

Стабилизация ртути из ртутьсодержащих отходов с помощью серы и пирита

© 2020. А. С. Макарова, д. т. н., профессор,
А. Н. Федосеев, магистр,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

Элементарная ртуть (Hg^0) – это металл с рядом нетипичных свойств, благодаря чему он и его соединения используются во множестве антропогенных процессов. Однако эти же свойства также привели к серьёзному локальному подповерхностному загрязнению во многих местах, где они использовались. К 2020 г., в соответствии с положениями Минаматской конвенции по ртути, страны, ратифицировавшие Конвенцию, должны постепенно отказаться от ртутьсодержащих приборов: батарей, переключателей, реле, ртутных ламп, барометров, гигрометров, манометров, термометров и сфигмоманометров. Для минимизации негативного воздействия на окружающую среду, применяются технологии по переводу ртути из ртутьсодержащих отходов в наиболее стабильную её форму – сульфид.

Целью данной статьи является разработка общего подхода к бессточному методу перевода ртути в сульфид ртути в твёрдых отходах, осуществляемого в нормальных условиях. Предлагается использовать твёрдофазную реакцию ртути с серой/пиритом, проводимую в шаровых мельницах. Установлено, что наибольший процент стабилизации ртути достигается при продолжительности взаимодействия ртутьсодержащих отходов с серой от 1,5 до 2 ч. Количество добавляемых реагентов (сера/пирит) должны быть в 3 раза больше, чем количество Hg^0 , содержащейся в ртутьсодержащих отходах. Кроме того, было обнаружено, что от 30 до 60% оксида ртути может быть преобразовано в сульфид ртути при избытке серы/пирита (ртуть : сера/пирит = 1 : 3) и времени измельчения 1,5–2 ч.

Ключевые слова: ртуть, ртутьсодержащие отходы, пирит, сера, стабилизация, шаровая мельница.

Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite

© 2020. A. S. Makarova ORCID: 0000-0001-8097-4515^{*}
A. N. Fedoseev ORCID: 0000-0003-1136-3926,
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

Elemental mercury (Hg^0) is a metal with a number of atypical properties that have led to its use in a variety of anthropogenic processes. However, the same properties also have led to severe localized subsurface contamination in many of the locations where the mercury was used. By 2020, according to the provisions of the Minamata Convention on Mercury, countries that have ratified the Convention must phase out mercury-containing: batteries, switches and relays, mercury lamps, barometers, hygrometers, manometers, thermometers, and sphygmomanometers. To minimize the negative impact on the environment, technologies are used to convert mercury from mercury-containing waste into its most stable form, namely sulfide.

The aim of this article is to develop a general approach to a wasteless method of converting mercury to mercury sulfide in solid waste, carried out under normal conditions. It is proposed to use the solid-phase reaction of mercury with sulfur/pyrite, carried out in ball mills. It was found that the highest percentage of mercury stabilization is achieved when the duration of interaction of mercury-containing waste with sulfur is 1.5 to 2 hours. The amount of added reagents (sulfur/pyrite) should be 3 times more than the amount of Hg^0 contained in mercury-containing waste. In addition, it has been found that 30 to 60% of mercury oxide can be converted to mercury sulfide with excess sulfur/pyrite (mercury : sulfur/pyrite = 1 : 3) and grinding time 1.5–2 hours.

Keywords: mercury, mercury-containing waste, pyrite, sulfur, stabilization, ball mill.

Ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей [1], обнаруживаемых в окружающей среде, в результате биохимических реакций она может превращаться в высокотоксичную метилртуть [2]. Hg(II) может вызывать боли в груди, одышку, кашель, кровохарканье и иногда интерстициальный пневмонит, завершающиеся летальным исходом [3–5]. Ртутьсодержащие отходы вывозятся на свалки и представляют большую угрозу для экосистемы.

