

УДК 550.4.02 550.41 550.42

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-5-124-129

ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ РТУТИ (II) НА ПЕСЧАНО-ГЕЛЕВОМ МАТЕРИАЛЕ

Джамиля Салаватовна Салаватова¹, Дмитрий Алексеевич Бычков²,
Рената Вилевна Фяйзуллина³, Маргарита Львовна Кулешова⁴,
Татьяна Георгиевна Шимко⁵

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; salavatova-jamilya2012@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; krok@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; fiaizullina@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; rita5715@mail.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; tshimko@yandex.ru

Аннотация. Изучены адсорбционные свойства песчано-гелевого материала (ПГМ) в отношении ионов ртути (II). Показано, что изучение адсорбции в статических условиях является некорректным, поскольку при контакте с сорбентом в раствор переходят оксалаты, образующие устойчивые комплексы со ртутью, не способные к сорбции. Величина адсорбции ртути на ПГМ достигает 0,21 мг/г, а поглощающая способность — 0,35 мг/см³. Установлено, что изученный материал эффективно поглощает ионы ртути (II), а значит может применяться для очистки сточных вод при ртутных загрязнениях.

Ключевые слова: ртуть, адсорбция, искусственные сорбенты, очистка сточных вод, геохимические барьеры

Для цитирования: Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В., Кулешова М.Л., Шимко Т.Г. Особенности адсорбции ртути (II) на песчано-гелевом материале // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 5. С. 124–129.

FEATURES OF MERCURY (II) ADSORPTION ON SAND-GEL MATERIAL

Dzhamilya S. Salavatova¹, Dmitry A. Bychkov², Renata V. Fiaizullina³,
Margarita L. Kuleshova⁴, Tatyana G. Shimko⁵

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; salavatova-jamilya2012@yandex.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; krok@geol.msu.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; fiaizullina@geol.msu.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; rita5715@mail.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; tshimko@yandex.ru

Abstract. The adsorption properties of sand-gel material (SGM) with respect to mercury (II) ions were studied. It has been shown that studying adsorption under static conditions is incorrect, since upon contact with the sorbent, oxalates pass into the solution, forming stable complexes with mercury that are not capable of sorption. The adsorption value of mercury on SGM reaches 0.21 mg/g, and the adsorption capacity is 0.35 mg/cm³. It has been established that the studied material effectively adsorbs mercury (II) ions, and therefore can be used for wastewater treatment with mercury contamination.

Keywords: mercury, adsorption, synthetic sorbents, wastewater treatment, geochemical barriers

For citation: Salavatova D.S., Bychkov D.A., Fiaizullina R.V., Kuleshova M.L., Shimko T.G. Features of mercury (II) adsorption on sand-gel material. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 5: 124–129. (In Russ.).

Введение. Проблемы защиты окружающей среды от различных загрязнителей не теряют своей актуальности по сей день. Ртуть — один из самых токсичных металлов. Ртутьсодержащие отходы относятся к I классу опасности во всех средах. Некорректное обращение со ртутью и ее соединениями привело к нескольким экологическим трагедиям, повлекшим за собой массовые заболевания и гибель людей.

Адсорбционное извлечение загрязнителей является одним из универсальных методов очистки стоков производственных предприятий. Сорбентами обычно выступают активированный уголь, зола,

шлаки, синтетические сорбенты, силикагели и прочие. Большое количество исследований посвящено изучению сорбентов естественного происхождения (глинистые породы, цеолиты и др.), которые обладают значительной поглощательной способностью без всякой дополнительной обработки, что является их преимуществом перед искусственными сорбентами [Trakarnpruk, Chirandorn, 2005; Fiaizullina et al., 2017; Azzahra, Masrura, 2021; Салаватова и др., 2023; Darmadi et al., 2023 и проч.]. Для небольших территорий предложен метод оконтуривания их слабопроницаемым геохимическим барьером. Одна-

ко в случае, если загрязненная территория большая по площади, и требуется очистка больших объемов жидких отходов, это приведет к заболачиванию местности. В этом случае необходим *проницаемый* геохимический барьер, обладающий стабильностью, совместимостью с окружающей средой, доступностью и сравнительно невысокой стоимостью.

