

УДК 550.424: 550.4.02: 550.41: 550.42

Р.В. Фяйзуллина¹, Е.В. Кузнецов², Д.С. Салаватова³**АДСОРБЦИЯ РТУТИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
НА СИНТЕТИЧЕСКОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ***ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1**Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1*

Изучена возможность применения синтетического кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т для адсорбционного удаления ртути из водного раствора. Исследована зависимость адсорбции ртути от pH раствора, количества адсорбента и продолжительности контакта раствора с адсорбентом. Показано, что величина адсорбции тем выше, чем выше кислотность раствора. Установлено, что процесс адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т описывается уравнением Фрейндлиха.

Ключевые слова: адсорбция ртути, аналитика ртути, синтетический кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т, изотермы адсорбции, уравнение Ленгмюра, уравнение Фрейндлиха.

The possibility of synthetic silicone sorbent PSTU-3F using for the adsorption removal of mercury from an aqueous solution has been studied. The dependence of mercury adsorption on the pH of the solution, the amount of the adsorbent and the duration of the contact of the solution with the adsorbent was investigated. It was shown that the amount of adsorption is the higher, the higher the acidity of the solution. It has been established that the mercury adsorption process on the PSTU-3F sorbent is described by the Freundlich equation.

Key words: mercury adsorption, mercury analytics, synthetic silicon organic sorbent PSTU-3F, adsorption isotherms, Langmuir equation, Freundlich equation.

Введение. Ртуть и ее соединения — неотъемлемая часть окружающей среды, где они, как правило, находятся в крайне низкой концентрации. Аналитическая химия ртути заметно шагнула вперед за последние 50 лет. Однако до сих пор существуют такие природные резервуары, в которых концентрация не поддается прямому определению. В таких случаях необходимо использовать различного рода синтетические сорбенты, значительно понижающие предел обнаружения ртути. Дополнительное преимущество их использования заключается в возможности транспортировки накопленной на сорбенте ртути от места отбора непосредственно к месту измерения, т.е. в оснащенную аналитическую лабораторию.

В районах с повышенной антропогенной нагрузкой особо остро стоит другая проблема, связанная с повышенной концентрацией этого элемента. Множество данных об отрицательном воздействии ртути на окружающую среду, в том числе наших [Fiaizullina et al., 2017; Фяйзуллина и др., 2018], свидетельствует о необходимости очистки промышленных и сточных вод. При отсутствии контроля и надежных защитных устройств ртуть поступает в почву, поверхностные и подземные воды, донные осадки, крайне негативно

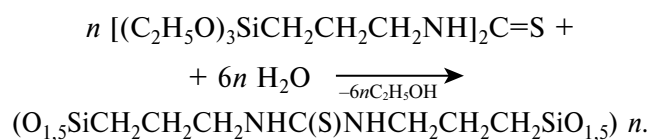
воздействуя на окружающую среду. В частности, поступая в водную экосистему, ртуть аккумулируется и трансформируется в каждом последующем звене пищевой цепи, достигая максимального содержания на ее вершине. Анализ существующих методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов показал, что один из перспективных методов — сорбционный. На роль сорбента, способного обеспечить решение этих двух диаметрально противоположных по сути проблем, подходит синтетический сорбент ПСТМ-3Т. Таким образом, цель нашей работы — изучение адсорбционных свойств кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т в отношении ионов ртути (II).