Чтобы оценить степень исследований в области иммобилизации ртути в ртутьсодержащих отходах, был составлен список ключевых тем, для каждой темы были выбраны ключевые слова (табл. 1).

Методы стабилизации/отверждения стали наиболее распространёнными методами захоронения ртутьсодержащих отходов из-за низкой стоимости и высокой эффективности [6, 7]. Многие технологии по стабилизации ртути из ртутьсодержащих отходов требуют

Таблица 1 / Table 1

Ключевые темы и ключевые слова для поиска статей и патентов
Key topics and keywords for searching articles and patents

Ключевые темы Key topics	Ключевые слова Keywords	Статьи Articles	Патенты Patents
Демеркуризация Demercurization	Нейтрализация ртутьсодержащих отходов; иммобилизация ртути в отходах; нейтрализация ртути в почвах; демеркуризация ртутьсодержащих отходов; нейтрализация ионов ртути; переработка ртутьсодержащих элементов; дезинфекция сульфидом ртути Neutralization of mercury-containing waste; immobilization of mercury in waste; neutralization of mercury in soils; demercurization of mercury-containing waste; neutralization of mercury ions; processing of mercury-containing elements; mercury sulfide disinfection	308	119
Эффективность мокрого и сухого измельчения ртути с серой в мельницах Efficiency of wet and dry grinding of mercury with sulfur in mills	Совместное измельчение ртути в смеси с мелющей средой; улучшенная смачиваемость ртути; измельчение ртутьсодержащих отходов Mercury joint grinding in a mixture with a grinding medium; improved wettability of mercury; shredding mercury-containing waste	35	4
Взаимодействие ртути с серосодержащими соединениями The interaction of mercury with sulfur-containing compounds	Взаимодействие элементарной серы с ртутью; сульфид ртути и железа (II) Interaction of elemental sulfur with mercury; mercury and iron(II) sulfide	58	15
Окисление металлической ртути Oxidation of metallic mercury	Окисление металлической ртути; хлориды ртути и железа (III) Oxidation of metallic mercury; mercury and iron(III) chlorides	42	24
Ртуть в отходах Mercury in waste	Отходы, содержащие ртуть; осаждение ртути; ртутное захоронение; утилизация продуктов, содержащих ртуть; жидкие ртутные отходы Mercury-containing waste; mercury precipitation; mercury burial; disposal of products containing mercury; liquid mercury waste	196	52
Аналитическое определение содержания ртути в отходах Analytical determination of mercury in waste	Измерение ртути; анализаторы ртути; ртуть в растворе сульфата; титрование ртути; накопление нитрата ртути Mercury measurement; mercury analyzers; mercury in sulphate solution; mercury titration; mercury nitrate accumulation	158	79
Органическая ртуть в отходах Organic mercury in waste	Метилртуть; этилртуть; диметилртуть; ртуть в гидробионтах Methylmercury; ethylmercury; dimethylmercury; mercury in hydrobiontas	135	50
Итого / Total		932	343

процесса нагрева, например, метод парофазного синтеза [8]. Поскольку элементарная ртуть обладает высокой летучестью, то вызывают озабоченность возможные выбросы ртути. Методы обезвреживания ртутьсодержащих отходов с переводом металлической ртути и её соединений (включая органическую ртуть) в наиболее безопасные для человека и окружающей среды формы при гарантированном отсутствии выбросов ртути в атмосферу и сбросов сточных вод, включая аварийные ситуации, в настоящее время отсутствуют и/или недостаточно проработаны. Поэтому необходимо разработать технологию иммобилизации, учитывая принципы «зелёной» химии, в результате которой не будет происходить испарения металла.

В данном исследовании рассмотрена система «ртуть-стекло-пирит» (FeS_2 – самый распространённый сульфид металла на поверхности земли), а также система «ртуть-стекло-сера». Целью данной работы являлось определение наиболее оптимальных параметров взаимодействия ртути с пиритом/серой при нормальных условиях и без образования сточных вод, в результате которых достигается наибольший процент стабилизации из ртутьсодержащих отходов.