В Лаборатории охраны геологической среды геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова был разработан сорбент [Пат. 2784367], представляющий собой песок, модифицированный гелеобразующим раствором щавелево-алюмосиликатного состава, далее — песчано-гелевый материал (ПГМ). Процесс приготовления ПГМ опирается на гель-золь технологии, используемые в производстве наноструктурных материалов. В результате на поверхности частиц песка образуется пленка геля с сохранением наноразмеров структурных элементов и достаточно высокими значениями удельной поверхности, которые усиливают сорбционные свойства материала. Повышение фильтрующих свойств ПГМ достигается путем его механического разрушения после перехода щавелево-алюмосиликатного золя в гелеобразное состояние [Сергеев и др., 2021].

Поверхность алюмосиликатного ПГМ несет частичный отрицательный заряд, который определяет высокое сродство к ней загрязнителей катионного характера, таких как ионы тяжелых металлов и радионуклидов. При погружении сорбента в воду или обводненную среду пленка присоединяет молекулы воды и межмицеллярные полости частично восстанавливаются. Наличие в пленке жидкой фазы создает благоприятные условия для диффузии в нее веществ из контактирующего раствора.

Поглощающая способность ПГМ изучена в отношении ионов цезия (I), стронция (II), неодима (III), тория (IV), ванадия (V), урана (VI) [Сергеев и др., 2009], свинца (II) [Данченко и др., 2011] и кадмия (II) [Кулешова, Данченко, 2019]. Опыт вышеперечисленных исследований характеризует ПГМ как хороший поглотитель загрязняющих веществ. Однако ртуть среди них ранее не фигурировала, поэтому данное исследование посвящено изучению адсорбционных свойств ПГМ в отношении ионов ртути (II).

Материалы и методы. Сорбент для настоящих исследований готовился в соответствии с запатентованной рецептурой [Пат. 2784367]. В качестве основы ПГМ использовался природный песок, гранулометрический и минеральный состав которого приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Плотность твердой фазы песка 2,64 г/см³. Коэффициент фильтрации исходного песка 22–28 м/сут.

Щавелево-алюмосиликатный гель готовился при следующем соотношении компонентов:

- силикат натрия (жидкое стекло) плотностью 1,19 г/см³ — 5 частей;
- отвердитель, в состав которого входит щавелевая кислота (40 г/л) и сернокислый алюминий (40 г/л) — 4 части.

Таблица 1

Гранулометрический состав исходного песка

Размер фракции, мм	4-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	<0,05
Содержание, %	-	-	4	49	41	4	2

Таблица 2

Минеральный состав исходного песка

Минерал	Смектит	Гидро-слода	Кварц	Полевой шпат	Госзит
Содержание, %	0,4	1,7	96,6	1,0	0,3

При таком соотношении компонентов время гелеобразования составляет 1–1,5 часа.

Схема изготовления сорбента включала в себя два этапа: 1) золь вводился в песок до полного заполнения порового пространства (30–35% от объема песка), и выдерживалось время гелеобразования; 2) образец разрушался и доводился до воздушно-сухого состояния ($W = 5\%$).

Предыдущие исследования сорбционных свойств высушенного ПГМ показали лучшие значения поглощающей способности по сравнению с гидрогелем [Кулешова, Данченко, 2019]. Этот вариант сорбента и использовался в настоящем исследовании.

Аппаратура и реактивы. В экспериментах использовались полипропиленовые пробирки объемом 50 мл («Ningbo Greetmed», «JetBiofil», Китай). Источником ионов Hg²⁺ служил ГСО 9К-1 («ЦСОВВ», Россия), представляющий собой водный раствор ртути азотнокислой, подкисленный азотной кислотой (молярная концентрация кислоты СО составляет 0,1 моль/дм³); а также ГСО 7879-2001 (НК-ЭК) («ЭКРОС», Россия) — раствор ртути азотнокислой в 1М азотной кислоте.

Концентрации ионов ртути (II) определялись атомно-абсорбционным методом на спектрометре РА-915М с беспламенным типом атомизации («Люмэкс», Россия). Для реализации метода «холодного пара» использована приставка РП-92 («Люмэкс», Россия). Катионы ртути восстанавливались 10%-ным раствором хлорида олова (II) 2-водного квалификации «ч.» («Химмед», Россия) в 15%-ной серной кислоте квалификации «ос.ч.» («Сигма Тек», Россия). Защита газового тракта от попадания паров кислот осуществлялась при помощи 30%-ного раствора натрия гидроксида квалификации «ч.д.а.» («Химмед», Россия).

