

УДК 612.821.8;591.185

Е.Б. Никитин, доктор ветеринарных наук

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар, Республика Казахстан)

E-mail: yevgeniy Nikitin1964@gmail.com

С. Михаловский, PhD

Брайтон университет (г. Брайтон, Великобритания)

E-mail: sergeymikhailovsky@gmail.com

Ш.Ш. Хамзина, кандидат педагогических наук

Инновационный Евразийский университет (г. Павлодар, Республика Казахстан)

E-mail: khamzina_64@mail.ru

Разработка технологии очистки водных сред от ртутного загрязнения

Аннотация. Объектом исследования явились вода и донные отложения озера Балкылдак Павлодарской области, загрязнённые ртутьсодержащими отходами. Цель работы – создание инновационной экономически выгодной технологии глубокой очистки водных сред от ртути до уровня 1-10 частей на триллион, которая будет апробирована для очистки объектов озера Балкылдак в районе Павлодара.

Ключевые слова: ртуть, серебро, наночастицы, водные среды, иммобилизация, удаление, композитные материалы, цеолиты.

Введение. По степени взаимодействия на живые организмы ртуть относится к классу чрезвычайно опасных химических элементов. В отличие от многих микро- и макроэлементов ртуть не обладает полезными физиологическими функциями, поэтому ее относят к так называемым ксенобиотикам (т.н. чужеродный) [1]. Отравление ртутью ведет к поражению почек, дыхательной и нервной систем, что вызывает целый ряд физиологических и поведенческих нарушений [2] влияет на продолжительность и качество жизни человека.

Ртуть в воде и донных отложениях является биодоступным элементом, включение которого в жизненный цикл одноклеточных организмов приводит к образованию крайне опасной органической формы – метилртути [3]. Метилртуть поглощается растениями, к примеру, пищевой культурой риса [4] и рыбами [5, 6], впоследствии попадая в организм человека и нанося непоправимый вред [7-9]. Повсеместное превышение допустимого уровня ртути в воде, воздухе и грунтах Казахстана [10-12], особенно в районе озера-накопителя Балкылдак г. Павлодар, требует особого внимания к разработке адсорбентов-демеркуризаторов.

Основная часть. Предварительно было показано, что взаимодействие ионов ртути с наночастицами серебра приводит к образованию нерастворимого и биоинертного соединения ртути – амальгамы.

Химическое восстановление предполагает взаимодействие соли серебра с восстанавливающим агентом. Наночастицы серебра, как правило, синтезируются *in situ* с помощью методов химического, электрохимического [13], термического [14] или фото-восстановления [15].

Наиболее часто используемыми методами получения наночастиц серебра в водном растворе являются восстановление нитрата серебра (AgNO_3) с использованием восстанавливающих агентов, таких как цитрат натрия, аскорбиновая кислота, или боргидрид натрия. Химическая чистота наночастиц серебра, полученных с использованием методов, перечисленных выше, очень низкая, так как большое количество параметров реакции, такие как вода и реагенты, чистота химической посуды и температура раствора имеют решающее значение в процессе синтеза [16].

В процессе исследований было установлено, что при размере 11 нм наночастицы серебра, иммобилизованные на кремнеземе и погруженные в раствор неорганической соли ртути, показали соотношение ртути к серебру в окислительно-восстановительной реакции 1,1:1,0 для нитрата ртути и 1,7:1,0 для ацетата ртути соответственно, что значительно превышает соотношение 1:2 ртути к серебру, соответствующее стехиометрической реакции. При этом вымывание ионов серебра в раствор было незначительным.

Было подтверждено, что гиперстехиометрический эффект зависит от размера частиц и происходит только тогда, когда размер наночастиц серебра не превышает 35 нм. Увеличение размера наночастиц Ag приводит к изменению соотношения. Например, использование частиц с диаметром 45 нм показывает соотношение от 0,3:1 и ниже, в пределах ожидаемого соотношения 1:2 для окислительно-восстановительной реакции ртути и серебра.

При исследовании раствора после реакции с использованием ICP-MS было выявлено, что при наличии $4,3 \times 10^{-3}$ ммоль AgI в растворе были удалены из раствора $2,9 \times 10^{-4}$ ммоль HgII . Это свидетельствует о том, что система ведет себя в рамках обычного понимания окислительно-восстановительной реакции между HgII и Ag0 с коэффициентом 0,07:1,0. Тем не менее, когда размер

частиц Ag снижается ниже критического размера, приблизительно 32 нм, количество HgII снижается из раствора намного больше, чем количество AgI высвобожденных в раствор.

