

УДК 33

DOI: 10.34670/AR.2020.36.77.004

Обмен ионов ртути на неорганических ионообменниках**Епарина Евгения Алексеевна**

Инженер,
ЗАО «БИОКАД» («BIOCAD»),
123317, Российская Федерация, Москва, ул. Тестовская 10,
e-mail: evgeniya_eparina08@mail.ru

Синякова Мария Александровна

Кандидат химических наук, доцент,
Высшая школа технологии и энергетики,
Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров,
198095, Российская Федерация, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4,
e-mail: kafischem@yandex.ru

Аннотация

В статье рассмотрены 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. Продемонстрирована 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 поглощенных ионов ртути (II) из ионообменников различными десорбентами и сравнение эффективности последних. Установлено, что ионит «полисурьмин» проявляет высокое сродство по отношению к ионам ртути (II), для него характерны высокие величины, высокая селективность сорбции и низкая степень десорбции этих ионов. Композиционный материал на основе полисурьмина и кремнефосфорносурьмяный ионит способны к поглощению ионов ртути (II), но показывают меньшую, чем полисурьмин, эффективность сорбции, особенно в присутствии мешающих ионов, и большую степень десорбции.

Для цитирования в научных исследованиях

Епарина Е.А., Синякова М.А. Обмен ионов ртути на неорганических ионообменниках // Экономика: вчера, сегодня, завтра. 2020. Том 10. № 4А. С. 32-46. DOI: 10.34670/AR.2020.36.77.004

Ключевые слова

Ионный обмен, композиционные материалы, ионы ртути, структура, водный раствор.

Введение

Ртуть – один из первых металлов, известных человечеству. Ее оригинальные свойства обусловили широкое применение как металлической ртути, так и солей ртути в различных областях человеческой деятельности: медицине, металлургии, химической промышленности и др. [Барыгина, Арефьева, Зацепина, 2009; Зефилов, 1995; Программа ООН по окружающей среде..., 2008, www; Гринвуд, Эрншо, 2008].

Ртуть, поступая 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. тонн 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 [Моисеенко, 2010]. Концентрация ртути в водах океана составляет, по различным данным, от 0,0004 до 0,050 мкг/дм³ [Ермаков, 2010]. Типичные фоновые уровни валовой ртути (растворенные формы) в природных пресных водах составляют 0,03-0,07 мкг/дм³; 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 [Моисеенко, 2010]. 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⁺), монометилртуть (CH₃Hg⁺), диметилртуть (CH₃HgCH₃), анионные комплексы HgX_mⁿ⁻, где X – органический или неорганический лиганд, малорастворимые соединения (например, оксида Hg₂O); все они распределяются между водой, биотой, коллоидными и взвешенными частицами и донными осадками [Барыгина Арефьева, Зацепина, 2009; Моисеенко, 2010; Ермаков, 2010; Прокофьев, 1981; Ложниченко, Волкова, Зайцев, 2008; Clarkson, 2002].

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 [Нагорный, Колышкин, Вольхин, 2004; Аширов, 1983].

Объектами исследования в данной статье являются три неорганических ионообменника: полисурьмин, кремнефосфорносурьмяный ионит (далее – КФС-ионит) и композиционный материал на основе полисурьмина и органического полимерного связующего. Цель статьи – исследование поглощения и выделения ионов ртути (II) в статических условиях из водных растворов.

Процессы поглощения и десорбции ионов ртути (II) на неорганическом ионите «полисурьмин», кремнефосфорносурьмяном ионите и композиционном материале

Полисурьмин представляет собой неорганический ионит класса смешанных оксигидратов сурьмы и кремния. Его можно рассматривать как неорганический полимер, состоящий из

октаэдров $[SbO_{6/2}]^-$ и $[SiO_{6/2}]^{2-}$ (рисунок 1). 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.

