\Gamma = 1/k \cdot \Gamma_{макс} \cdot C + 1/\Gamma_{макс},$$

где $\Gamma_{макс}$ — максимально возможная ёмкость.

Получено значение $\Gamma_{макс} = 7,4$ мэкв/г.

Расчётные значения $\Gamma_{макс}$ практически совпадают с экспериментальными результатами, полученными при поглощении

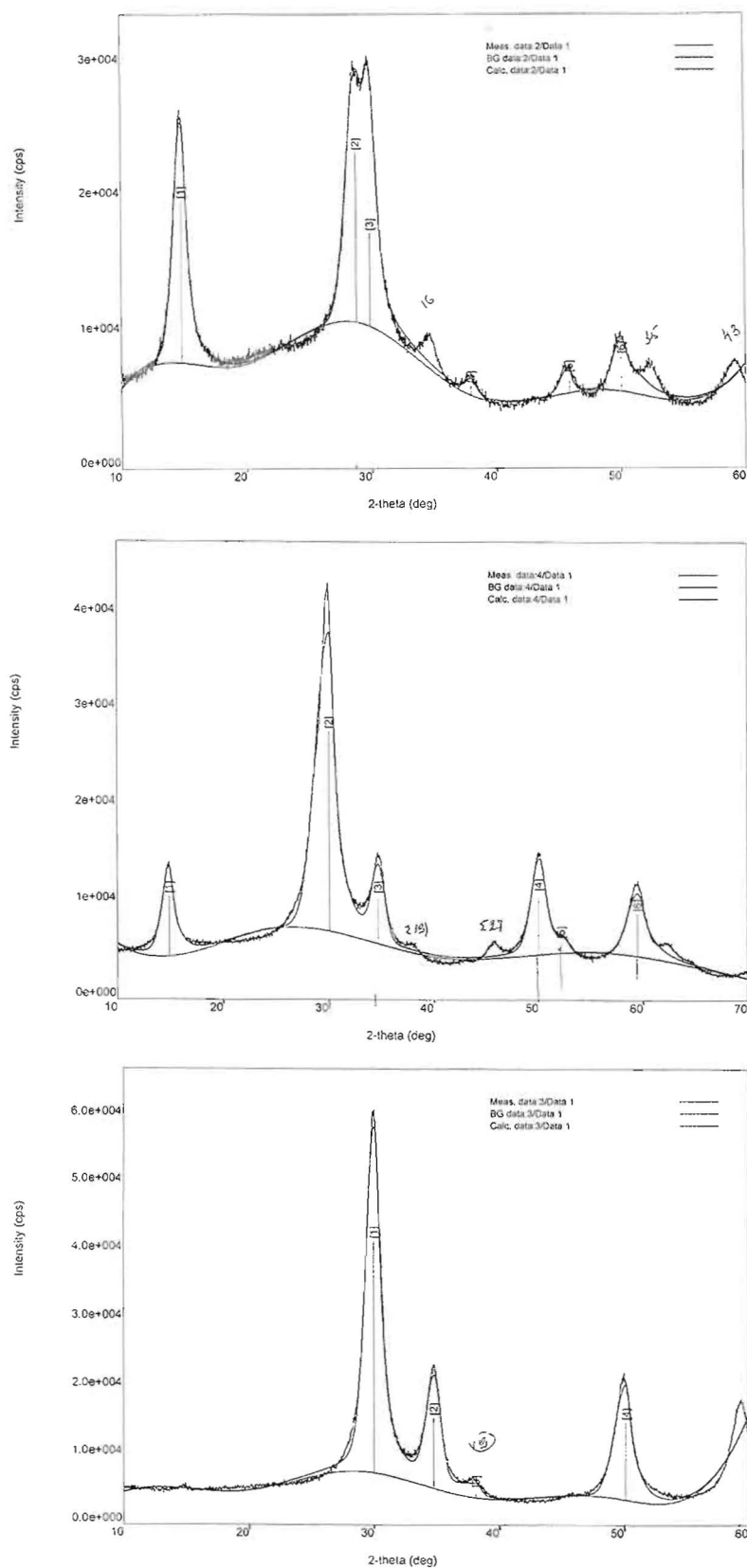


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ионита: А – исходный; Б – после поглощения Hg^{2+} , $\Gamma=7,47$ мэкв/г*; В - после поглощения Hg^{2+} , $\Gamma=2,22$ мэкв/г*.

* в табл. 1 и 2 представленные усреднённые значения Γ ; на рентгенофазовый анализ передавалось по одному образцу с индивидуальным значением емкости.

Hg^{2+} из раствора с исходной концентрацией $0,1297$ мэкв/см³.