Концентрации ионов ртути, поглощенных адсорбентом, определялись по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}}, \quad (1)$$

где G_i — величина адсорбции, мкг/г; C и C_i — исходная и равновесная концентрации ионов ртути в растворе, нг/г; $m_{\text{раствора}}$ — масса раствора, г; $m_{\text{сорбента}}$ — масса сорбента, г.

Следует отметить, что предварительно измеренные концентрации ртути в большинстве полученных растворов заметно превышали верхний предел калибровки, поэтому для получения достоверных результатов необходимо было их дополнительное разбавление. Раствор разбавления представляет собой 0,02%-ный раствор бихромата калия, дополнительно очищенный от ртути («Merck», Германия) в 5%-ной азотной кислоте квалификации «ос.ч.» («Химмед», Россия), дополнительно перегнанной без кипения. Для проведения измерений кислотности растворов был использован стеклянный комбинированный электрод «ЭСК-10601/7» («Измерительная техника», Россия). Все навески брались на весах Vibra AJ («Shinko Denshi Co., Ltd», Япония) с точностью до 0,001 г. Прокачка раствора через колонку с сорбентом осуществлялась при помощи перистальтического насоса с регулируемой скоростью Masterflex C/L.

Методика экспериментов. Сорбция ртути на ПГМ определялась двумя способами — в статическом и динамическом режимах.

В статических условиях изучалась кинетика сорбции ртути и проводились эксперименты с разными соотношениями сорбента (ПГМ) и раствора ртути. Для изучения кинетики были поставлены 2 экспериментальные серии. В первой серии опытов навеска сорбента составила 0,2 г, время экспозиции — от 1 до 24 часов. Во второй серии масса ПГМ была 0,6 г; время экспозиции — от 15 минут до 4 суток. Во всех опытах концентрация ртути (II) в каждой пробе составила 500 нг/г, объем растворов доводился до 50 мл бидистиллированной водой. Пробирки перемешивались вручную 4 раза в день. Помимо этого, были поставлены две параллельные серии опытов с разными соотношениями сорбента и раствора. Масса навески варьировала от 0,1 до 1 г, исходная концентрация ртути — 500 нг/г, время экспозиции составило 18 часов.

В динамических условиях ртутьсодержащий раствор при помощи перистальтического насоса Masterflex C/L прокачивался с постоянной скоростью через образец ПГМ, помещенный в опытную колонку. На выходе из колонки фильтрат отбирался для определения концентрации ртути. Масса сорбента составила 47 г, высота образца — 4 см, площадь сечения колонки — 7,07 см². Скорость прокачки равнялась 120 мл/сут. Исходная концентрация ртути составила 5 мкг/г. Отбор фильтрата производился 4–5 раз в день. Всего в ходе эксперимента было отобрано 232 пробы. Температура воздуха в лаборатории на протяжении экспериментов составила 26,8 ± 4,2 °С.

Результаты и их обсуждение. Для изучения кинетики сорбции ртути на ПГМ в статических условиях были поставлены две эксперименталь-

ные серии, отличающиеся соотношением сорбента к раствору (1:250 и 3:250) и временем экспозиции. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результат изучения кинетики адсорбции ртути на ПГМ (τ — время экспозиции)

№ пп	Образец	Соотношение сорбент/раствор	C, нг/г	C _p , нг/г	G _p , мкг/г	τ, ч
1	X-0,25ч	3:250	509	453	4,68	0,25
2	X-0,5ч	3:250	511	452	4,87	0,5
3	X-1ч	3:250	511	453	4,82	1,0
4	X-2ч	3:250	511	448	5,25	2,0
5	X-4ч	3:250	512	444	5,72	4,0
6	X-8ч	3:250	512	428	7,11	8,0
7	X-16ч	3:250	514	438	6,40	15,9
8	X-1д	3:250	512	421	7,61	24,0
9	X-2д	3:250	512	410	8,51	47,5
10	X-4д	3:250	512	407	8,71	95,6
11	X-1/21	1:250	516	428	21,8	1,1
12	X-2/21	1:250	513	410	25,2	4,1
13	X-3/21	1:250	513	399	28,5	8,3
14	X-4/21	1:250	515	380	33,3	22,5

Отмечается, что в серии с большей массой сорбента в растворе (обр. 1-10) наблюдаются меньшие величины адсорбции, по сравнению с экспериментами с меньшей навеской ПГМ (обр. 11-14), за одинаковое время экспозиции, что парадоксально (рис. 1).