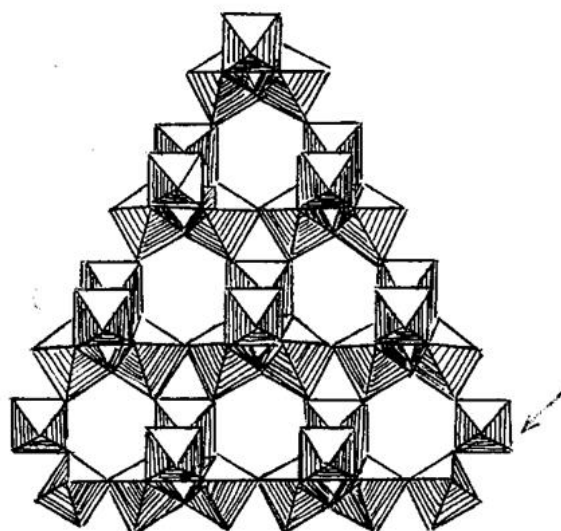


Рисунок 1 – Структура полисурьмина

Кремнефосфорносурьмяный ионит – смешанный оксигидрат сурьмы, кремния и фосфора. Первые два элемента формируют описанные выше ячейки; фосфор создает преимущественно ячейки $[POO_{3/2}]^0$, реже – ячейки $[POO_{2/2}OH]$ и $[POO_{1/2}(OH)]$, в которых OH-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. Проведенные ранее исследования [Колодезева и др. Ионнообменные свойства..., 2010; Колодезева и др. Сорбционные..., 2010] показали, что такое соотношение является оптимальным. При меньшем содержании ионита сильно снижается обменная емкость, 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 рисунках 2 и 3 (результаты получены в Ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «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 [Программа ООН по окружающей среде..., www].

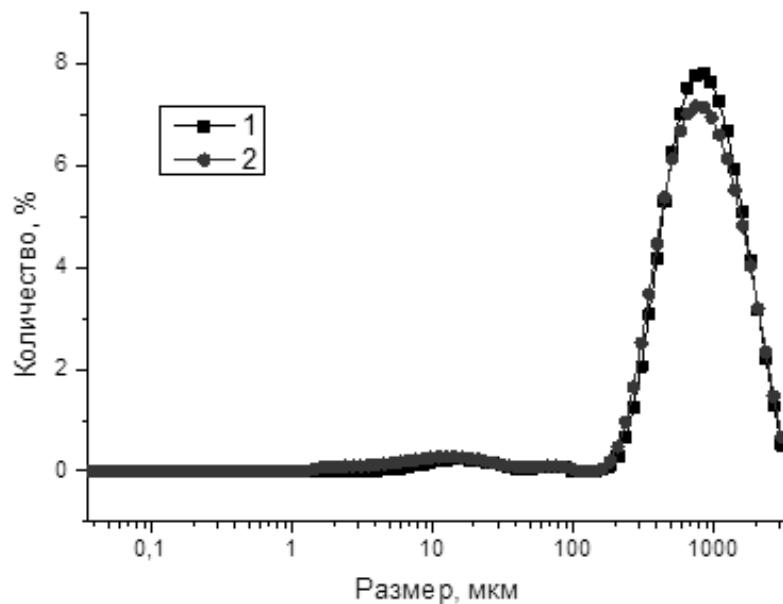


Рисунок 2 - Распределение частиц полисурьмина: 1 – без обработки ультразвуком, 2 – после обработки ультразвуком

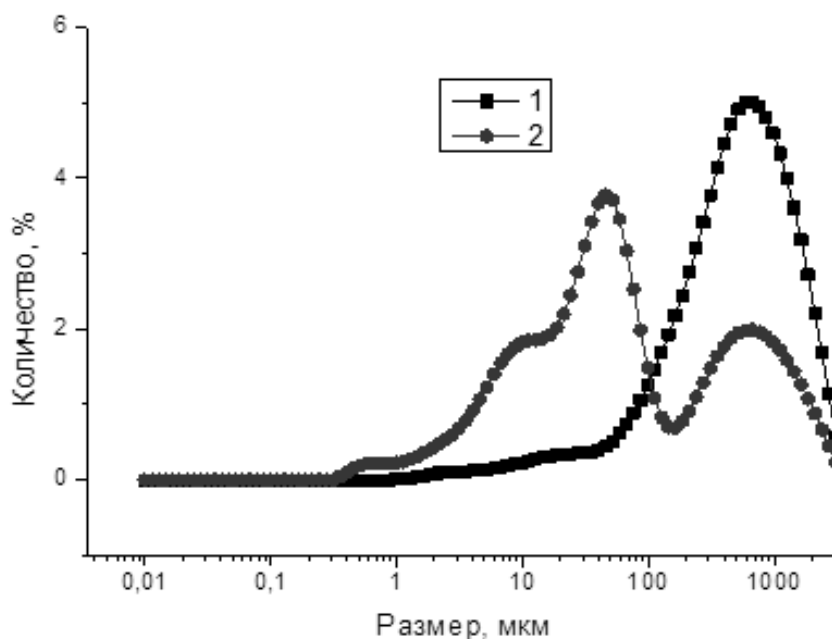


Рисунок 3 - Распределение частиц КФС ионита: 1 – без обработки ультразвуком, 2 – после обработки ультразвуком

Композиционный материал, напротив, пластичен, и ему можно придавать желаемую форму. В данном случае из композиционного материала формировали пленки, которые затем нарежали на квадратики со стороной ~0,5 см.

