УДК 66.081.4:546.492:661.691.32 DOI: 10.15372/KhUR2022393 EDN: VGIXQT

# Сорбционная очистка от ртути растворов селенистой кислоты

А. А. КОРОЛЕВ<sup>1</sup>, В. А. ШУНИН<sup>1</sup>, К. Л. ТИМОФЕЕВ<sup>1,2</sup>, Г. И. МАЛЬЦЕВ<sup>1</sup>, Р. С. ВОИНКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО "Уралэлектромедь", Верхняя Пышма (Россия)

E-mail: V.Shunin@elem.ru

<sup>2</sup>Технический университет УГМК, Верхняя Пышма (Россия)

(Поступила 21.01.22; после доработки 14.03.22)

# Аннотация

С целью повышения чистоты выпускаемого товарного селена в качестве альтернативы выделения ртути цементацией на металлическом алюминии исследованы процессы селективной сорбции ионов ртути из технологических растворов селенистой кислоты на стирол-дивинилбензольной смоле Lewatit MP 68. Получены изотермы сорбции ионов ртути, рассчитаны основные количественные показатели и лимитирующие стадии процесса. Установлено, что при небольшой степени заполнения смолы сорбатом (равновесная концентрация ионов ртути в растворе ≤0.4 ммоль/дм<sup>3</sup>) и реализации взаимодействия типа "сорбент – сорбат" коэффициент распределения сначала снижается, а затем по мере увеличения сорбируемости и формирования структур по типу "сорбат – сорбат" возрастает. Величина степени извлечения ртути из раствора (β) обратно пропорциональна равновесной концентрации ионов ртути в растворе (С<sub>равн</sub>) и описывается линейным уравнением: eta =  $-133.5C_{_{
m Dask}}$  + 99.81. Обработка опытных данных показала одновременное наличие стадий внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии, что свидетельствует о смешанно-диффузионном режиме сорбции. Константы скорости внешней диффузии примерно в три раза превосходят константы скорости внутренней диффузии. Показано, что кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка удовлетворительно описывают экспериментальные данные, а разность между коэффициентами детерминации невелика ( $R_{\rm c}^2 > 0.98$ ). Получены значения термодинамических функций сорбции ртути в интервале температур 298-333 К: - $\Delta G$  = 2.35-2.99 кДж/моль;  $\Delta H$  = 3.1 кДж/моль;  $\Delta S$  = 18 Дж/(моль K). Практическая значимость выявленных параметров сорбции (динамическая обменная емкость смолы Lewatit MP 68 – 269 г/дм $^3$ ; удельный объем раствора для насыщения смолы в динамическом режиме – 3800; содержание элементов в насыщенной смоле, %: Hg ~26.0; Se <1.0) обусловлена их использованием при проектировании промышленной установки.

Ключевые слова: селен, ртуть, ионит, раствор, сорбция, десорбция, степень извлечения, диффузия, коэффициент распределения, концентрация, изотерма

## введение

При получении технического селена на АО "Уралэлектромедь" (Верхняя Пышма) из сырья и промежуточных продуктов свинцового, цинкового и сернокислотного производства (селено-ртутные шламы, селено-мышьяковые кеки и др.) в техническом селене отмечалось повышенное содержание ртути, которая является трудно рафинируемой примесью. При выщелачивании металлургической пыли образуются растворы селенистой кислоты состава, г/дм<sup>3</sup>:  $H^+$  2–3; Se 100–180;  $Hg^{2+}$  ~1.0; Te 0.03–0.2; As 1.1–1.7, которые необходимо очистить от ртути до остаточной концентрации не более  $1\cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> для получения марочного селена. Это определяет актуальность выполненной работы.

Среди существующих методов очистки растворов от ртути следует отметить электрохимическое восстановление элемента, когда более 92 % ртути удаляется в виде сплава Hg-Cu в течение 150 мин с эффективностью по току ~75 %. После электроосаждения ртуть в отработанном катоде может быть переработана путем термической десорбции [1]. Известно применение синтезированных микропористых материалов на основе силикатов: ниобия (АМ-11) и ванадия (АМ-14). Экспериментальные данные для АМ-11 (отклонение 3.58 %, коэффициент детерминации  $R_{\rm adj}^2$  = 0.980, функция правдоподобия AIC = 52.8) с большей достоверностью описывались изотермой Ленгмюра, прогнозируя максимальное поглощение ртути 161 мг/г, что соответствует уровню лучших ионообменных материалов, в то время как данные для АМ-14 лучше соответствовали модели Темкина (отклонение 3.92 %,  $R_{\rm adj}^2 = 0.985$ , AIC = 54.2) [2].

Комбинированный электронно-лучевой и адсорбционный способ очистки от Hg(II) основан на синергетическом эффекте совместного действия облучения и сорбента – материалов растительного происхождения. После добавления, например, целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, крахмала, пшеничной муки в воду следует облучение электронным пучком, осаждение и фильтрация добавок с улавливаемой ртутью. Способ основан на синергетическом эффекте совместного действия облучения и сорбента. В частности, добавление 25 мг/дм<sup>3</sup> муки в воду, содержащую 1 мг/дм<sup>3</sup> Hg(II), и облучение дозой 1.1 кГр при пропускании инертного газа через систему привело к удалению Hg(II) на 98 % [3]. Эффективные и недорогие адсорбенты получают увеличением площади поверхности материалов и легированием гетероатомами. Легированный серой активированный уголь превосходит коммерческие активированные угли в поглощении ртути: обладая высокой удельной поверхностью (1329 м<sup>2</sup>/г) и содержанием серы до 14.8 мас. %, оптимальной пористой структурой, низкой стоимостью и удобством для извлечения, он демонстрирует высокую поглощающую способность по ртути (187 мг/г) [4]. Щелочной сорбент и активные центры на основе халькогена были выбраны для реализации индукционной адсорбции HgO. Показано, что композит ZnO-CuS с оптимальным молярным соотношением 4 : 3 эффективно улавливает HgO. Сульфид меди(II) был ведущим активным центром для адсорбции HgO с использованием поверхностных ионов  $S_n^{2-}$ . Происходил процесс сульфатирования поверхности, часть HgO адсорбировалась с образованием HgS и HgSO, [5]. Для удаления элементной ртути Hg<sup>0</sup> в качестве эффективного сорбента были использованы магнитосферы (S-MS), отделенные от летучей золы и модифицированные с помощью H<sub>s</sub>S. Элементарная сера с высоким сродством к Hg<sup>0</sup> образовалась на поверхности S-MS путем селективного каталитического окисления H<sub>s</sub>S. Эффективность адсорбции на S-MS составляла более 80 % Hg<sup>0</sup> при температуре сульфидирования 150 °С в течение 30 мин. Магнитосферы S-MS можно применять путем впрыска в канал перед системой мокрого электрофильтра (WESP) [6, 7]. После термической обработки и плазменного метода [8] ртуть может быть десорбирована из адсорбентов, а их активность восстановлена. Одновременно ртуть может быть очищена с помощью хелатирующего агента, кислотной промывки и электролиза, тем самым обеспечивая возможность использования металла. Эффективные фотокатализаторы модулируют гетеропереход CeO<sub>2</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> по Z-схеме для фотокаталитического окисления Hg<sup>0</sup>. Благодаря сильному синергетическому эффекту между большой удельной поверхностью, гетеропереходом по Z-схеме и кислородными вакансиями, оптимизированный фотокатализатор демонстрирует 86.7 % удаления ртути [9].