Величины обменной ёмкости, демонстрируемой полисурьмином при поглощении ртути, значительно превышают значения Γ , полученные ранее для других ионов в аналогичных интервалах исходных концентраций. Они настолько превышали ожидания, что было высказано предположение об образовании в ионите новой фазы, содержащей ртуть. Однако результаты рентгенофазового исследования не подтвердили этого предположения. Наблюдаемые на дифрактограммах эффекты могут быть объяснены замещением ионов H^+ на ионы Hg^{2+} и не содержат указаний на присутствие новых соединений (рис. 4).

Результаты исследований десорбции иона ртути (II) из полисурьмина представлены в табл. 3.

Отсюда можно сделать вывод, что раствор азотной кислоты с концентрацией 1 экв/л позволяет извлекать поглощённые полисурьмином ионы ртути со значительно большей эффективностью, чем раствор нитрата натрия аналогичной концентрации. Однако даже при использовании HNO_3 максимальное полученное значение m не достигает даже 16% ; ионы ртути не только хорошо поглощаются, но и хорошо удерживаются ионитом.

Заключение

Эксперимент показал, что ионы Hg^{2+} поглощаются исследуемым сурьмяно-кремниевым ионитом с высокой эффективностью. Поглощенные ионы хорошо удерживаются и с трудом удаляются при десорбции. Полученные результаты позволяют рекомендовать препарат «полисурьмин» для извлечения ионов ртути (II).

Авторы благодарят сотрудника лаборатории рентгенографии И.И. Кожину за неоценимую помощь в получении дифрактограмм и обсуждении результатов.

Литература

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–V групп. / Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
2. Вольф И. В. Химия окружающей среды. СПб.: ГОУ ВПО СПбГТУ РП, 2006. 126 с.

Таблица 3

Десорбция поглощённого иона Hg^{2+} из полисурмина

Десорбент	$P_{исх}$, мЭКВ	$P_{рег}$, мЭКВ	m , %
HNO_3	3,605	0,55	15,3
	3,445	0,43	12,5
	3,065	0,23	7,5
	2,160	0,05	2,3
$NaNO_3$	3,425	0,05	1,5
	3,125	<0,05**	<1,6
	2,160	<0,05**	<2,3
	1,110	<0,05**	<4,5

Примечание: ** – полученные значения были ниже минимально определяемой С.

3. Лейкин Ю. А. Основы экологического нормирования. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 396 с.

4. Григорова Н. С. Возможность применения крупнотоннажных промышленных отходов на примере зол бурых и каменных углей / Н. С. Григорова, Г. В. Кисельгоф, Т. А. Мельдо, М. А. Синякова, С. И. Окунев, А. А. Белюстин // Тр. III научной сессии УНЦХ СПбГУ. СПб., 2004. С. 111–113.

5. Синякова М. А. Кислотно-основные и ионообменные свойства зол каменных и бурых углей /

М. А. Синякова, Н. С. Григорова, С. И. Окунев, Д. С. Островский // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. Т. 7. № 5. С. 748–758.

6. Прудников М. К. Равновесие и кинетика взаимодействия золы Карагандинского угля с растворами солей металлов / М. К. Прудников, М. А. Синякова, Л. А. Карманова // Экологическая химия, 2012. Т. 21. Вып. 1. С. 53–62.

7. Барыгина В. В. Роль ртути в процессах жизнедеятельности человека и млекопитающих / В. В. Барыгина, А. С. Арефьева, О. В. Зацепина // Экологическая химия, 2009. Вып. 4. С. 189–201.

8. Прокофьев А. К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии, 1981. Вып. 1. С. 54–67.

9. ГН 2.1.5.1315–03 Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

10. Рустамов С. М. Ионообменная очистка промышленных сточных вод от ртути / С. М. Рустамов, И. И. Зейналова, Ф. Т. Махмудов, Э. З. Баширова // Химия и технология воды, 1993. Т. 15. № 5. С. 378–381.

11. Белинская Ф. А. Общие закономерности обмена ионов на неорганических ионообменных материалах. Л.: ЛГУ, 1984. 379 с.

12. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Номанкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.

М. А. Sinyakova, М. К. Ogorodnikova, А. N. Blokhin

SORPTION OF MERCURY IONS (II) ON INORGANIC ION-EXCHANGER «POLISURMIN»

Interaction between solutions of mercury salts and silicon-antimony inorganic ion-exchanger ("Polisurmin") was studied. It was shown that capacity of the ion-exchanger during mercury sorption is greater than in other situations and only 16% ions separate out during desorption.

Key words: mercury ions, ion exchange, inorganic ion-exchangers