Сравнение некоторых характеристик исследуемых ионообменников приведено в таблице 1 [Программа ООН по окружающей среде..., www].

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 двух суток). При этом происходил обмен ионов Hg²⁺ на ионы H⁺: $2 RH + Hg^{2+} = R_2Hg + 2 H^+$.

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); объем 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^{исх} и C* – исходная и равновесная концентрация ионов Hg²⁺ в растворе, мэкв/см⁻³; V – объем раствора, см³; g – масса навески, г; Γ – обменная ёмкость мэкв/г⁻¹. Величину Γ для композиционного материала рассчитывали по отношению к массе входящего в состав навески ионита (0,5 г).

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

Рассчитывали также коэффициент распределения:

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

Для оценки селективности поглощения ионов ртути в присутствии мешающего иона исследуемые иониты приводили также в контакт со смешанными растворами Hg(NO₃)₂ и NaNO₃, причем 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 Hg(NO₃)₂ или Hg(NO₃)₂ и NaNO₃, определяли количество поглощенной ртути (n^{полн}) и высушивали, затем приводили в контакт с растворами десорбентов. В качестве последних использовались 0,1 и 1Н растворы азотной кислоты и 1Н растворы нитрата натрия. При этом происходил обмен ионов H⁺ или Na⁺ на Hg²⁺: $R_2Hg + 2 H^+ = 2 RH + Hg^{2+}$ или $R_2Hg + 2 Na^+ = 2 RNa + Hg^{2+}$.

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:

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

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

Количество противоионов, поглощенных в процессе сорбции, связано с обменной емкостью 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; $V^{\text{дес}}$ – объем десорбента, см³.

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

Результаты и их 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 емкость (4,8 – 7,0 мэкв/г⁻¹), а КФС-ионит демонстрирует наименьшую эффективность поглощения ионов Hg^{2+} (2,3 – 2,8 мэкв/г⁻¹) (рисунок 4).

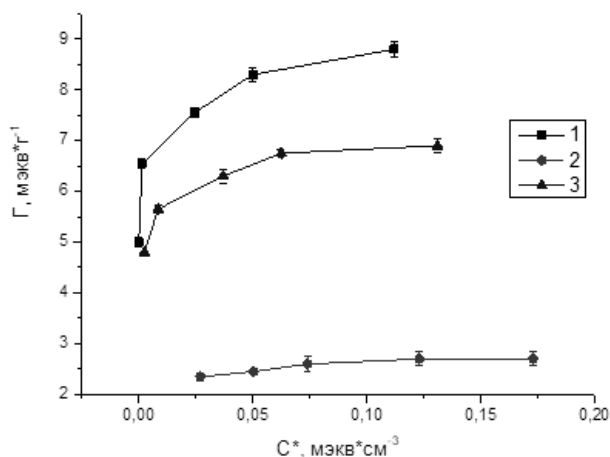


Рисунок 4 – Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации ионов ртути (II) в растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: 1 – для полисурьмина; 2 – для КФС-ионита, 3- для композиционного материала.

Следует отметить, что величины сорбции ионов ртути на полисурьмине оказываются не просто высокими, но сверхвысокими, намного превышающими значения Γ , полученные для других ионов в сравнимом диапазоне концентраций [Антуганова, Синякова. 2016; Синякова, Огородникова, 2013]. Находясь в составе композита, частицы полисурьмина продолжают сохранять высокое сродство к ртути: полученные значения обменной емкости для композиционного материала по Hg^{2+} превосходят величины Γ для этого ионообменника по другим ионам [Антуганова, Синякова. 2016]. Возможно, это вызвано образованием частично гидролизованных форм ртути [Назаренко, Антонович, Невская, 1979], 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 [Синякова, Огородникова, 2013]. Распределение ртути по частицам ионита «полисурьмин» (получено в РЦ СПбГУ «Нанотехнологии») носит равномерный характер (рисунки 5-6). Подобное распределение соответствует структуре ионита, в которой заряженные ячейки формируют весь каркас, не локализируются на поверхности.