Материалы и методы исследований. Описание сорбента. Сорбент ПСТМ-3 синтезирован группой ученых из Института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН под руководством акад. М.Г. Воронкова. Сорбент представляет собой пространственно-сшитый кремнийорганический полимер с тиокарбамидными группами — поли[N, N'-бис(3-силесквиоксанилпропил)тиокарбамид] (ПСТМ-3), получаемый гидролитической поликонденсацией N, N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамида в водной среде при 90–100 °С [Воронков и др., 1991]:

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ассистент; *e-mail:* fiaizullina@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистрант; *e-mail:* skiff727@rambler.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, студентка; *e-mail:* salavatova-jamilya2012@yandex.ru



Его отличительная особенность — повышенные термическая и химическая стабильности, позволяющие использовать его в агрессивных средах. Высокая химическая стабильность позволяет этому сорбенту функционировать в широком диапазоне кислотности среды — от 12 pH до сильных концентрированных кислот [Васильева и др., 2010]. Взаимосвязь сорбента с элементами в зависимости от кислотности среды осуществляется посредством комплексообразования, катионного или анионного обмена, кроме того, он может проявлять свойства редоксита [Воронков и др., 1991]. Нами изучена тонкая модификация сорбента ПСТМ-3 с размером зерен 0,7–0,15 мм — ПСТМ-3Т. Непосредственно перед началом экспериментов для удаления физически сорбированной ртути из воздуха сорбент выдерживали в сушильном шкафу («SNOL» 58/350, Литва) в течение 15 ч. при температуре 70 °С.

Аппаратура и реактивы. В качестве емкостей для экспериментальных проб использованы пробирки из полипропилена (PP) («SARSTEDT», Германия) объемом 50 мл и тefлоновые бюксы («VitLab», Германия), отвечающие необходимым характеристикам для хранения разбавленных проб [Лапердина, 2000].

Источником ионов ртути (II) служил ГСО 9К-1, представляющий собой водный раствор ртути азотнокислой с концентрацией 0,964 г/дм³ (±1%) (молярная концентрация кислоты в стандартном образце (СО) составляет 0,1 моль/дм³). Фильтрация проб проводилась через ацетат-целлюлозную мембрану (АЦМ) («Владипор», Россия) с размером пор 0,45 мкм. Для измерения равновесных концентраций ртути использовали метод «холодного пара» с атомно-абсорбционным окончанием на универсальном комплексе ртутетрическом УКР-1МЦ [Мухамадиярова, Смирнова, 2014] с приставкой ПАР-3м («ЭкОН», Москва). Восстановителем служил 1%-ный раствор борогидрида натрия квалификации «особо чистый» («ос.ч.») («Merck», Германия) в 1%-ном растворе щелочи натрия квалификации «химически чистый» («х.ч.») («Химмед», Москва). Концентрацию адсорбированной ртути определяли по разнице значений концентрации в растворах по формуле:

$$G_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{\text{раств.}}}{m_{\text{сорбента}}}, \quad (1)$$

где G_i — величина адсорбции, нг/г; C и C_i — исходная и равновесная концентрация ионов металла в растворе соответственно, нг/г; $m_{\text{раств.}}$ — масса раствора, г; $m_{\text{сорбента}}$ — масса сорбента, г. Степень

извлечения (полноту удаления) E (%) ртути из растворов определяли по формуле:

$$E = \frac{(C - C_i)}{C} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Необходимое значение pH достигалось с помощью концентрированной азотной кислоты квалификации «ос.ч.» («Химмед», Москва). В одной из кинетических серий для перемешивания экспериментальных растворов использовали шейкер «OrbitalShakerOS-20» («BioSan», Латвия). В качестве pH-электрода использовали комбинированный стеклянный электрод «ЭСК-10601» («Эконикс-Эксперт», Москва). Все навески брали на весах AG204 DeltaRange («MettlerToledo», Швейцария) с точностью до 0,0001 г.

Методика экспериментов. Для изучения влияния pH на адсорбцию ртути в пробирки объемом 50 мл помещали навеску сорбента массой $10 \pm 0,67$ мг. Затем готовили экспериментальные растворы таким образом, чтобы объем растворов составил 30 мл, концентрация ртути — 10 мг/л, а pH растворов задавали в интервале от –0,9 до 7,6 с помощью азотной кислоты и гидроксида натрия. Время экспозиции составило одну неделю. За время эксперимента пробы перемешивали вручную 3 раза в течение 2 мин. После снятия каждую пробу тут же фильтровали, затем ее разбавляли, а затем определяли в ней остаточную концентрацию ионов ртути. Кроме того, в каждой экспериментальной пробе обязательно контролировали pH.