Исходя из этого, были высказаны два предположения о том, что сорбция ртути может зависеть: а) от соотношения твердой и жидкой фаз в экспериментах; б) от различия лабораторных пробирок, поскольку две экспериментальные серии проводились в пробирках разных производителей. Для проверки были поставлены эксперименты с двумя параллельными сериями в пробирках производителей Ningbo Greetmed и Jet Biofil (Китай) с разными соотношениями сорбента и раствора. Результаты экспериментов представлены в табл. 4 и на рис. 2.

Таблица 4

Результат экспериментов с разными соотношениями сорбент/раствор (S — пробирки производителя Ningbo Greetmed; Z — пробирки Jet Biofil)

№ пп	Образец	Соотношение сорбент/раствор	C, нг/г	C _p , нг/г	G _p , мкг/г	τ, ч
1	S-0,1г	1:500	521	436	42,1	18,0
2	S-0,3г	3:500	521	422	16,4	18,1
3	S-1г	1:50	521	447	3,70	18,3
4	Z-0,1г	1:500	521	423	48,9	18,5
5	Z-0,3г	3:500	519	413	17,9	18,6
6	Z-1г	1:50	520	434	4,34	19,0

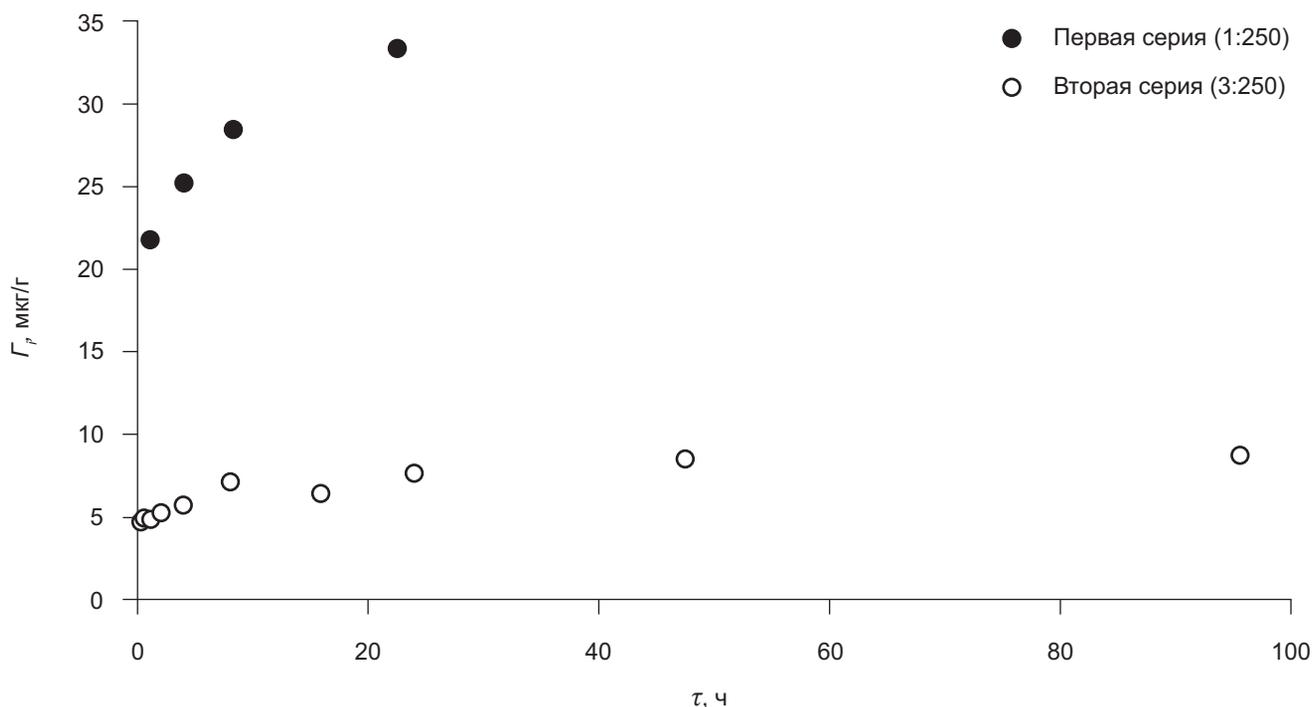


Рис. 1. Кинетика адсорбции ртути (II) в статических условиях на ПГМ при разных соотношениях сорбент/раствор

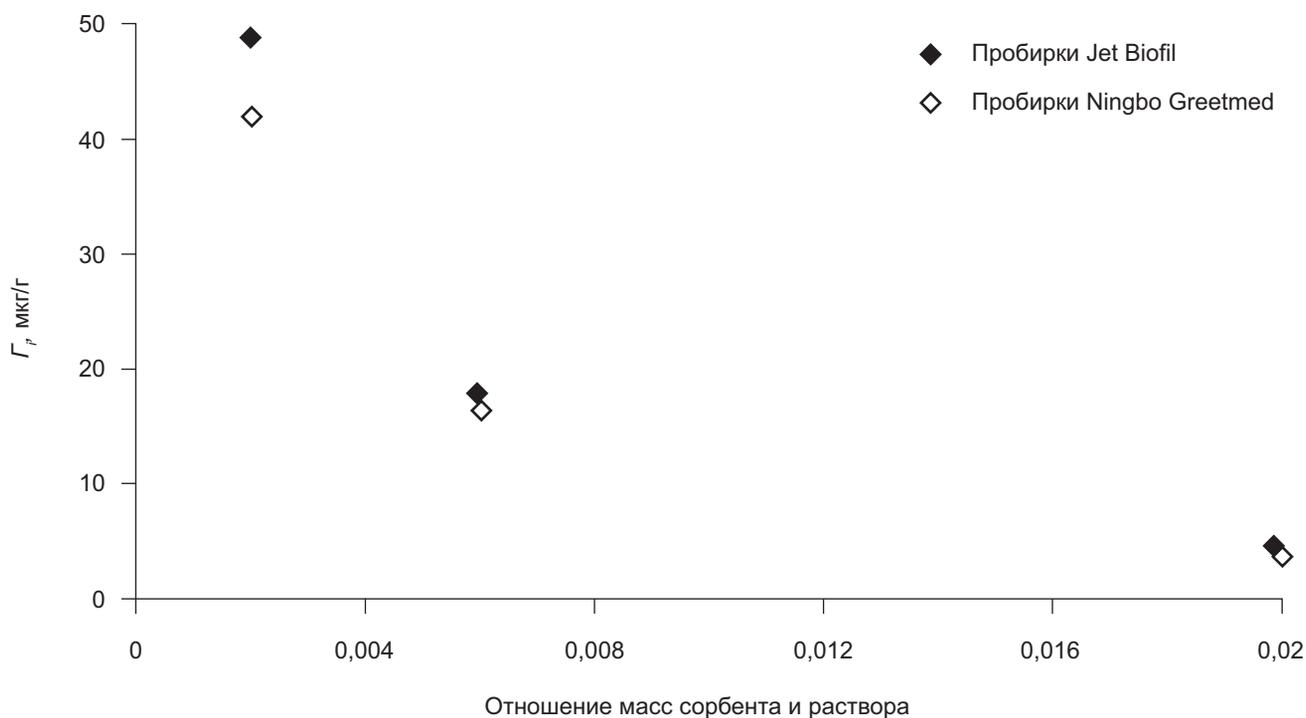


Рис. 2. Величины сорбционной емкости, полученные с использованием лабораторной посуды двух разных производителей при разных соотношениях сорбент/раствор

Сравнение полученных данных, как совокупностей с попарно связанными замерами [Шестаков, 1988] показало, что отклонение значений величины адсорбции в параллельных сериях опытов не значимо.