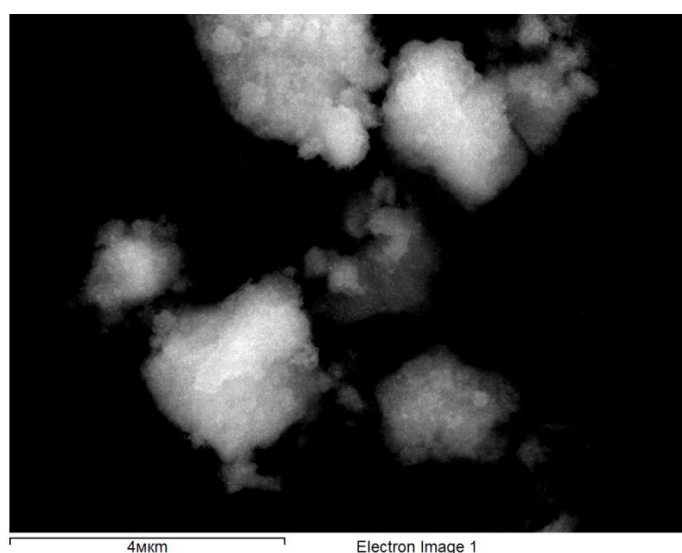


Рисунок 5 – частицы полисурьмина (сканирующая электронная микроскопия, увеличение в 30 020 раз)

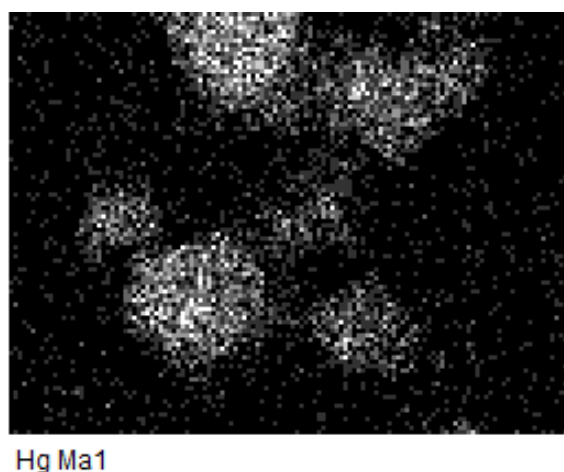


Рисунок 6 – распределение ртути в частице полисурьмина

При сорбции ртути из смешанных растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 наблюдается аналогичная закономерность: полисурьмин обладает самой высокой обменной емкостью (4,5 – 8,0 мэкв/г⁻¹), несколько менее эффективно поглощает ионы ртути композиционный материал (1,2 – 4,2 мэкв/г⁻¹), хуже всех сорбирует ионы КФС-ионит (1,0 – 2,2 мэкв/г⁻¹) (рисунок 7).

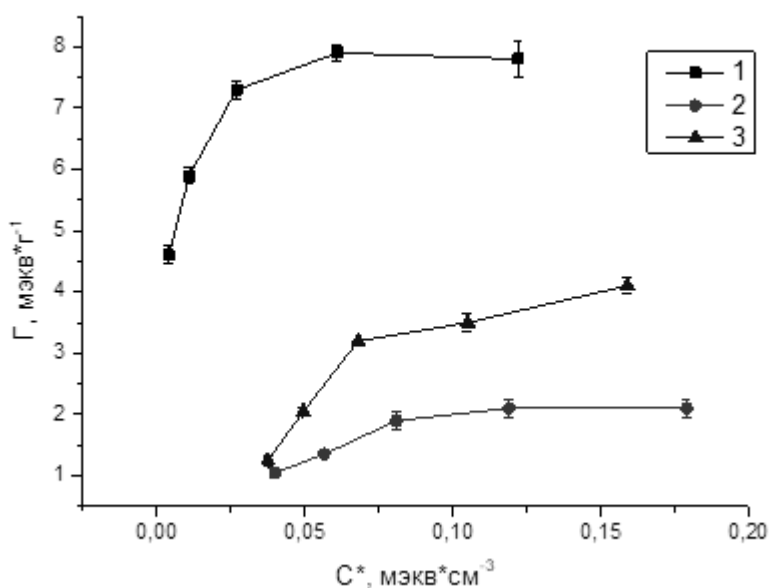


Рисунок 7 – Зависимость обменной емкости от равновесной концентрации ионов ртути (II) в растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 : 1 – для полисурьмина; 2 – для КФС-ионита, 3 – для композиционного материала

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 (рисунки 8-10). Концентрация ионов натрия в смешанных растворах превышает концентрацию ионов ртути как минимум в три раза, и можно было ожидать, что обменная емкость упадет примерно на 75%, но емкость полисурьмина уменьшилась в среднем на 8-9%, емкость композиционного материала – на 50-60%, емкость КФС-ионита – примерно на 40%. Таким образом, полисурьмин проявляет по отношению к ионам Hg^{2+} как высокую емкость, 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 (см. таблицу 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 [Колодезева и др. Ионообменные свойства..., 2010; Колодезева и др.