В системе, содержащей диоксид кремния с 11-нм AgNP, раствор содержал в равновесии 7×10^{-4} ммоль ионов AgI, высвобожденных из кварцевой подложке после реакции с ртутью по сравнению с адсорбцией 0,056 ммоль ионов HgII из раствора.

На основании данных адсорбции ионов ртути из водных растворов образцами кремнезема с наночастицами серебра, закрепленными в поверхностном слое, были сделаны выводы о наличии ГС эффекта во взаимодействии НЧ серебра и ионов ртути.

В зависимости от молярного содержания/диаметра стехиометрия взаимодействия ионов ртути и наночастиц серебра имеет линейный характер. Так, для образцов, содержащих 0,05 ммоль/г (средний диаметр НЧ – 30 нм), наблюдается гиперстехиометрический эффект. При увеличении содержания серебра в поверхностном слое кремнезема значения снижаются и при среднем диаметре НЧ в 80 нм достигает значения 0,75.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гиперстехиометрический эффект наблюдается для образцов кремнезема, содержащих малое количество НЧ серебра со средним диаметром НЧ не больше 30 нм.

В результате реакции восстановления ионов серебра были получены образцы с массовым содержанием 0,05 и 0,5 ммоль нуль-валентного серебра на грамм кремнезема. Данные образцы впоследствии были использованы в реакциях взаимодействия с ионами ртути. Также был использован исходный пирогенный кремнезем и кремнезем, содержащий 0.8 ммоль/г кремний-гидридных групп.

Растворы ионов ртути до и после контакта с кремнезёмными образцами и их композитами были проанализированы с помощью Zeeman анализатора ртути «РА-915М» с пиролитической приставкой «ПИРО-915+» (Люмекс, Россия).

Величина адсорбции ацетата ртути с концентрацией рабочего раствора 8,5 мг/л измерена с помощью ртутного анализатора для кремнеземных адсорбентов во временном диапазоне от 0 до 120 мин и выражена в степени извлечения (%), принимая исходную концентрацию рабочего раствора за 100 %.

Установлено, что наивысшую эффективность проявляет образец, содержащий 0,05 ммоль/г серебра (95.48 %). Увеличение содержания серебра до 0,5 ммоль/г в структуре композита приводит к увеличению размера частиц до 80 нм и снижению степени извлечения ртути до 52.38 %. Данный эффект объясняется тем, что при увеличении размеров частиц в объеме площадь поверхности этих частиц уменьшается, соответственно, уменьшается площадь контакта с ионами ртути.

Также были проведены исследования по выбору матрицы для иммобилизации AgHS.

На начальном этапе исследований в качестве сорбента в экспериментах использовали природную глину и цеолит местного месторождения район горы Семитау и окрестностей города Семея. Образцы глины и цеолита дробили и отбирали фракции размером 0,5 мм; 1 мм; 3 мм; 5 мм. Полученные фракции просушивали при комнатной температуре. Активацию сорбентов проводили прокаливанием фракционированного образца при температуре 200 °С; 400 °С; 600 °С; 900 °С в течение 2 часов в муфельной печи.

Химический состав природных сорбентов (глины и цеолита) определяли принятыми стандартными химическими методами.

Процессы сорбции изучались по следующей схеме. Для эксперимента брали колбы с анализируемыми пробами воды объемом 200 мл. Навески мелкодисперсного сорбента массой 10 г помещали в колбы и интенсивно взмучивали с помощью прибора для перемешивания жидкостей Orbital Shaker OS-20 (250 об/мин) в течение 1 часа так, чтобы не было диффузных ограничений для транспорта ТМ к поверхности частиц порошка сорбента, оставляли в состоянии покоя 15 мин; 30 мин; 60 мин; 24 часа, после чего разделяли твердую и жидкую части фильтрованием и в отфильтрованной воде определяли равновесные концентрации ионов серебра вышеописанным методом.

Было установлено, что исследованные сорбенты имеют достаточно высокое содержание полуторных оксидов, являющихся согласно многочисленным литературным данным мощными адсорбентами загрязнителей, в том числе и ионов ТМ.

Было показано, что наиболее существенное влияние на сорбционные характеристики сорбентов оказывает их температурная активация.