Для солнечных испарителей разработана платформа для удаления ртути, основанная на синтезированных полисульфидных наночастицах (PSNS). Использование PSN-функционализированного аэрогелевого испарителя с восстановленным оксидом графена (PSN-rGO) приводит к достижению высокой скорости испарения 1.55 кг/(м<sup>2</sup> · ч) с энергоэффективностью 90.8 %. Обладая преимуществами взаимосвязанной пористой структуры и адсорбционной способности, фототермический аэрогель обеспечивает полную очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов [10].

Известна цементация ртути  $(HgCl_4^{2-})$  в хлоридной среде с использованием металлического цинка, железа и алюминия в качестве восстановителей. Порядок реакции составлял  $1.08\pm0.05$  по отношению к концентрации ртути. Для каждого исследуемого металла было установлено оптимальное значение pH раствора: 4.0-5.0 для цинка, 3.0 для железа и 3.0-4.0 для алюминия. Испытания, проведенные с частицами металлов, имеющими разный размер зерна, в различной дозировке показывают, что удельная поверхность и масса металла являются важными параметрами при удалении ртути. Оптимальные условия, найденные для синтетических растворов ртути, были протестированы с использованием реального фильтрата ртути. Показано, что в конечном растворе можно получить 0.08 ‰ (8 · 10<sup>-2</sup> г/дм<sup>3</sup>) ртути [11].

В кислых растворах газоулавливания в присутствии оксидов серы не исключено взаимодействие ртути с SO<sub>2</sub>, при котором происходит образование весьма прочных комплексов  $[Hg(SO_3)_2]^{2-1}$ (константа нестойкости  $K_{\text{нест}} = 2.19 \cdot 10^{-23}$ ); [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> ( $K_{\text{нест}} = 1.45 \cdot 10^{-23}$ ); [Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> ( $K_{\text{нест}} = 1.45 \cdot 10^{-23}$ ) [12]. Присутствие SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> в растворе оказывает значительное влияние на адсорбционную способность сорбента на основе углерода к ртути [13]. Сополимеры серы, содержащие микро- и макропористую структуру, активно взаимодействуют с соединениями ртути в растворе [14]. При температуре 296 и 348 К выявлено наличие многоядерных сульфидных комплексов Hg-S (4-370 частей на миллион Hg), где ртуть координируется двумя атомами S на расстоянии 0.23 нм при линейном расположении [-S-Hg-S-] [15, 16]. Возможно образование [PhHg(LH)] 1, где LH = 2-цианоаминотиафенолятный анион (SC<sub>6</sub>H₄NHC≡N)<sup>-</sup>; Ph = фенил. Реакция 1 с Ph<sub>3</sub>P и Ph<sub>3</sub>PS дает [Hg(LH)<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>],  $[PhHg(\mu-LH)(Ph_{3}PS)]_{2}, [Hg(\mu-L)(PPh_{3})]_{2} [17].$ 

Дополнительное присутствие хлорид-ионов делает возможным образование комплексных соединений ртути: HgCl<sup>+</sup> ( $K_{_{\text{нест}}} = 1.8 \cdot 10^{-7}$ ); HgCl<sup>-</sup><sub>3</sub> ( $K_{_{\text{нест}}} = 8.5 \cdot 10^{-15}$ ); HgCl<sup>2-</sup><sub>4</sub> ( $K_{_{\text{нест}}} = 8.5 \cdot 10^{-16}$ ) [18–20]. Анионные азотные гетероциклические карбеновые комплексы C,N-связанных меркурамакроциклов  $\{Hg_{A}Cl_{A}(R-Bim)_{A}\}$  (где BimH = бензимидазол; R = Ph, Py) получаются при реакции N-замещенных бензимидазолов с HgCl, [21]. Взаимодействие о,о'-дилитиооктафторбифенила с HgCl, приводит к образованию комплексного аниона {[(o,o'-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>4</sub>]Cl}<sup>-</sup> [22]. Описан комплекс трис(*N*-метил-имидазолидин-2-селон) ртути(II) – [(MeImSe)<sub>3</sub>HgCl]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> [23]. Реакция хлорида ртути(II) с трифенилфосфином (PPh<sub>3</sub>) и пиримидин-2-тионом (pmtH) в молярном соотношении 1 : 1 : 1 дает [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pmt)<sub>2</sub>] (pmt = анион пиримидин-2-тион) [24]. Комплексы хлорида металла триады цинка с пиридазином типа  $[M(пиридазин)Cl_2]_n$  (M = Zn(II), Cd(II), Hg(II)), которые представляют собой изоструктурные полимеры формул катена[бис(µ,-хлор)-(µ,-пиридазин-N,N')]ртуть(II) [25].