Сорбционные..., 2010; Антуганова, Синякова, 2016; Минзарь, Синякова, Карманова, 2014]. 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 [Антуганова, Синякова, 2016; Микуло и др., 2016], хотя гидролиз ионов ртути можно было ожидать и в этом случае. Уменьшение емкости при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 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 (см. таблицу 1) и пористостью – крупные ионы не испытывают здесь стерических затруднений.

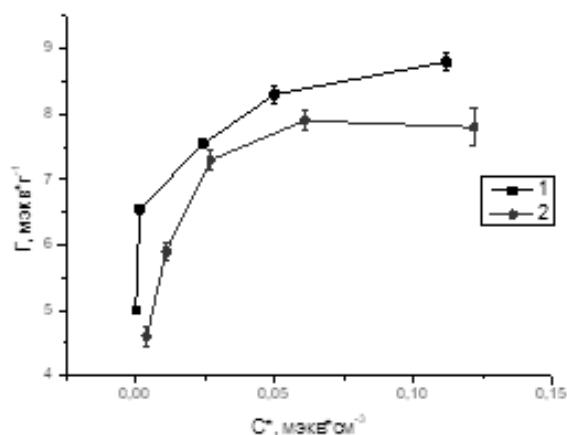


Рисунок 8 – Изменение обменной емкости при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для полисурьмина,

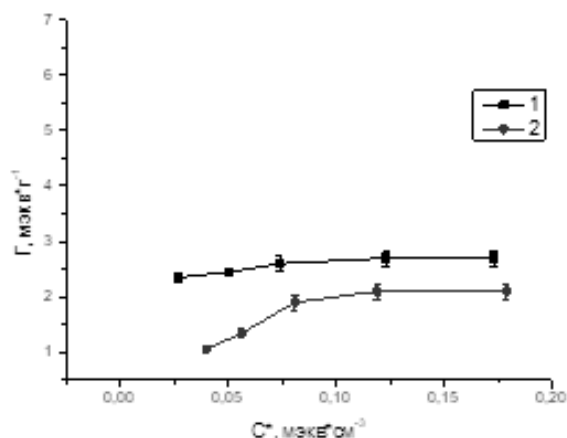


Рисунок 9 – Изменение обменной емкости при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для КФС-ионита

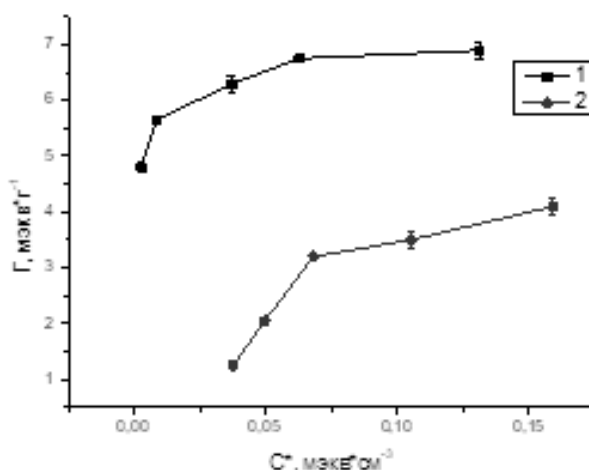


Рисунок 10 – Изменение обменной емкости при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для композиционного материала

Различия в эффективности сорбции ионов ртути хорошо иллюстрируются с помощью коэффициентов распределения (рисунки 11-13).

При замещении ионов водорода, изначально находившихся в фазе ионита, на более тяжелые 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 таблице 2. Как и следовало ожидать, наименее охотно отдает поглощенные ионы ртути полисурьмин; для двух других ионообменников эффективность десорбции при прочих равных условиях несколько выше.

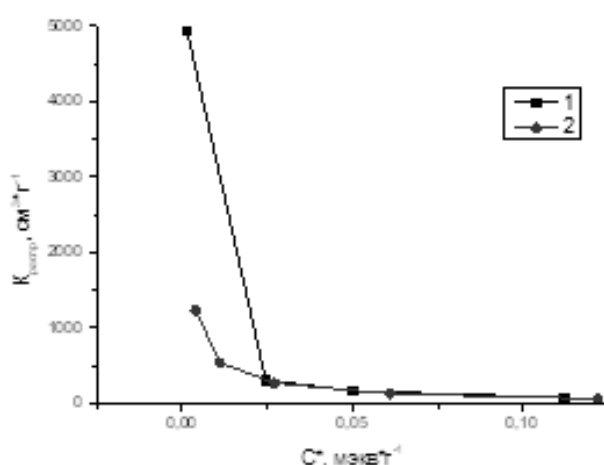


Рисунок 11 - Изменение коэффициентов распределения ионов ртути (II) при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для полисурьмина