Степень очистки сточных вод от ионов серебра в зависимости от температурной активации различна. Самой оптимальной температурой активации оказалась температура 400 °С. При 400 °С эффективность очистки максимальная и достигает 89,7 %. Активация сорбента (глины и цеолита) прокаливанием при 400 °С в течение 2 часов приводит к увеличению удельной поверхности материалов и последующему повышению его сорбционной емкости. При дальнейшем повышении температуры до 900 °С эффективность очистки сточных вод снижается (47,9 %), что можно объяснить разрушением микропор сорбента.

Максимальная степень очистки сточных вод от ионов серебра достигается при контакте водных сред с сорбентами (глиной и цеолитом) в течение 15 минут. Так, при контакте глины и цеолита с анализируемой водой в течение 15 минут степень очистки составила 90,4 %. С увеличением времени

контакта сорбента с анализируемой водой степень очистки уменьшается. При 24 часах контакта степень очистки самая низкая (42,9 %).

В результате исследований природных сорбентов выявлено, что немаловажным для процесса сорбции серебра из сточных вод является размер частиц глины и цеолита.

Показано, что лучшими сорбционными свойствами обладает сорбент с частицами размером 0,5 мкм, при котором степень очистки достигает 89,7 %. При дальнейшем повышении размера частиц сорбентов от 3 до 5 мкм степень очистки снижается и составляет 44,0 %. Это можно объяснить тем, что при уменьшении размера частиц сорбентов, наблюдается увеличение удельной поверхности частиц.

В последующих исследованиях было установлено, что поверхность диоксида кремния может быть модифицирована с помощью бифункционального силана, что приводит к образованию паттерной поверхности, с областями, покрытыми кремний-гидридными и областями, покрытыми гидроксильными группами. Локальные участки поверхности, легированные кремний-гидридными группами, являются якорными участками прикрепления наночастиц серебра. Для всех образцов кремнезема концентрация кремний-гидридных групп на поверхности составляла 0,8 ммоль/г. Концентрацию кремний-гидридных групп определяли с помощью йодометрии.

Были получены образцы нанокомпозитов с содержанием серебра 1,50, 3,00 и 4,50 массовых %. Реакцию нитрата серебра с поверхностью кремнезема, декорированного кремний-гидридными группами, проводили в водных растворах и при комнатной температуре.

В настоящее время в мире не разработаны успешные технологии удаления ртути из природных вод. Более успешными являются разработанные в настоящее время технологии для удаления тяжелых металлов, в том числе осадков (соосаждение, ионный обмен, мембранная фильтрация, и адсорбция). Для проведения эксперимента в первой фазе были выбраны процесс адсорбции и выбраны соли мышьяка, обладающие аналогичным ртути токсичным действием.

Была изучена адсорбция солей мышьяка активированным углем и наночастицами железа в водном растворе. Работа была проведена в Университете Брайтон.

Были изучены следующие 3 вида наночастиц:

– Carbon F.b.MONIF.AC;

– Fe-наночастицы Nano Oxides Fe₂O₃ – purity 99 % (AR0003);

– Fe-наночастицы Nano Oxides Fe₃O₄ – purity 99,5 % ACC4-NANO (AC0001); da -20nm; Sa > 60m²/g.

Адсорбцию осуществляли в водном растворе с триоксидом мышьяка (As₂O₃) производства Sigma-Aldrich Company Limited.

Результаты этого эксперимента показывают способность активированного угля и Fe-наночастиц удалять ионы тяжелых металлов из растворов как воды, так и солей. Полученные данные могут быть использованы для выбора подходящей матрицы адсорбентов к дальнейшему технологическому решению.

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения исследований была изучена взаимосвязь между гиперстехиометрическим эффектом и размерами наночастиц серебра. Было установлено, что при размере 11 нм наночастицы серебра, иммобилизованные на кремнеземе и погруженные в раствор неорганической ртути, показали соотношение ртути к серебру в окислительно-восстановительной реакции 1,1: 1 для нитрата ртути и 1,7:1 для ацетата ртути соответственно, что значительно превышает соотношение 1:2 ртути к серебру, соответствующее стехиометрической реакции. При этом вымывание ионов серебра в раствор было незначительным. Было установлено, что гиперстехиометрический эффект зависит от размера частиц и происходит только тогда, когда размер наночастиц серебра не превышал 35 нм. Увеличение размера наночастиц Ag приводит к изменению соотношения.