Из перечисленных способов очистки растворов от ртути перспективной представляется сорбционная технология, обладающая рядом преимуществ, среди которых: регулируемая глубина очистки; компактное по размерам оборудование; надежность в работе и простота в эксплуатации; устойчивость к концентрационным и гидравлическим колебаниям.

Цель работы заключается в подборе сорбента и оптимальных параметров процесса очистки растворов селенистой кислоты от ртути до остаточной концентрации не более 1 мг/дм<sup>3</sup>.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая наличие отрицательно заряженных комплексов ртути в растворах селенистой кислоты, для выбора последующего объекта исследования опробовали предоставленные техническим отделом АО "Уралэлектромедь" образцы промышленных сорбентов различной природы: синтезированные аниониты - винилпиридиновые ВП-1П и ВП-1АП, стирол-дивинилбензольный Lewatit MP 68; активированные угли марок Haycarb и Goldcarb.

Концентрацию компонентов в растворе определяли в сертифицированной центральной лаборатории АО "Уралэлектромедь" с использованием двухлучевого атомно-абсорбционного спектрометра AA-7000 (Shimadzu, Япония) для плазменного и электротермического атомно-абсорбционного анализа по аналитическим методикам, изложенных в соответствующих государственных стандартах и технических условиях.

Для оценки статической обменной емкости испытуемых сорбентов навески объемом 3 и 5 см<sup>3</sup> помещали в колбы, заливали 100 см<sup>3</sup> раствора состава, г/дм<sup>3</sup>: H<sup>+</sup> 5.0-5.2; Hg 0.027-0.046; Zn 2.8-3.7; Fe 0.3-0.6; As 0.16-0.2; Cu 0.03-0.06. Колбы перемешивали в течение 72 ч при комнатной температуре для гарантированного установления равновесия в системе. Затем раствор отделяли от сорбента и анализировали концентрацию ртути. На основании данных анализов были рассчитаны статические обменные емкости (СОЕ, г/дм<sup>3</sup>) для тестируемых сорбентов по формуле

СОЕ =  $((C_0 - C_{\text{равн}})V_{\text{р-ра}})/V_{\text{сорб}}$ где  $C_0$ ,  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная кон-центрации Нg в растворе, г/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{сорб}}$ ,  $V_{\text{р-ра}}$  – объемы сорбента и раствора соответственно, дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Значения СОЕ опробованных сорбентов, за исключением смолы ВП-1П, практически оди-

Сорбент	Объем сорбента					
	3 см <sup>3</sup>		5 см <sup>3</sup>			
	[Hg <sup>2+</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>	СОЕ, г/дм <sup>3</sup>	[Hg <sup>2+</sup> ], мг/дм <sup>3</sup>	СОЕ, г/дм <sup>3</sup>		
ВП-1П	19	0.90	15	0.62		
ВП-1АП	1	1.50	<1	0.91		
Lewatit MP-68	<1	1.53	<1	0.92		
Haycarb	<1	1.53	<1	0.92		
Goldcarb	2	1.47	<1	0.91		

ТАБЛИЦА 1 Емкости сорбентов по ртути в статических условиях

наковые и для навесок объемом 3 и 5 см<sup>3</sup> составляют 1.47-1.53 и 0.91-0.92 г/дм<sup>3</sup> соответственно. Однако для последующих исследований был выбран Lewatit MP 68 (слабоосновный макропористый анионит с монодисперсным распределением гранул; ионная форма – свободное основание/Cl<sup>-</sup>; функциональная группа – третичный/ четвертичный амин; коэффициент набухания – 25 об. %), который сохраняет высокие потребительские свойства и емкость по ртути в проведенном 30-цикличном режиме "сорбция - десорбция".

При построении изотермы сорбции навески сорбента 0.2 г заливали 4-200 см<sup>3</sup> модельного раствора ртути (150 мг/дм<sup>3</sup>) в серной кислоте и выдерживали в течение 3 ч. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ртути в растворе. Содержание ртути в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и остаточной концентрацией элемента в растворе. В ряде опытов в статических условиях навеску сорбента 10 мг заливали 20 см<sup>3</sup> модельного раствора, содержащего ~1.7 мг ртути, и варьировали продолжи-

ТАБЛИЦА 2 Результаты эксперимента по извлечению ртути при различных Ж/Т

тельность и температуру сорбции, а также концентрации ртути и серной кислоты в исходном растворе. При проведении экспериментов по сорбции ртути в динамических условиях через навеску 1-10 г Lewatit MP 68 пропускали исходный раствор 0.046-0.99 г/дм<sup>3</sup> Hg с объемной скорость v = 2-5 ч<sup>-1</sup>. Объем анализируемых фракций растворов после сорбции составлял 50-200 см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционный процесс в статических условиях описывается уравнениями, связывающими количество сорбированного вещества в единице массы или объема ионита (сорбат) –  $Q_{\text{сорб}}$  или СОЕ, и равновесную концентрацию вещества в жидкой фазе (сорбтив) –  $C_{_{\rm равн}}$ , учитывающими химическую и геометрическую неоднородность сорбента и свойства сорбируемого вещества. Одной из характеристик является константа распределения  $K_{\text{расп}} = Q_{\text{сорб}}/C_{\text{равн}}$  (табл. 2, рис. 1).

При поглощении анионных комплексов ртути на сорбенте Lewatit MP 68 получена типич-

$V_{ m p-pa}/V_{ m cop6}$	$C_{_{\rm pabh}}$ , мг (ммоль)/дм $^3$	$\beta = (C_{_{\rm MCX}} - C_{_{\rm paBH}})/C_{_{\rm MCX}}, \%$	$Q_{\rm cop6}$ (COE), ммоль (г)/дм <sup>3</sup>	$K_{\rm pacm} = Q_{\rm cop6}/C_{\rm pabh}$
-	150.0 (0.748)	0	-	-
1000	138.7 (0.691)	7.53	56.3 (11.29)	81.5
200	116.9 (0.583)	22.07	33.0 (6.62)	56.6
100	104.9(0.523)	30.07	22.5 (4.51)	43.0
67	98.9 (0.493)	34.07	17.0 (3.41)	34.5
50	89.9 (0.448)	40.10	14.0 (2.8)	31.3
40	80.6 (0.402)	46.24	12.7 (2.55)	31.6
33	60.4 (0.301)	59.75	12.5 (2.5)	41.5
29	40.9 (0.204)	72.72	12.2 (2.45)	59.8
25	30.3 (0.151)	79.81	9.1 (1.83)	60.3
22.5	19.9 (0.099)	86.76	6.1 (1.22)	61.6
20	10.2 (0.051)	93.18	3.0 (0.61)	58.8



Рис. 1. Зависимость степени извлечения ртути (β<sub>Hg</sub>) из раствора (*a*) и статической обменной емкости (СОЕ) Lewatit MP 68 (*б-г*) от равновесной концентрации ртути (C<sub>равн</sub>).