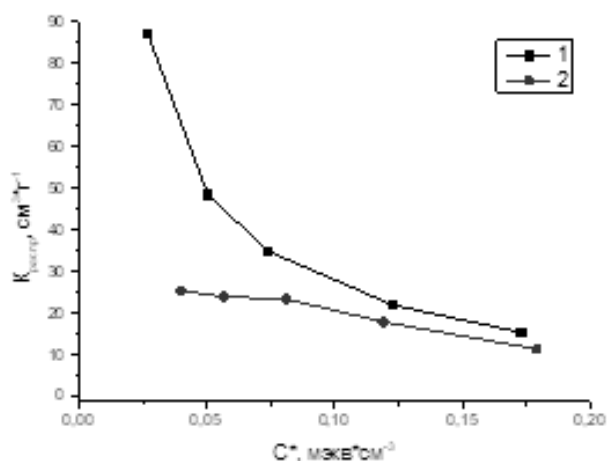


Рисунок 12 - Изменение коэффициентов распределения ионов ртути (II) при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для КФС-ионита

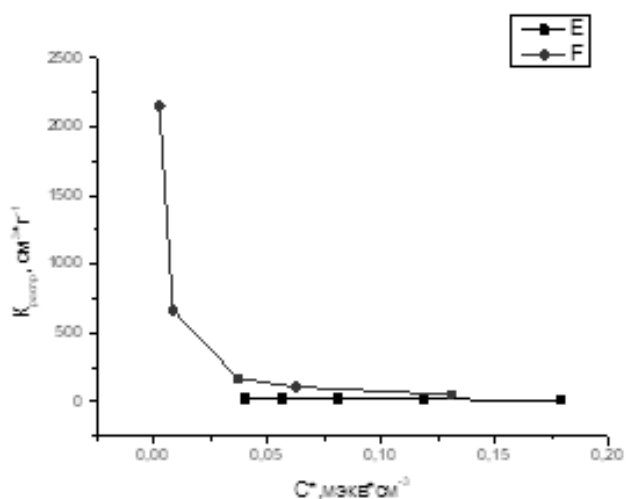


Рисунок 13 - Изменение коэффициентов распределения ионов ртути (II) при переходе от растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1) к растворам $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 (2): для композиционного материала

Таблица 2 – Степень регенерации α , %

Контактировавшие растворы	Десорбенты	Ионообменники		
		Полисурьмин	КФС-ионит	Композиционный материал
0,05 Н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	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 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	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 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	1 Н HNO_3	5,4 + 1,1	34,85 + 1,55	29,2 + 1,9

и NaNO_3				
	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 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 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

Примечание: 0* – концентрация ниже предела обнаружения.

Интересен тот факт, что после поглощения ионов ртути из смешанных растворов солей ртути и натрия полисурьмин отдает поглощенные 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 1Н раствор азотной кислоты, «второе место» занимает 0,1Н раствор азотной кислоты HNO_3 , а 1Н раствор нитрата натрия NaNO_3 следует признать неэффективным.

Заключение

Таким образом, 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.

Установлено, что ионит «полисурьмин» проявляет высокое сродство по отношению к ионам ртути (II), для него характерны высокие величины, высокая селективность сорбции и низкая степень десорбции этих ионов. Композиционный материал на основе полисурьмина и кремнефосфорносурьмяный ионит способны к поглощению ионов ртути (II), но показывают меньшую, чем полисурьмин, эффективность сорбции, особенно в присутствии мешающих ионов, и большую степень десорбции. Из исследованных десорбентов лучшим оказался 1Н раствор HNO_3 , худшим – 1Н раствор NaNO_3 , 0,1Н HNO_3 занимает промежуточное положение.

Библиография

1. Антуганова Ю.О., Синякова М.А. Кинетика обмена ионов металлов на кремнефосфорносурьмяном ионите // Экологическая химия. 2016. Т. 25. № 2. С. 63-67.
2. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Барыгина В.В., Арефьева А.С., Зацепина О.В. Роль ртути в процессах жизнедеятельности организма человека и млекопитающих // Экологическая химия. 2009. Т. 18. № 4. С. 189-201.
4. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 670 с.
5. Ермаков В.В. Биогенная миграция и детоксикация ртути // Сборник материалов Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, 2010. С. 5-14.
6. Зефирова Н.С. (ред.) Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. 639 с.
7. Колодзеева Н.С. и др. Ионнообменные свойства композиционных мембран // Экологическая химия, 2010. Т. 19. № 1. С. 49-57.
8. Колодзеева Н.С. и др. Электрохимические свойства композиционных мембран на основе неорганических ионитов и фторопласта // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 543-555.