Наночастицы серебра были получены с использованием пирогенного кремнезема, содержащего кремний-гидридные поверхностные группы, в качестве восстанавливающих и стабилизирующих агентов. Восстановление нитрата серебра при помощи кремний-гидридных групп оказались эффективными и стабильными. Были изучены морфологические свойства частиц, полученных с помощью различных химических подходов. Наночастицы серебра непосредственно иммобилизованы на поверхности диоксида кремния без использования какого-либо катализатора. Были протестированы в реакции взаимодействия с ионами ртути кремнеземные композиты, содержащие закрепленные на поверхности наночастицы серебра. Реакция взаимодействия ртути с наноматериалами подтверждена с помощью аппарата ртутного анализатора.

Был запущен прототип установки для очистки сточных вод от ртути. Данная установка показала эффективность удаления ртути из водных сред от 40 до 60 %.

По результатам исследований в РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» Комитета по правам интеллектуальной собственности Министерства Юстиции Республики Казахстан получен Патент Республики Казахстан «Способ очистки водных сред от ртутного загрязнения».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Куценко, С.А. Основы токсикологии. – М.: Фолиант, 2004. – 570 с.
- 2 Скальный, А.В. Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Фолиант, 2003. – 270 с.
- 3 Li, P., et al. Human inorganic mercury exposure, renal effects and possible pathways in Wanshan mercury mining area, China. *Environmental Research*, 2015. 140: P. 198-204.
- 4 Brombach, C.-C., et al., Methylmercury varies more than one order of magnitude in commercial European rice. *Food Chemistry*, 2017. 214: P. 360-365.
- 5 Doker, S. and İ.İ. Boşgelmez, Rapid extraction and reverse phase-liquid chromatographic separation of mercury(II) and methylmercury in fish samples with inductively coupled plasma mass spectrometric detection applying oxygen addition into plasma. *Food Chemistry*, 2015. 184: P. 147-153.
- 6 Arini, A., et al., Neuroendocrine biochemical effects in methylmercury-exposed yellow perch. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2016. 187: P. 10-18.
- 7 Ha, E., et al., Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, in print.
- 8 Bose-O'Reilly, S., et al., A preliminary study on health effects in villagers exposed to mercury in a small-scale artisanal gold mining area in Indonesia. *Environmental Research*, 2016. 149: P. 274-281.
- 9 Kwon, S.Y., et al., Isotopic study of mercury sources and transfer between a freshwater lake and adjacent forest food web. *Science of The Total Environment*, 2015. 532: P. 220-229.
- 10 Ullrich, S.M., et al., Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota. *Applied Geochemistry*, 2007. 22(12): P. 2706-2734.
- 11 Hsiao, H.-W., S.M. Ullrich, and T.W. Tanton, Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan: II: Verification of methodologies for estimating human exposure to high levels of Hg pollution in the environment. *Science of The Total Environment*, 2011. 408(19): P. 4033-4044.
- 12 Heaven, S., et al., Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water. *Science of The Total Environment*, 2000. 260(1-3): P. 35-44.
- 13 Yin, B., et al., Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(Nvinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(34): P. 8898-8904.
- 14 Jung, Y.K., J.I. Kim, and J.-K. Lee, Thermal Decomposition Mechanism of Single-Molecule Precursors Forming Metal Sulfide Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(1): P. 178-184.
- 15 Jia, H., et al., Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering. *Thin Solid Films*, 2006. 496(2): P. 281-287.
- 16 Dong, X., et al., Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms by Stepwise Reduction of Sodium Borohydride and Trisodium Citrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(5): p. 2070-2074.
- 17 Kumar, A., S. Aerry, and D.V. Goia, Preparation of concentrated stable dispersions of uniform Ag nanoparticles using resorcinol as reductant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016. 470: P. 196-203.