ная изотерма сорбции (см. рис. 1, б), на которой можно выделить области применимости уравнений: І – Генри ( $Q_{\text{сорб}} = K_{\text{ads}} C_{\text{равн}}$ ); ІІ – Ленгмюра ( $C_{\text{равн}}/Q_{\text{сорб}} = C_{\text{равн}}/Q_{\text{s}} + 1/(K_{\text{ads}}Q_{\text{s}})$ ); ІІ – Дубинина– Радушкевича ( $Q_{\text{сорб}} = Q_{\text{s}} \cdot \exp[-(K_{\text{ads}}/\beta^2)(RT \ln(1+1/C_{\text{равн}}))^2]$ ), где  $Q_{\text{s}}$  – предельное количество сорбированного вещества в единице массы/объема ионита (ПСОЕ) или константа Ленгмюра;  $K_{\text{ads}}$  – константа адсобции;  $\beta$  – извлечение сорбтива;  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{равн}})$  – потенциал Поляни (КДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля сорбтива из объема равновесного раствора к поверхности сорбента.

Модель Дубинина-Радушкевича или теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), создана на основе теории постадийной адсорбции Поляни [26]. Согласно ТОЗМ, связывание сорбтива сорбентом после первичного заполнения функциональных центров смолы продолжается дальше по механизму формирования межмолекулярных структур под действием физических адсорбционных сил. Допускается использование математического аппарата ТОЗМ в отношении сорбции частиц сорбтива из жидкой фазы в полимерную матрицу сорбента.

Возможно, что в области высоких равновесных концентраций, а также в условиях достаточно длительной экспозиции ионообменной смолы в модельном растворе вклад физической адсорбции в целом в сорбционный процесс становится все более значимым. Это приводит к росту обменной емкости ионита, наблюдаемому на изотерме. Поскольку данный механизм обусловлен действием молекулярных сил и его влияние на процесс в динамических условиях будет незначительным, то в рамках исследования ограничились рассмотрением процесса сорбции с применением классических моделей взаимодействия типа "сорбент – сорбат" и "сорбат – сорбат". ТАБЛИЦА З

Характеристики процесса сорбции ртути на Lewatit MP 68

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
$Q_{\rm s}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{\rm ads}$ , дм $^3$ /ммоль	$R^2$	$K_{\rm s}$	n	$R^2$
2.55	$1.69\cdot 10^{-2}$	0.99	2.39	0.27	0.94

При небольшой степени заполнения смолы сорбатом ( $C_{_{\text{равн}}} \leq 0.4$  ммоль/дм<sup>3</sup>) коэффициент распределения  $\widetilde{K}_{\rm pacn}$  снижается с 58.8 до 31.6, однако по мере увеличения сорбируемости и формирования структур сорбатов ( $C_{_{\rm paBH}}=0.448{-}0.691$ ммоль/дм $^3)$ значения  $K_{_{
m pacm}}$  возрастают с 31.3 до 81.5 (см. табл. 2). Степень извлечения ртути из раствора (β, %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации металла и соответствует линейному уравнению:  $\beta = -133.5C_{\text{равн}} + 99.81$ (см. рис. 1, а). При графическом решении изотермы сорбции ртути из растворов (см. рис. 1, в, г) определены: константа Ленгмюра ( $Q_{1}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>); показатель, характеризующий "сродство" ионита к извлекаемому элементу (К<sub>аds</sub>, дм<sup>3</sup>/ммоль); постоянные К и п (табл. 3); константа распределения  $K_{_{
m Dacu}}$  (см. табл. 2). Сама изотерма удовлетворительно описывается уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха (см. табл. 3), о чем свидетельствуют высокие значения коэффициента детерминации ( $R^2$  равно 0.94 и 0.99 соответственно).

Количественные характеристики сорбции ртути в зависимости от продолжительности ( $\tau$ ) контакта со смолой (Ж/Т = 100) и температуры (T) представлены в табл. 4 и на рис. 2. При увеличении продолжительности взаимодействия  $\tau = 1800 \rightarrow 21\ 600$  с и варьировании температуры раствора (T = 298/333 К) возрастают степень извлечения ( $\beta = 2.73 \rightarrow 12.19/3.33 \rightarrow 13.4$ %) и коэффициент распределения ( $K_{\rm pacn} = 2.82 \rightarrow 13.91/3.46 \rightarrow 15.51$ ). Зависимость СОЕ от продолжительности сорбции ртути при температурах

298 и 333 К описывается уравнениями:  $\text{COE}_{298} = -3 \cdot 10^{-8} \tau^2 + 0.001 \tau + 0.291 \ (R^2 = 0.994)$ и  $\text{COE}_{333} = -3 \cdot 10^{-8} \tau^2 + 0.001 \tau + 0.546 \ (R^2 = 0.985)$ соответственно. Интегральные кинетические кривые сорбции представлены на рис. 2, б, где  $F = \alpha_{\tau}/\alpha_{\infty}$  – относительная степень сорбции, равная отношению концентрации сорбтива в момент времени  $\tau (\alpha_{\tau})$  и при достижении равновесия  $(\alpha_{\infty})$ . Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры несколько увеличивает степень сорбции ионов ртути. Продолжительность установления равновесных концентраций ртути в растворе и в фазе смолы  $(\alpha_{\infty})$  остается практически неизменной ~6 ч в интервале температур 298–333 К.