Суммируя все данные, полученные в экспериментах в статических условиях, необходимо отметить явную зависимость сорбции от соотношения сорбента и раствора (рис. 2), причем максимальная

равновесная концентрация ртути наблюдается в экспериментах с максимальным отношением сорбента к раствору. Это связано с тем, что при контакте с ПГМ в раствор переходят оксалаты (соли щавелевой кислоты), которые в свою очередь образуют устойчивые комплексы со ртутью. Устойчивость оксалатных комплексов ртути в растворе (константа устойчивости Hg (II)-оксалат составляет $4,6 \times 10^9$ [Pehkonen, Lin, 1998]) настолько высока, что препят-

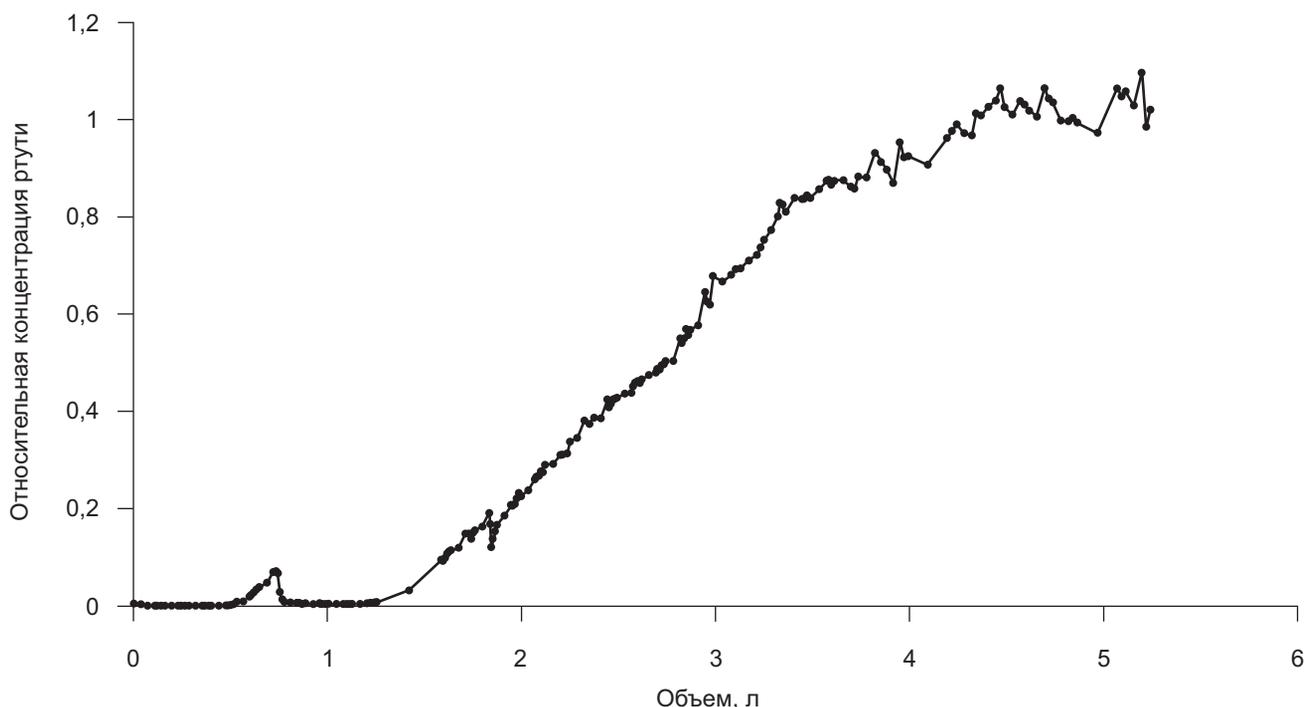


Рис. 3. Выходная кривая изменения относительной концентрации ртути от объема раствора, прокачанного через ПГМ

ствуется сорбции таких ионов ртути на ПГМ, поэтому изучение адсорбции ртути на данном материале в статических условиях является некорректным.

Изучение сорбции в динамических условиях является более трудоемким по сравнению со статикой, однако позволяет получить результаты, приближенные к реальным условиям. В данном случае, в связи со сложным поведением сорбента, определение емкости поглощения ртути в динамических условиях было способом получения адекватных результатов. При этом предполагается, что на начальном этапе прокачки происходит полное вымывание оксалатов, и комплексообразование не влияет на дальнейшую сорбцию ртути.