Для изучения кинетики адсорбции на ПСТМ-3Т выполнены две серии экспериментов: с использованием шейкера для постоянного перемешивания растворов и без него (с дополнительной серией с увеличенным временем экспозиции). Для всех серий взяли одинаковые навески сорбента, которые составили $50 \pm 0,56$ мг, их помещали в пробирки объемом 50 см³. Далее готовили экспериментальные растворы таким образом, чтобы объем растворов составил 50 мл, концентрация ртути — 300 мкг/л, а pH растворов соответствовал 3М HNO₃. Сразу после приготовления растворов первой серии их помещали в шейкер на 220 оборотов в минуту, что обеспечивало их непрерывное перемешивание.

Эксперименты второй серии проводили в статических условиях (без активного перемешивания) — растворы перемешивали лишь сразу после их приготовления. Снятие проб проводили через временные интервалы в 2,5; 5; 10; 20; 40; 80 и 160 мин. Для серии с увеличенным временем экспозиции временные интервалы составили 0,5; 1, 2, 4, 8, 24, 48, 168 ч. После снятия все пробы фильтровали в тот же день, затем определяли остаточную концентрацию ионов ртути и оценивали полноту удаления ртути из растворов. Для контроля и учета потерь ртути (II) из раствора в ходе эксперимента, не связанных с адсорбцией

на исследуемом сорбенте (адсорбция на посуде, частичное восстановление ртути), сделана контрольная холостая проба без ПСТМ-3Т со временем экспозиции 7 сут.

Для изучения изотерм адсорбции ртути в пробирки объемом 50 мл брали навески сорбента по $30 \pm 0,19$ мг для каждой пробы. Затем готовили экспериментальные растворы таким образом, чтобы их объем составил 50 мл, концентрация ртути варьировала от 100 мкг/л до 10 мг/л, а pH растворов соответствовал 3М HNO_3 . Время экспозиции составило 7 сут. За время эксперимента пробы перемешивали вручную 3 раза в течение 2 мин. После снятия каждую пробу сразу же фильтровали, затем разбавляли ее и определяли остаточную концентрацию ионов ртути в ней. Температура воздуха в лаборатории на протяжении всех экспериментов составляла $24,5 \pm 1,5$ °С.

Результаты исследований и их обсуждение.

Влияние pH. Кислотность раствора — один из важнейших параметров, контролирующих поглощение тяжелых металлов. В случае с ПСТМ-3Т нами показано, что процесс адсорбции ртути наиболее значим в области низких значений pH (рис. 1).

Теоретически ионы ртути (II) в растворе существуют в виде разных частиц в зависимости от pH раствора. На рис. 2 приведена диаграмма распределения частиц ртути (II), которая рассчитана на основе литературных данных [Назаренко и др., 1979; Kónya, Nagy, 2011; Anbia, Amirmahmoodi, 2016] по константам стабильности для $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ и общей концентрации ионов ртути $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Исходя из этого такая зависимость (рис. 1) объясняется доминированием катионной формы двухвалентной ртути Hg^{2+} в области сильноокислых растворов. Также отметим, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (точки нулевого заряда), вероятно, находится в близонейтральной среде, и сорбент ПСТМ-3Т в изучаемой нами области представляет собой катионит, т.е. заряжен отрицательно. Поэтому в образовании двойного электрического слоя участвуют катионы Hg^{2+} , занимающие в результате конкурирующей адсорбции абсолютное большинство адсорбционных центров.