9. Кривошеин Д.А. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. М.: Высшая школа, 2008. 344 с.
10. Ложниченко О.В., Волкова И.В., Зайцев В.Ф. Экологическая химия. М.: Академия, 2008. 272 с.
11. Микуло Р.В. и др. Кремнефосфорно-сурьмяные иониты и их использование в ваннах упрочнения стекла // Стекло и керамика. 2016. № 8. С. 10-14.
12. Минзарь М.А., Синякова М.А., Карманова Л.А. Поглощение ионов ртути (II) неорганическими ионитами в динамических условиях // Экологическая химия. 2014. № 4. С. 249 -252.
13. Моисеенко Т.И. Ртуть в гидросфере // Сборник материалов Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Москва, 7-9 сентября 2010 г.). М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, 2010. С. 19-24.
14. Нагорный О.В., Кольшкин А.С., Вольхин В.В. Сорбенты с анионообменными свойствами на основе гидроксидов металлов (II, II) // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 10. С. 1112-1115.
15. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
16. 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. URL: http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/meetings/oewg2/Russian/2_5_r.pdf
17. Прокофьев А.К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 1. С. 54-84.
18. Синякова М.А., Огородникова М.К., Блохин А.Н. Сорбция ионов ртути (II) на неорганическом ионите «полисурмин» // Вода: химия и экология. 2013. № 12. С. 96-100.
19. Clarkson T.W. Biological monitoring of toxic metals // Environ health perspect. 2002. P. 11-23.
20. Clearfield A. Inorganic ion exchangers, past, present and future // Solvent extraction and ion exchange. 2000. Vol. 18. No. 4. P. 655-678.

Exchange of mercury ions on inorganic ion exchangers

Evgeniya A. Eparina

Engineer,
CJSC "BIOCAD",
10 Testovskaya str., Moscow, 123317, Russian Federation;
e-mail: evgeniya_eparina08@mail.ru

Mariya A. Sinyakova

PhD in of Chemical Sciences, Associate Professor,
Higher School of Technology and Energy
of the Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers,
4 Ivan Chernykh str., Saint Petersburg, 198095, Russian Federation;
e-mail: kafischem@yandex.ru

Abstract

The article deals with the processes of absorption and desorption of mercury (II) ions on the inorganic ionite "Polysurmin" (mixed antimony and silicon oxyhydrate), silicon-phosphorus-antimony ionite and a composite material based on polysurmin and a polymer binder. The experiments were performed under static conditions. The article shows high selectivity of polysurmin to mercury ions. The relationship between the structure of ion exchangers and the achieved sorption values is demonstrated, including the influence of a polymer binder that does not have its own ion exchange capacity on the properties of the composite material. The authors present

the results of their study of desorption of absorbed mercury (II) ions from ion exchangers by various desorbents and comparison of the effectiveness of the latter. It was found that polysurmin ionite shows a high affinity for mercury (II) ions, it is characterized by high values, high selectivity of sorption and a low degree of desorption of these ions. The composite material based on polysurmin and silicon-phosphorus-antimony ionite are capable of absorbing mercury (II) ions, but show a lower sorption efficiency than polysurmin, especially in the presence of interfering ions, and a greater degree of desorption.

For citation

Eparina E.A., Sinyakova M.A. (2020) Obmen ionov rtuti na neorganicheskikh ionoobmennikakh [Exchange of mercury ions on inorganic ion exchangers]. *Ekonomika: vchera, segodnya, zavtra* [Economics: Yesterday, Today and Tomorrow], 10 (4A), pp. 32-46. DOI: 10.34670/AR.2020.36.77.004

Keywords

Ion exchange, composite materials, mercury ions, structure, aqueous solution.