На рис. 3 приведена выходная кривая — изменение относительной концентрации ртути (отношение измеренной концентрации на выходе из колонки к концентрации в исходном растворе) от объема раствора, прокачанного через ПГМ. Характер выходной кривой позволяет оценить процесс поглощения в ходе фильтрации. Так, если кривая симметрична относительно точки $C_{отн} = 0,5$, можно говорить о преобладании именно адсорбции в комплексе процессов, которые приводят к иммобилизации элемента (среди них помимо адсорбции, например, могут быть выпадение гидроокислов, соосаждение). В данном случае имеем симметричную выходную кривую. На момент достижения относительной концентрации ртути 0,5 расход раствора составил 3 л. Так как кривая симметрична, площадь под выходной кривой до точки 0,5 будет равняться площади над кривой до достижения исходной концентрации ($C_{отн} = 1$). Значение величины адсорбции можно рассчитать, как произведение профильтрованного объема на момент достижения

относительной концентрации 0,5 и концентрации ртути в исходном растворе, отнесенные к массе ПГМ в колонке. По первым оценкам сорбционная емкость ПГМ составляет около 220 мкг/г.

Также была рассчитана суммарная величина адсорбции в каждой точке, ее зависимость от объема прокачанного раствора приведена на рис. 4.

Предельная величина адсорбции достигает 210 мкг/г, что хорошо согласуется с первой оценкой сорбционной емкости. Учитывая, что масса ПГМ в колонке 47 г, общее количество поглощенной всем объемом сорбента ртути составило 9,87 мг. Таким образом, поглощающая способность ПГМ в отношении ионов ртути (II) составила 0,21 мг/г, или в пересчете на объем — 0,35 мг/см³.

Заключение. Экспериментальные исследования поглощающих свойств нового сорбента в отношении ртути показали, что изучение адсорбции ртути на ПГМ в статических условиях является некорректным. Это связано с тем, что при контакте с сорбентом в раствор переходят оксалаты, которые образуют устойчивые комплексы со ртутью, что, в свою очередь, препятствует ее адсорбции в условиях статических экспериментов. Емкость поглощения ртути сорбентом определена в динамических условиях в ходе экспериментов на колонках. Поглощающая способность исследуемого ПГМ достигает 0,21 мг/г или 0,35 мг/см³ в расчете на объем. Полученные значения позволяют говорить о том, что ПГМ может использоваться для сорбционной очистки воды от ионов ртути (II).

С учетом дешевизны исследуемого материала, эффективного поглощения ионов ртути (II), легкости изготовления и высокого коэффициента