Снижение количества адсорбированного вещества при смещении в близонейтральную и слабощелочную зоны связано с понижением концентрации частиц Hg^{2+} , а в области pH 3 расположена изоэлектрическая точка, в которой происходит смена доминирующей формы: повышается концентрация гидроксида ртути $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, не имеющего

заряда и, следовательно, не способного сорбироваться на отрицательно заряженную поверхность сорбента. Нами также экспериментально установлено, что с увеличением количества сорбента в растворе кислотность последнего сдвигается в более щелочную область (рис. 3). Это можно объяснить образованием двойного электрического слоя из отрицательно заряженной поверхности сорбента и притянутыми ею положительно заряженными протонами. Совершенно очевидно, что с возрастанием количества сорбента в растворе возрастает и адсорбция за счет увеличения сорбирующей поверхности. Следовательно, за счет повышения содержания в растворе групп OH^- pH смещается в щелочную область.

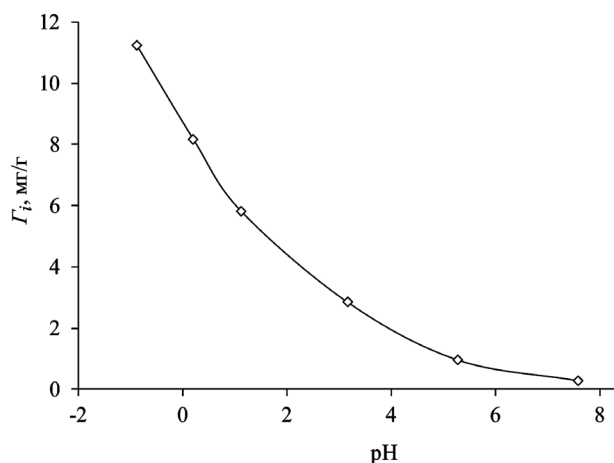


Рис. 1. Влияние pH раствора на адсорбцию ртути (II)

Кинетика адсорбции. На рис. 4 представлены кривые зависимости адсорбции ионов ртути от времени контакта с адсорбентом. На графике видно, что удаление ртути (II) из раствора происходит в первые минуты, и уже тогда полнота удаления достигает более 80%, что, скорее всего, связано с наибольшим количеством доступных адсорбционных центров на поверхности сорбента в начале

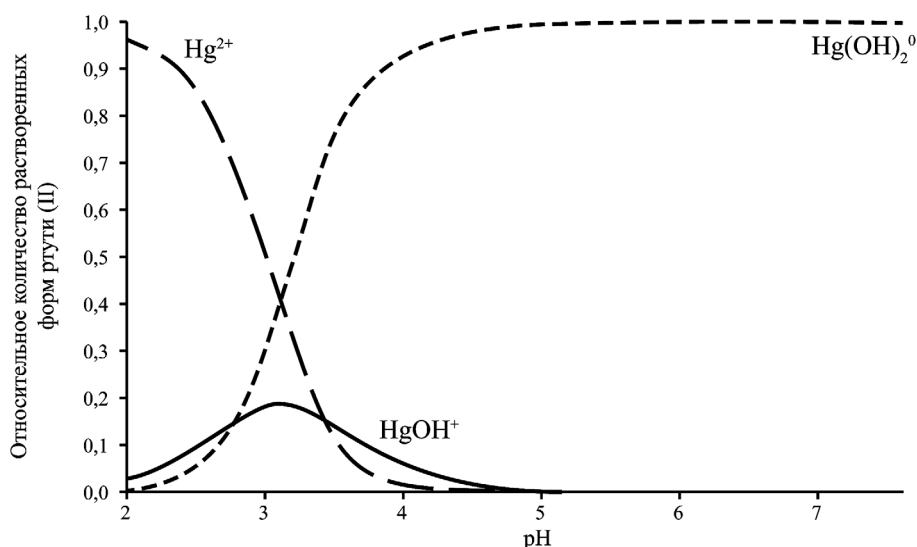


Рис. 2. Формы ртути (II) в растворе в зависимости от pH

процесса, причем этот процесс идет быстрее при интенсивном перемешивании, что хорошо видно на графике.