REFERENCES

- 1 Kucenko, S.A. Osnovy toksikologii. – M.: Foliant, 2004. – 570 s.
- 2 Skal'nyj, A.V. Rudakov I.A. Bioelementy v medicine. – M.: Foliant, 2003. – 270 s.
- 3 Li, P., et al. Human inorganic mercury exposure, renal effects and possible pathways in Wanshan mercury mining area, China. *Environmental Research*, 2015. 140: R. 198-204.
- 4 Brombach, C.-C., et al., Methylmercury varies more than one order of magnitude in commercial European rice. *Food Chemistry*, 2017. 214: R. 360-365.
- 5 Doker, S. and İ.İ. Boşgelmez, Rapid extraction and reverse phase-liquid chromatographic separation of mercury(II) and methylmercury in fish samples with inductively coupled plasma mass spectrometric detection applying oxygen addition into plasma. *Food Chemistry*, 2015. 184: R. 147-153.
- 6 Arini, A., et al., Neuroendocrine biochemical effects in methylmercury-exposed yellow perch. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2016. 187: R. 10-18.
- 7 Ha, E., et al., Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environmental Research*, in print.
- 8 Bose-O'Reilly, S., et al., A preliminary study on health effects in villagers exposed to mercury in a small-scale artisanal gold mining area in Indonesia. *Environmental Research*, 2016. 149: R. 274-281.
- 9 Kwon, S.Y., et al., Isotopic study of mercury sources and transfer between a freshwater lake and adjacent forest food web. *Science of The Total Environment*, 2015. 532: R. 220-229.
- 10 Ullrich, S.M., et al., Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota. *Applied Geochemistry*, 2007. 22(12): R. 2706-2734.
- 11 Hsiao, H.-W., S.M. Ullrich, and T.W. Tanton, Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan: II: Verification of methodologies for estimating human exposure to high levels of Hg pollution in the environment. *Science of The Total Environment*, 2011. 408(19): R. 4033-4044.

12 Heaven, S., et al., Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water. *Science of The Total Environment*, 2000. 260(1-3): R. 35-44.

13 Yin, B., et al., Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(Nvinylpyrrolidone). *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(34): R. 8898-8904.

14 Jung, Y.K., J.I. Kim, and J.-K. Lee, Thermal Decomposition Mechanism of Single-Molecule Precursors Forming Metal Sulfide Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(1): R. 178-184.

15 Jia, H., et al., Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering. *Thin Solid Films*, 2006. 496(2): R. 281-287.

16 Dong, X., et al., Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms by Stepwise Reduction of Sodium Borohydride and Trisodium Citrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(5): p. 2070-2074.

17 Kumar, A., S. Aerry, and D.V. Goia, Preparation of concentrated stable dispersions of uniform Ag nanoparticles using resorcinol as reductant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016. 470: R. 196-203.

Е.Б. Никитин, ветеринария ғылымдарының докторы
Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ., Қазақстан Республикасы)
E-mail: yevgeniyunitin1964@gmail.com

С. Михаловский, PhD, химиялық инженерия
Брайтон университеті, (Брайтон, Ұлыбритания)
E-mail: sergeymikhailovsky@gmail.com

Ш.Ш. Хамзина, педагогика ғылымдарының кандидаты
Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ., Қазақстан Республикасы)
E-mail: khamzina_64@mail.ru

Суды сынаптың ластануынан тазарту технологиясын жасау

Зерттеу нысаны – Павлодар облысының Былқылдақ көлінің сынапты қалдықтармен ластанған су және түпкі түзілімдер. Жұмыстың мақсаты – Павлодар төңірегінде орналасқан Былқылдақ көлінің нысандарында сынақтан өткізілетін су ортасын триллионнан 1-10 бөлшектері деңгейіне дейін сынаптан терең тазалаудың инновациялық экономикалық тиімді технологиясын құрау.

Түйін сөздер: сынап, күміс, нанобөлшектер, сулы орта, иммобилизация, алып тастау, композициялық материалдар, цеолиттер.

Ye.B. Nikitin, Doctor of Veterinary Sciences,
Innovative University of Eurasia (Pavlodar, Republic of Kazakhstan)
E-mail: yevgeniyunitin1964@gmail.com

S. Michalovsky, PhD, Chemical Engineering,
Brighton University, (Brighton, UK)
E-mail: sergeymikhailovsky@gmail.com

Sh.Sh. Khamzina, candidate of pedagogical sciences,
Innovative University of Eurasia (Pavlodar, Republic of Kazakhstan)
E-mail: khamzina_64@mail.ru

Development of technology for the purification of water from mercury pollution

The object of the study was water and bottom sediments of the lake Balkyldak of Pavlodar region, contaminated by mercury wastes. The purpose of the work is the creation of innovative cost-effective technologies for deep cleaning of aqueous media from mercury to the level of 1-10 parts per trillion, which will be tested for the cleaning of the lake Bylkyldak facilities in Pavlodar region.

Key words: mercury, silver, nanoparticles, aqueous media, immobilization, removal, composite materials, zeolites.