References

1. Antuganova Yu.O., Sinyakova M.A. (2016) Kinetika obmena ionov metallov na kremnefosfornosur'myanom ionite [Kinetics of exchange of metal ions on the silicon-phosphorus-antimony ionite]. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological chemistry], 25 (2), pp. 63-67.
2. Ashirov A. (1983) *Ionoobmennaya ochistka stochnykh vod, rastvorov i gazov* [Ion exchange purification of waste water, solutions and gases]. Leningrad: Khimiya Publ.
3. Barygina V.V., Arefeva A.S., Zatsepina O.V. (2009) Rol' rtuti v protsessakh zhiznedeyatel'nosti organizma cheloveka i mlekopitayushchikh [The role of mercury in the processes of vital activity of the human and mammalian organisms]. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological chemistry], 18 (4), pp. 189-201.
4. Clarkson T.W. (2002) Biological monitoring of toxic metals. *Environ health perspect*, pp. 11-23.
5. Clearfield A. (2000) Inorganic ion exchangers, past, present and future. *Solvent extraction and ion exchange*, 18 (4), pp. 655-678.
6. Ermakov V.V. (2010) Biogennaya migratsiya i detoksikatsiya rtuti [Biogenic migration and detoxification of mercury]. In: *Sbornik materialov Mezhdunarodnogo simpoziuma "Rtut' v biosfere: ekologo-geokhimicheskie aspekty" (Moskva, 7-9 sentyabrya 2010 g.)* [Proc. Int. Symposium "Mercury in the biosphere: ecological and geochemical aspects" (Moscow, September 7-9, 2010)]. Moscow: V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences.
7. Grinvud N., Ernsho A. (2008) *Khimiya elementov* [Chemistry of elements], 2, Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy Publ.
8. Kolodezeva N.S. et al. (2010) Elektrokhimicheskie svoystva kompozitsionnykh membran na osnove neorganicheskikh ionitov i ftoroplasta [The electrochemical properties of composite membranes based on inorganic ion-exchangers and fluoroplas]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 10 (4), pp. 543-555.
9. Kolodezeva N.S. et al. (2010) Ionoobmennye svoystva kompozitsionnykh membrane [Ion exchange properties of composite membranes]. *Ekologicheskaya khimiya* [Environmental chemistry], 19 (1), pp. 49-57.
10. Krivoshein D.A. et al. (2008) *Inzhenernaya zashchita poverkhnostnykh vod ot promyshlennykh stokov* [Engineering protection of surface waters from industrial wastes]. Moscow: Vysshaya shkola Publ.
11. Lozhnichenko O.V., Volkova I.V., Zaitsev V.F. (2008) *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological chemistry]. Moscow: Akademiya Publ.
12. Mikulo R.V. i dr. (2016) Kremnefosforno-sur'myanye ionity i ikh ispol'zovanie v vannakh uprochneniya stekla [Silicon-phosphorus-antimony ionites and their use in glass hardening baths]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 8, pp. 10-14.
13. Minzar' M.A., Sinyakova M.A., Karmanova L.A. (2014) Pogloshchenie ionov rtuti (II) neorganicheskimi ionitami v dinamicheskikh usloviyakh [Absorption of mercury (II) ions by inorganic ionites under dynamic conditions]. *Ekologicheskaya khimiya* [Ecological chemistry], 4, pp. 249-252.
14. Moiseenko T.I. (2010) Rtut' v gidrosfere [Mercury in the hydrosphere]. In: *Sbornik materialov Mezhdunarodnogo*

- simpoziuma "Rtut' v biosfere: ekologo-geokhimicheskie aspekty" (Moskva, 7-9 sentyabrya 2010 g.)* [Proc. Int. Symposium "Mercury in the biosphere: ecological and geochemical aspects" (Moscow, September 7-9, 2010)]. Moscow: V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and analytical chemistry of the Russian Academy of Sciences, pp. 19-24.
15. Nagornyi O.V., Kolyshkin A.S., Vol'khin V.V. (2004) Sorbenty s anionoobmennymi svoystvami na osnove gidroksidov metallov (II, II) [Sorbents with anion-exchange properties based on of metal hydroxides (II, II)]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of applied chemistry], 77 (10). pp. 1112-1115.
 16. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. (1979) *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh* [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]. Moscow: Atomizdat Publ.
 17. Programma OON po okruzhayushchei srede. Spetsial'naya rabochaya gruppa otkrytogo sostava po rtuti. Doklad ob otsenke zatrat i vygod, odnosyashcheysya k kazhdoi iz strategicheskikh tselei [United Nations Environment Programme. Report on the assessment of costs and benefits relating to each of the strategic objectives.] (2008). Available at: http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/meetings/oewg2/Russian/2_5_r.pdf [Accessed 14/05/2020].
 18. Prokof'ev A.K. (1981) Khimicheskie formy rtuti, kadmiya i tsinka v prirodnykh vodnykh sredakh [Chemical forms of mercury, cadmium and zinc in natural water environments]. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 50 (1), pp. 54-84.
 19. Sinyakova M.A., Ogorodnikova M.K., Blokhin A.N. (2013) Sorbtziya ionov rtuti (II) na neorganicheskom ionite "polisur'min" [Sorption of mercury (II) ions on inorganic ionite "polisurmin"]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 12, pp. 96-100.
 20. Zefirov N.S. (ed.) (1995) *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia], 4. Moscow: Bol'shaya rossiiskaya entsiklopediya Publ.