Постепенно число свободных поверхностных центров снижается, интенсивность поглощения определяется скоростью, с которой адсорбат переходит от адсорбционных центров у поверхности к тем, которые расположены в порах адсорбента. С увеличением времени контакта адсорбция растет, и уже через 20 мин. процесс достигает равновесия при постоянном перемешивании, а через 40 мин. — без перемешивания, после чего количество сорбированных ионов Hg^{2+} остается постоянным, при этом полнота удаления ртути из раствора достигает 97%.

В статической серии (без перемешивания) мы не ограничились временем экспозиции в 160 мин., а увеличили его вплоть до 14 сут. За это время существенные изменения не отмечены.

Отметим, что в контрольной холостой пробе аналитически значимые изменения концентрации ртути не наблюдали.

Изотермы адсорбции. Анализ изотерм адсорбции позволяет установить особенности процесса, оценить целесообразность практического использования сорбента для поглощения каких-либо веществ. Для поиска адекватной модели, описывающей особенности изучаемой системы и согласующейся с полученными результатами в эксперименте, нами рассмотрены уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра [Langmuir, 1916] широко используют для описания экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\Gamma_i = \Gamma^\infty \frac{K_L C_i}{1 + (K_L C_i)}, \quad (3)$$

где K_L — константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра). Линейная форма уравнения Ленгмюра удобна для анализа экспериментальных изотерм адсорбции, и линеаризовать его можно несколькими способами [Foo, Nameed, 2010]. Мы использовали следующую форму уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma_i} = \frac{1}{\Gamma^\infty K_L} \cdot \frac{1}{C_i} + \frac{1}{\Gamma^\infty}. \quad (4)$$

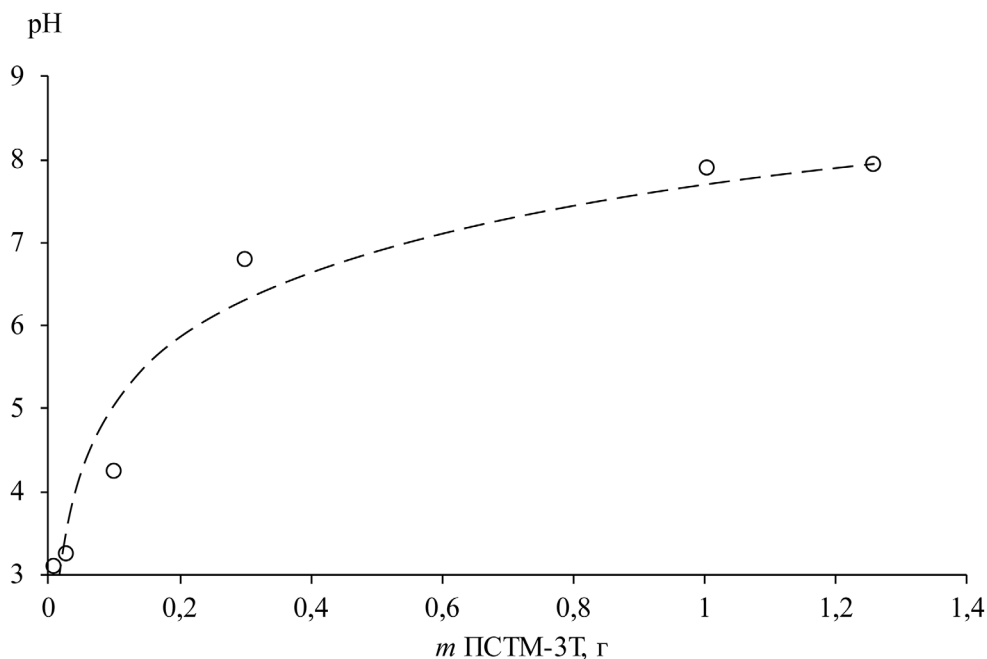


Рис. 3. Влияние количества сорбента на pH раствора

Уравнение Фрейндлиха [Freundlich, 1906] основано на том, что количество адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его концентрации в растворе, а значительно медленнее, пропорционально корню n -й степени из концентрации раствора:

$$\Gamma_i = K_F C_i^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

где K_F — константа Фрейндлиха, $1/n$ — коэффициент неоднородности поверхности. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции в области средних заполнений в случае экспоненциального распределения неоднородностей поверхности адсорбента. Уравнение Фрейндлиха чаще применяется в логарифмической форме

$$\ln \Gamma_i = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_i \quad (6)$$