Экспериментальные данные проанализированы для выявления возможности протекания внешне- и внутридиффузионных процессов, а также химической реакции в процессе сорбции ртути [27, 28]. Кривые зависимости  $-\ln(1 - F) = f(\tau)$ при разной температуре представлены на рис. 2, в. В начальный период (при малых значениях F) зависимость линейна и аппроксимируется с уравнением  $\ln(1 - F) = -\gamma \tau$ , где  $\gamma$  – константа скорости пленочной диффузии. Это уравнение характеризует внешнедиффузионные процессы, когда скорость сорбции определяется распределением ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы смолы. При некоторой степени заполнения смолы и возрастании F кривые сорбции утрачивают линейность (появляются изломы) вследствие увеличения доли массопереноса в структуре ионита в ходе сорбционного процесса. Одновременное наличие стадий внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии свидетельствует о смешанно-диффузионном режиме сорбции [29].

В начальный этап процесса сорбции наличие прямо пропорциональной зависимости в координатах "F –  $\tau^{0.5}$ " свидетельствует о том, что

ТАБЛИЦА 4

Зависимость извлечения Hg	продолжительности процесса при температурах	298/333 К
---------------------------	---------------------------------------------	-----------

τ, c	$C_{_{\mathrm{pabh}}}$ , ммоль/дм $^3$	β, %	$Q_{\rm cop6}$ (COE), ммоль/дм <sup>3</sup>	$K_{\rm pacn} = Q_{\rm cop6}/C_{\rm pabh}$
1800	0.727/0.723	2.73/3.33	2.05/2.51	2.82/3.46
3600	0.708/0.698	5.33/6.66	4.02/5.03	5.65/7.16
7200	0.683/0.673	8.66/10.00	6.51/7.52	9.52/11.14
10 800	0.667/0.659	10.66/11.86	8.03/8.91	11.99/13.51
14  400	0.659/0.650	11.86/13.07	8.89/9.78	13.51/15.08
18 000	0.658/0.649	12.05/13.27	9.04/9.95	13.74/15.33
21 600	0.657/0.648	12.19/13.40	9.14/10.05	13.91/15.51



Рис. 2. Зависимости статической обменной емкости (СОЕ) от продолжительности ( $\tau$ ) собции (a), кинетические кривые сорбции ртути в разных координатах ( $\delta$ -e) на Lewatit MP 68 при температурах 298 (1) и 333 К (2), где  $F = \alpha_{\tau}/\alpha_{\infty}$  – относительная степень сорбции, равная отношению концентрации сорбтива в момент времени  $\tau$  ( $\alpha_{\tau}$ ) и при достижении равновесия ( $\alpha_{\infty}$ ).

ТАБЛИЦА 5

Значения коэффициентов и констант скорости диффузии ртути

Т, К	$D_{\rm r}$ , м $^2$ /с	$\gamma, \ c^{-1}$	$B, c^{-1}$	$k_{ m r}^{}$ , ммоль/(дм $^3 \cdot { m c}^{0.5}$ )
298	$3.39\boldsymbol{\cdot}10^{-13}$	$1.6\cdot10^{-4}$	$4.58\cdot10^{-5}$	$6.7\cdot10^{-2}$
333	$4.38\cdot10^{-13}$	$1.9\cdot 10^{-4}$	$5.92\cdot10^{-5}$	$8.3\cdot10^{-2}$

внутренняя диффузия является стадией, лимитирующей сорбцию в целом (см. рис. 2, г).

Значения коэффициента гелевой диффузии ионов металлов ( $D_r$ ,  $m^2/c$ ) и константы скорости внутренней диффузии (B,  $c^{-1}$ ) рассчитывали по формулам:

 $D_{\rm r} = (\pi F^2 r_0^2) / 36\tau$ 

 $B = (D_{\rm r} \pi^2) / r_0^2$ 

где  $r_0 \approx 2.7 \cdot 10^{-4}$  м — радиус зерна Lewatit MP 68.

Количество сорбированных ионов при внутридиффузионном процессе выражено уравнением  $F\alpha_{\infty} = k_{r} \tau^{0.5}$  и представлено в табл. 5, где  $k_{r}$  – коэффициент скорости внутренней диффузии, ммоль/(дм<sup>3</sup> · c<sup>0.5</sup>).

Согласно данным табл. 5, константы скорости внешней диффузии ( $\gamma = (1.6-1.9) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) примерно в 3 раза превосходят константы скорости внутренней диффузии ( $B = (4.58-5.92) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ). Наряду с константами  $\gamma$  и B, значения коэффициентов  $D_{\rm r}$  и  $k_{\rm r}$  незначительно увеличиваются (~25 %) с ростом температуры в диапазоне 298–333 К.

Для выявления вклада стадии химического взаимодействия в процесс сорбции ртути на Lewatit MP 68 использовали модели: псевдопервого порядка, псевдовторого порядка, модифицированного второго порядка и Еловича [30, 31]. Кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка в линейной форме представлены соответственно в виде обратно пропорциональных "ln( $\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}$ ) –  $\tau$ " (см. рис. 2,  $\partial$ ) и прямо пропорциональных "( $\tau/\alpha_{\tau}$ ) –  $\tau$ " зависимостей (см. рис. 2, *e*). Значения параметров моделей псевдопервого и псевдовторого порядка приведены в табл. 6.

Модели модифицированного второго порядка и Еловича не рассматривали, поскольку, исходя из коэффициента детерминации  $(R_i^2)$ , они с меньшей точностью описывают опытные данные, чем модели псевдопервого и псевдовторого порядка.

Показано, что кинетические уравнения моделей псевдопервого и псевдовторого порядка удовлетворительно описывают экспериментальные данные ( $R_i^2 > 0.98$ ), а разность между коэффициентами детерминации для зависимостей " $\ln(\alpha_{x} - \alpha_{r}) - \tau$ " и " $\tau/\alpha_{\tau} - \tau$ " невелика.