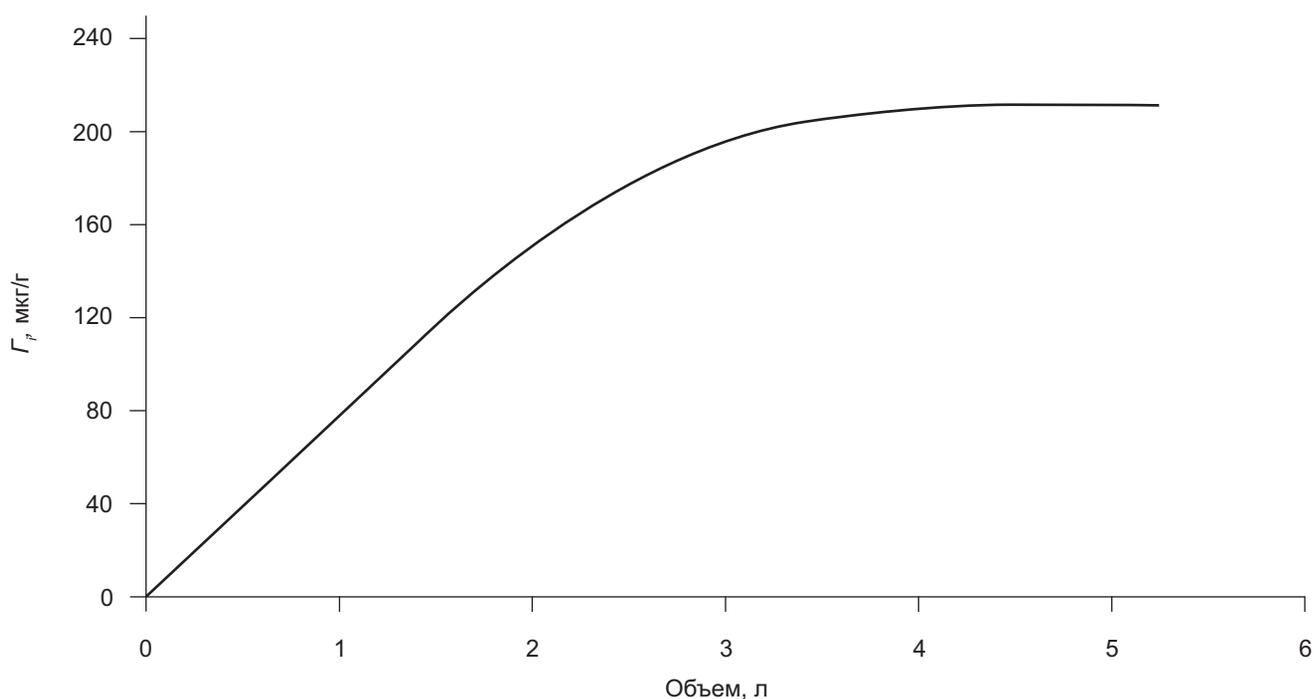


Рис. 4. Рост количества поглощенной на ПГМ ртути с увеличением прокачанного объема раствора

фильтрации, его можно применять в качестве поглощающего материала промышленных фильтрующих модулей или противомиграционных геохимических барьеров для очистки загрязненных ртутью вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Данченко Н.Н., Кулешова М.Л., Малащенко З.П. и др. Изучение свойств искусственных комбинированных материалов для проницаемых геохимических барьеров // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2011. № 5. С. 54–60.

Кулешова М.Л., Данченко Н.Н. Экспериментальное исследование песчано-гелевого материала как геохимического барьера для кадмия // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 2019. С. 383–386.

Патент 2784367 Российской Федерация. МПК G 21 F 9/20. Способ создания вертикального и горизонтального геохимического барьера высокой проницаемости и высокой сорбционной способности в отношении тяжелых металлов и радионуклидов / Сергеев В.И., Степанова Н.Ю., Кулешова М.Л. и др. заявитель и патентообладатель: ООО «Гринтех». — № 2022117871; заявл. 30.06.2022; опубл. 24.11.2022. Бюл. № 33. 2 с.

Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В. Адсорбция ртути (II) на минералах пород майкопской серии и грязевулканических глинах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 6. С. 100–108.

Сергеев В.И., Авилина И.В., Кулешова М.Л. и др. Геохимический барьер высокой проницаемости в песчаных грунтах // Новые идеи и теоретические аспекты инженерной геологии / Под ред. В.А. Королёва. М., 2021. С. 78–83.

Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Кулешова М.Л. и др. Оценка эффективности песчано-гелевого материала как

Благодарности. Коллектив авторов хочет с благодарностью отметить особую вдохновляющую роль проф. В.И. Сергеева в разработке данного направления исследований.

сорбционного экрана на пути миграции радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. 2009. № 1. С. 42–49.

Шестаков Ю.Г. Математические методы в геологии: Учеб. пособие для студентов геологических специальностей. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1988. 208 с.

Azzahra S.S., Masrura M. Adsorption of Mercury (II) Ion in aqueous solution by using bentonite-based monolith // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2021. Vol. 885. P. 77–84.

Darmadi D., Lubis M., Masrura M., et al. Clay and zeolite-clay based monoliths as adsorbents for the Hg (II) removal from the aqueous solutions // International Journal of Technology. 2023. Vol. 14(1). P. 129–141.

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

Pehkonen S.O., Lin C.J. Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids // J Air Waste Manag Assoc., 1998. Vol. 48(2). P. 144–150.

Trakarnpruk W., Chirandorn N. Treated clay for adsorption of Mercury (II) ions // J. Sci. Res. Chula. Univ., 2005. Vol. 30(2). P. 138–151.

Статья поступила в редакцию 14.05.2024, одобрена после рецензирования 03.06.2024, принята к публикации 25.10.2024