и позволяет графически определить постоянные параметры K_F и n [Foo, Nameed, 2010].

В результате экспериментальная изотерма адсорбции проанализирована с помощью вышеупомянутых уравнений. На рис. 5 изображены экспериментальная изотерма и изотерма, рассчитанная с помощью уравнения Фрейндлиха. Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха, приведены в таблице.

Параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по двум разным моделям

Изотерма	Параметр	Значение	R^2
Ленгмюра	Γ^∞ , мг/г	5,57	0,9817
	K_L	0,0082	
Фрейндлиха	n	1,508	0,9932
	K_F	0,1025	

Показано, что наиболее точно изученный процесс адсорбции описывается уравнением Фрейндлиха, о чем свидетельствует высокое значение R^2 и что наглядно показано на рис. 5. Величина предельной адсорбции (Γ^∞), полученная из уравнения Ленгмюра, соответствующая 5,57 мг/г (таблица), не соответствует действительности — она заметно занижена, что говорит о неприменимости теории мономолекулярной адсорбции в случае с выбранным нами сорбентом.

Закключение. Исследования показали, что величина адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т тем выше, чем выше величина кислотности, т.е. максимальная сорбция протекает в сильноокислой области pH. Это обусловлено абсолютным доминированием катионной формы двухвалентной ртути (Hg^{2+}) и отрицательным зарядом поверхности сорбента. Увеличение массы сорбента существенно влияет на смещение pH растворов в более щелочную область, что необходимо учитывать при работе с природными водами. Уравнение Фрейндлиха наиболее точно описывает процесс адсорбции ртути на кремнийорганическом сорбенте ПСТМ-3Т. Показано, что сорбент ПСТМ-3Т эффективно поглощает ионы ртути (II), его можно применять как в аналитических целях, так и в качестве поглощающего материала промышленных фильтрующих модулей для очистки загрязненных ртутью вод.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры геохимии А.Ю. Быч-

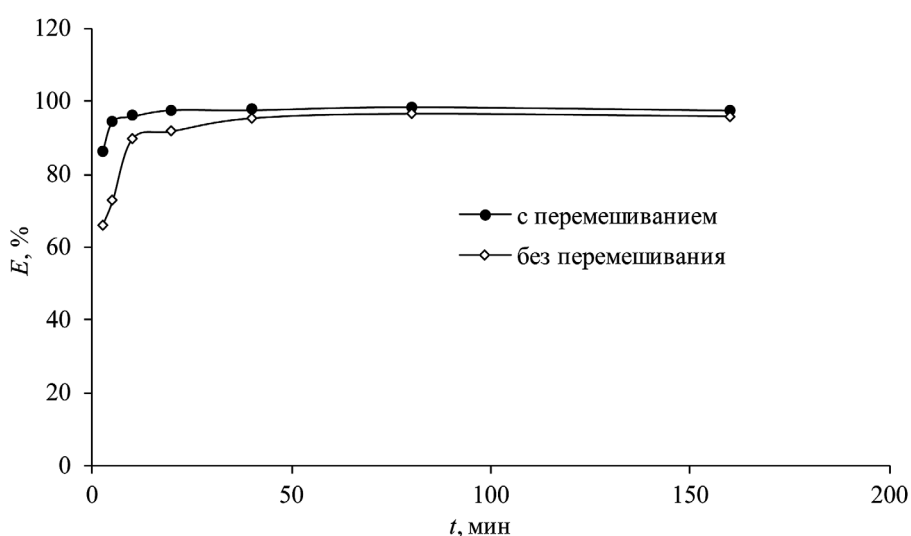


Рис. 4. Графики зависимости полноты удаления ртути (II) из раствора от времени контакта с сорбентом ПСТМ-3Т