Уравнение модели псевдопервого порядка  $\ln(\alpha_{m} - \alpha_{r}) = \ln\alpha_{m} - k_{1}\tau$  идентично уравнению для пленочной диффузии ln(1 – F) = -үт. Толщина пленки и дисперсность частиц ионита определяют скорость диффузии сорбтива в пленке. В случае лимитирования процесса сорбции химической реакцией между функциональными группами ионита и сорбатом скорость извлечения сорбтива зависит от температуры и концентрации извлекаемого элемента. Поэтому, когда кинетика процесса сорбции описывается моделью псевдопервого порядка, преобладает взаимодействие "сорбент - сорбат". Химическая реакция обмена противоионов, лимитирующая процесс сорбции, учитывается в обоих моделях: как псевдопервого, так и псевдовторого порядка.

В случае активного взаимодействия ионов сорбата между собой реакция взаимодействия функциональной группы ионита и извлекаемого элемента описывается уравнением второго порядка [30]. Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов ртути с функциональными группами сорбента и между собой вносит вклад в общую скорость процесса.

Расчетным методом значения кажущейся энергии активации ( $\Delta E$ , см. табл. 6) можно определить по формуле

 $\Delta E = [R \ln(k_{i1}/k_{i2}) \cdot T_1 T_2]/(T_1 - T_2)$ 

Для расчета термодинамических характеристик адсорбции равновесного (equilibrium) состояния ( $\Delta G^{\text{eq}}$ ,  $\Delta H^{\text{eq}}$ ,  $\Delta S^{\text{eq}}$ ) использовали уравнения изотермы и изобары в интегральном виде:  $\Delta C^{\text{eq}} = - PT \ln K$ 

 $\Delta G^{\text{eq}} = -RT \ln K_{\text{равн}}$   $\Delta G^{\text{eq}} = \Delta H^{\text{eq}} - T\Delta S^{\text{eq}}$   $\ln K_{\text{равн}} = -\Delta H^{\text{eq}}/RT + \Delta S^{\text{eq}}/R$ где  $K_{\text{равн}} -$  константа равновесия.

#### ТАБЛИЦА 6

Параметры кинетических моделей сорбции ионов ртути

Т, К	$\alpha_{_{\infty}}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок			
		$k_1^{},\mathrm{c}^{-1}$	$R_1^2$	$\Delta E$ , кДж/моль	$k_{\rm 2}^{},~{\rm c}^{-1}$	$R_2^2$	$\Delta E$ , кДж/моль
298	9.14	$2.30\cdot10^{-4}$	0.996	0.7	$1.43\cdot10^{-1}$	0.986	11.8
333	10.05	$2.09\cdot10^{-4}$	0.996	0.7	$2.36\cdot10^{-1}$	0.995	11.8

 $\begin{array}{l} {\rm COE}_0/{\rm COE}_\infty = (1+K_{_{{\rm paBH}}})/K_{_{{\rm paBH}}} \\ K_{_{{\rm paBH}}} = {\rm COE}_0/({\rm COE}_\infty - {\rm COE}_0) \\ {\rm где} \ {\rm COE}_0 \ {\rm u} \ {\rm COE}_\infty \ (\Pi{\rm COE}) - {\rm of Mehhaa} \ {\rm emkoctb} \\ {\rm adcopfehta} \ {\rm прu} \ {\rm формировании} \ {\rm монослоя} \ {\rm adcop} \\ {\rm fata} \ {\rm u} \ {\rm nonhaa} \ {\rm of Mehhaa} \ {\rm emkoctb} \ {\rm cootbet} \\ {\rm tot} \ {\rm cootbet} \\ {\rm tot} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \ {\rm cootbet} \\ {\rm cootbet} \ {\rm c$ 

В интервале температур 298-333 К при сорбции ртути на смоле Lewatit MP 68 получены следующие значения термодинамических функций:  $-\Delta G^{\text{eq}} = 2.35 - 2.99 \text{ кДж/моль}; \Delta H^{\text{eq}} = 3.1 \text{ кДж/моль};$  $\Delta S^{\text{eq}} = 18 \ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$  Энергетические составляющие адсорбции равновесного состояния имеют положительные значения ( $\Delta H^{\rm eq} > 0$ ), что характерно для эндотермического процесса; небольшие по величине значения ( $\Delta H^{\rm eq} < 10 \ \kappa \Pi \%$ /моль) косвенно указывают на преобладание диффузионного механизма физической адсорбции ионов ртути. Изменение энтропии при адсорбции в равновесном состоянии имеет положительные значения ( $\Delta S^{\rm eq} > 0$ ) вследствие разупорядочения диполей воды при взаимодействии ионов ртути с функциональными группами смолы Lewatit MP 68.

При проведении экспериментов по сорбции ртути в динамических условиях через навеску 1–10 г Lewatit MP 68 пропускали исходный раствор 0.046–0.99 г/дм<sup>3</sup> Hg с объемной скоростью v = 2-5 ч<sup>-1</sup>. В итоге установлено, что динамическая обменная емкость смолы по ртути ДОЕ<sub>Hg</sub> = 260–270 г/дм<sup>3</sup>; удельный объем раствора относительно объема смолы для насыщения ее в динамическом режиме  $V_{p-pa}/V_{cop6} = 3500-3800$ ; содержание элементов в насыщенной смоле, %: Hg ~26.0, Se <1.0.

При внедрении сорбционной технологии очистки технологических растворов от ртути в химикометаллургическом цехе вместо ранее использовавшейся цементации ртути на Al-порошке получен годовой экономический эффект ~3.5 млн руб.

# выводы

1. На основе экспериментальных данных построена изотерма сорбции анионных комплексов ртути на смоле Lewatit MP 68, на которой можно выделить области I–III применимости моделей: I – Генри ( $Q_{cop6} = K_{ads}C_{pabh}$ ); II – Ленгмюра ( $C_{pabh}/Q_{cop6} = C_{pabh}/Q_s + 1/K_{ads}Q_s$ ); III – Дубинина–Радушкевича ( $Q_{cop6} = Q_s \exp[-(K_{ads}/\beta^2)$ ( $RT \ln(1 + 1/C_{pabh}))^2$ ]), где  $Q_{cop6}$  – количество сорбированного вещества в единице массы/объема ионита (СОЕ);  $Q_s$  – предельное количество сорбированного вещества в единице массы/объ-



Рис. 3. Зависимость свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от температуры при сорбции ртути на смоле Lewatit MP 68.

ема ионита (ПСОЕ) или константа Ленгмюра;  $K_{\rm ads}$  – константа адсорбции;  $C_{\rm равн}$  – равновесная концентрация сорбтива;  $\beta$  – извлечение сорбтива;  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\rm равн})$  – потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля сорбтива из объема равновесного раствора к поверхности сорбента;  $R = 8.314 \cdot 10^{-3}$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль · К); T – абсолютная температура, К.

2. При небольшой степени заполнения смолы сорбатом ( $C_{\text{равн}} \leq 0.4$  ммоль/дм<sup>3</sup>) константа распределения  $K_{\text{расп}}$  снижается с 58.8 до 31.6, по мере увеличения сорбируемости и формирования структур сорбатов ( $C_{\text{равн}} = 0.448 - 0.691$  ммоль/дм<sup>3</sup>) значения  $K_{\text{расп}}$  возрастают с 31.3 до 81.5.

3. Степень извлечения ртути из раствора ( $\beta$ , %) обратно пропорциональна остаточной равновесной концентрации металла и соответствует линейному уравнению:  $\beta = -133.5C_{\text{равн}} + 99.81$ .

4. При увеличении продолжительности взаимодействия ( $\tau = 1800 \rightarrow 21\ 600\ c$ ) и варировании температуры раствора ( $T = 298/333\ K$ ) возрастают степень извлечения ( $\beta = 2.73 \rightarrow 12.19/3.33 \rightarrow$  $\rightarrow 13.4\ \%$ ) и коэффициент распределения ( $K_{\rm pacn} = 2.82 \rightarrow 13.91/3.46 \rightarrow 15.51$ ).

5. На начальном этапе процесса сорбции ртути наличие прямо пропорциональной зависимости в координатах " $F - \tau^{0.5}$ " свидетельствует о том, что скорость процесса определяется стадией внутренней диффузии.

6. При некоторой степени заполнения смолы и возрастании *F* кривые сорбции утрачивают линейность (появляются изломы) вследствие увеличения доли массопереноса в структуре ионита в ходе сорбционного процесса. Одновременное наличие стадий внешней (пленочной) и внутренней (гелевой) диффузии свидетельствует о смешанно-диффузионном режиме сорбции.

7. Энергетические составляющие адсорбции равновесного состояния имеют положительные значения ( $\Delta H^{\rm eq} > 0$ ), что характерно для эндотермического процесса; небольшие по величине значения ( $\Delta H^{\rm eq} < 10$  кДж/моль) косвенно указывают на преобладание диффузионного механизма физической адсорбции ионов ртути.

8. Изменение энтропии при адсорбции в равновесном состоянии имеет положительные значения ( $\Delta S^{\rm eq} > 0$ ) вследствие разупорядочения диполей воды при взаимодействии ионов ртути с функциональными группами смолы Lewatit MP 68.

9. При проведении экспериментов по сорбции ртути в динамических условиях через навеску 1–10 г Lewatit MP 68 пропускали исходный раствор 0.046–0.99 г/дм<sup>3</sup> Hg с объемной скоростью v = 2-5 ч<sup>-1</sup>. В итоге установлено, что динамическая обменная емкость смолы по ртути ДОЕ<sub>Hg</sub> = 260–270 г/дм<sup>3</sup>; удельный объем раствора относительно объема смолы для насыщения ее в динамическом режиме  $V_{p-pa}/V_{cop6} = 3500-3800$ ; содержание элементов в насыщенной смолле, %: Hg ~26.0; Se <1.0.

10. При внедрении сорбционной технологии очистки технологических растворов от ртути в химико-металлургическом цехе вместо ранее использовавшейся цементации ртути на Alпорошке получен годовой экономический эффект ~3.5 млн руб.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yang S., Li Z., Yan K., Zhang X., Xu Z., Liu W., Liu Z., Liu H. Removing and recycling mercury from scrubbing solution produced in wet nonferrous metal smelting flue gas purification process // J. Environ. Sci. 2021. Vol. 103. P. 59–68.
- 2 Fabre E., Rocha A., Cardoso S. P., Brandão P., Vale C., Lopes C. B., Pereira E., Silva C. M. Purification of mercurycontaminated water using new AM-11 and AM-14 microporous silicates // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 239. Art. 116438.
- 3 Ponomarev A. V., Bludenko A. V., Makarov I. E., Pikaev A. K., Kim D. K., Kim Y., Han B. Combined electron-beam and adsorption purification of water from mercury and chromium using materials of vegetable origin as sorbents // Radiat. Phys. Chem. 1997. Vol. 49, No. 4. P. 473-476.
- 4 Zhang B., Petcher S., Gao H., Yan P., Cai D., Fleming G., Parker D. J., Chong S. Y., Hasell T. Magnetic sulfur-doped carbons for mercury adsorption // J. Colloid Interface Sci. 2021. Vol. 603. P. 728-737.