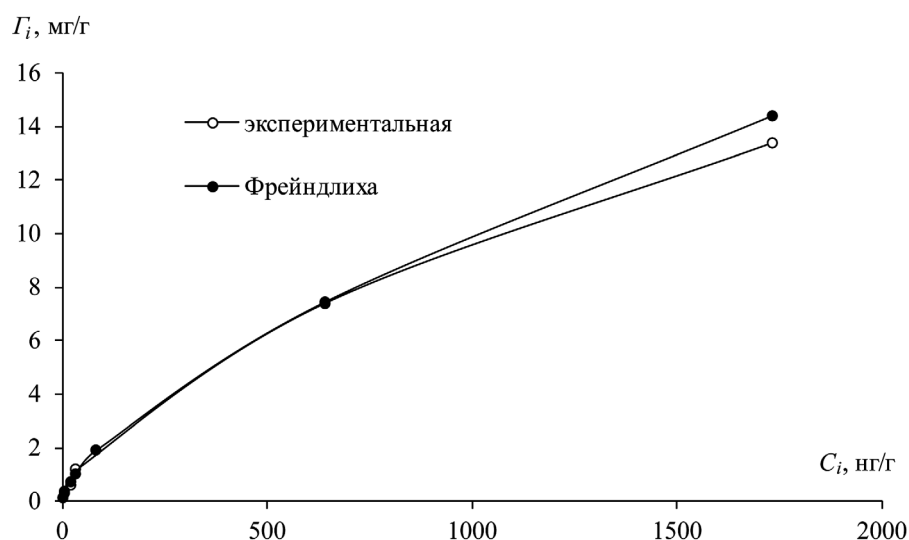


Рис. 5. Изотермы адсорбции ртути на сорбенте ПСТМ-3Т

кову, Ю.В. Алехину и Д.А. Бычкову за внимание к настоящей работе и ценные замечания.

Финансирование. Экспериментальная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 17-05-01055), обработка данных — при поддержке гранта РНФ (проект № 19-17-00200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. и др. Высокоэффективный комплексит и амфолит — поли[N,N'-бис(силесквиоксанипропил)тиокарбамид] // Докл. РАН. 1991. Т. 320, № 3. С. 658–662.
- Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н. и др. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 1. С. 16–24.
- Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах. Новосибирск: Наука, 2000. 222 с.

- Мухамадиярова Р.В., Смирнова А.С. Определение ртути в природных твердых пробах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2014. № 1. С. 43–47.
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбционное равновесие в системе «ртуть (II) — бентонит» // Тр. XXII Междунар. науч. симпоз. имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». Т. 1. Секция 9. Томск: ТПУ, 2018. С. 865–866.

Anbia M., Amirmahmoodi S. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants // Arab. J. Chemistry. 2016. Vol. 9. P. 319–325.

Fiaizullina R.V., Makarova M.A., Abrosimova N.A. The possibility of wastewater treatment of heavy metals by natural sorbents // Proceed. of 17 internat. multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. Vol. 52 of Soils, Forest ecosystems. Bulgaria, STEF92. Sofia, 2017. P. 1027–1034.

Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chem. Engineering J. 2010. N 156. P. 2–10.

Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chemistry. 1906. Vol. 57A. P. 385–470.

Kónya J., Nagy N.M. Sorption of dissolved mercury (II) species on calcium-montmorillonite: an unusual pH dependence of sorption process // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2011. Vol. 288. P. 447–454.

Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1916. Vol. 38, N 11. P. 2221–2295.

Поступила в редакцию 23.10.2019

Поступила с доработки 15.01.2020

Принята к публикации 15.01.2020