- 5 Pang X., Liu W., Xu H., Hong Q., Cui P., Huang W., Qu Z., Yan N. Selective uptake of gaseous sulfur trioxide and mercury in ZnO-CuS composite at elevated temperatures from  $SO_2$ -rich flue gas // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 427. Art. 132035.
- 6 Xin F., Xiao R., Zhao Y., Zhang J. Surface sulfidation modification of magnetospheres from fly ash for elemental mercury removal from coal combustion flue gas // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 436. Art. 135212.
- 7 Teng H., Altaf A. R. Elemental mercury  $(Hg^0)$  emission, hazards, and control: A brief review // J. Hazard. Mater. Adv. 2022. Vol. 5. Art. 100049.
- 8 Ji Z., Huang B., Gan M., Fan X., Wang Y., Chen X., Sun Z., Huang X., Zhang D., Fan Y. Recent progress on the clean and sustainable technologies for removing mercury from typical industrial flue gases: A review // Process Safety and Environmental Protection. 2021. Vol. 150. P. 578–593.
- 9 Jia T., Luo F., Wu J., Chu F., Xiao Y., Liu Q., Pan W., Li F. Nanosized Zn-In spinel-type sulfides loaded on facet-oriented  $\text{CeO}_2$  nanorods heterostructures as Z-scheme photocatalysts for efficient elemental mercury removal // Sci. Total Environ. 2022. Vol. 813. Art. 151865.
- 10 Meng F., Umair M. M., Iqbal K., Jin X., Zhang S., Tang B. Rapid fabrication of noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self-healing properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11, No. 13. P. 13022-13028.
- 11 Anacleto A. L., Carvalho J. R. Mercury cementation from chloride solutions using iron, zinc and aluminium // Miner. Eng. 1996. Vol. 9, No. 4. P. 385-397.
- 12 Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 231 с.
- 13 Shen F., He S., Li J., Liu C., Xiang K., Liu H. Formation of sulfur oxide groups by  $SO_2$  and their roles in mercury adsorption on carbon-based materials // J Environ. Sci. (China). 2022. Vol. 119. P. 44–49.
- 14 Wadi V. S., Mittal H., Fosso-Kankeu E., Jena K. K., Alhassan S. M. Mercury removal by porous sulfur copolymers: Adsorption isotherm and kinetics studies // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. Vol. 606. Art. 125333.
- 15 Lennie A. R., Charnock J. M., Pattrick R. A. D. Structure of mercury(II)-sulfur complexes by EXAFS spectroscopic measurements // Chem. Geol. 2003. Vol. 199, No. 3-4. P. 199-207.
- 16 Bell A. M. T., Charnock J. M., Helz G. R., Lennie A. R., Livens F. R., Mosselmans J. F. W., Pattrick R. A. D., Vaughan D. J. Evidence for dissolved polymeric mercury(II)-sulfur complexes // Chem. Geol. 2007. Vol. 243, No. 1–2. P. 122–127.
- 17 Al-Jibori S. A., Al-Doori L. A., Al-Janabi A. S. M., Alheety M. A., Wagner C., Karadag A. Mercury(II) mixed ligand complexes of phosphines or amines with 2-cyanoamino thiophenolate ligands formed *via* monodeprotonation and carbon–sulfur bond cleavage of 2-aminobenzothiazole. X-ray crystal structures of  $[Hg(SC_6H_4NCN)(PPh_3)]_2$  and  $[Hg(SC_6H_4NCN)(Ph_2PCH_2PPh_2)]_2 // Polyhedron. 2021. Vol. 206. Art. 115349.$
- 18 Шунин В. А., Соколова И. С., Лебедь А. Б. Сорбционная очистка продуктивных селеновых растворов от примесей тяжелых металлов // Тез. докл. Междунар. совещ. "Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011)", Верхняя Пышма, 19–24 сентября 2011 г. С. 428–429.
- 19 Habashi F. Metallurgical plants: How mercury pollution is abated // Environ. Sci. Technol. 1978. Vol. 12, No. 13. P. 1372-1376.

- 20 Hylander I. D., Herbert R. B. Global emission and production of mercury during the pyrometallurgical extraction of nonferrous sulfide ores // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42, No. 16. P. 5971-5977.
- 21 Yu M.-H., Yang H.-H., Gu Y.-C., Wang B.-H., Liu F.-C., Lin I. J. B., Lee G.-H. Formation of anionic NHC complexes through the reaction of benzimidazoles with mercury chloride. Subsequent protonation and transmetallation reactions // J. Organomet. Chem. 2019. Vol. 887. P. 12–17.
- 22 Tugashov K. I., Gribanyov D. A., Dolgushin F. M., Smol'yakov A. F., Peregudov A. S., Klemenkova Z. S., Matvienko O. V., Tikhonova I. A., Shur V. B. Coordination chemistry of anticrowns. Isolation of the chloride complex of the four-mercury anticrown {[ $(o,o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_4$ ]Cl}<sup>-</sup> from the reaction of o,o'-dilithiooctafluorobiphenyl with HgCl<sub>2</sub> and its transformations to the free anticrown and the complexes with o-xylene, acetonitrile, and acetone // Organometallics. 2017. Vol. 36, No. 13. P. 2437–2445.
- 23 Al-Amri A.-H. D., Fettouhi M., Wazeer M. I. M., Isab A. A. Synthesis, X-ray structure and <sup>199</sup>Hg, <sup>77</sup>Se CP MAS NMR studies on the first tris(imidazolidine-2-selone) mercury complex: {chloro-tris[*N*-methyl-2(3H)-imidazolidine-2-selone]mercury(II)}chloride // Inorg. Chem. Commun. 2005. Vol. 8, No. 12. P. 1109-1112.
- 24 Hadjikakou S. K., Kubicki M. Synthesis, characterisation and study of mercury(II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal struc-

tures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione)-(bis-triphenylphosphine) chloro mercury(II)] and [( $\mu_2$ -dichloro){(bis-pyrimidine-2-thionato)mercury(II)}{(bis-triphenylphosphine)mercury(II)}] at 100 K // Polyhedron. 2000. Vol. 19, No. 20–21. P. 2231–2236.

- 25 Pazderski L., Szlyk E., Wojtczak A., Kozerski L., Sitkowski J., Kamieński B. The crystal and molecular structures of *catena*[bis(μ<sub>2</sub>-chloro)-(μ<sub>2</sub>-pyridazine-*N*,*N*')]cadmium(II) and *catena*[bis(μ<sub>2</sub>-chloro)-(μ<sub>2</sub>-pyridazine-*N*,*N*')]mercury(II) and the solid-phase <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR studies of Zn(II), Cd(II), Hg(II) chloride complexes with pyridazine // J. Mol. Struct. 2004. Vol. 697, No. 1–3. P. 143–149.
- 26 Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 452 с.
- 27 Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1978. 344 с.
- 28 Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
- 29 Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- 30 Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29, No. 2. P. 189–232.
- 31 Cheung W. H., Ng J. C. Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. Vol. 78, No. 5. P. 562–571.