Материалы и методы исследования

Для эксперимента использовали серу и мелкодисперсный пирит, который предварительно промывали 0,01М HCl для удаления продуктов окисления.

Исследование взаимодействия ртути с серой/пиритом проводили путём растирания

вручную с помощью фарфоровой ступки и пестика, а также с помощью шаровой мельницы. Данное механическое воздействие необходимо для разрушения образующейся сульфидной плёнки.

Минусами растирания вручную является человеческий фактор, при котором смесь растирается с разной скоростью и давлением. Чтобы исключить человеческий фактор, предлагается использовать шаровую мельницу в качестве установки для проведения механохимических реакций, предназначенную для помола твёрдых материалов. В ней происходит процесс измельчения, в результате чего получается максимальная поверхность твёрдого вещества при минимальных затратах энергии. В барабан мельницы добавляются имитационные ртутьсодержащие отходы (ртуть и мелкодисперсное стекло), пирит/сера и металлические шары. При определённой скорости вращения, твёрдые шары увлекаются вращающимся барабаном, поднимаются до некоторой высоты, а затем падают, выполняя работу по перемешиванию смеси ударным методом [9].

Для того, чтобы процесс перевода ртути в сульфид ртути был бессточным и энергоэффективным (бестермическим), было исследовано наиболее оптимальное время реакции, соотношение в реакционной смеси ртути и серы/пирита.

Результаты и обсуждение

График зависимости стабилизации ртути от соотношения ртуть-пирит представлен на рисунке 1. Сделано предположение о том,

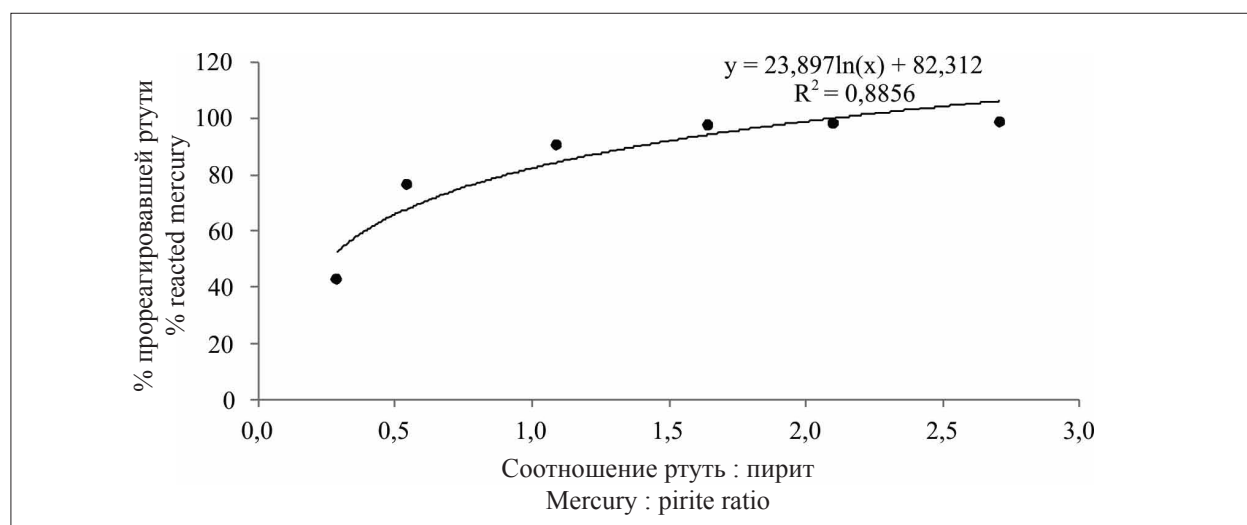


Рис. 1. График зависимости стабилизации ртути от соотношения ртути : пирит
Fig. 1. Plot of mercury stabilization versus mercury : pyrite ratio

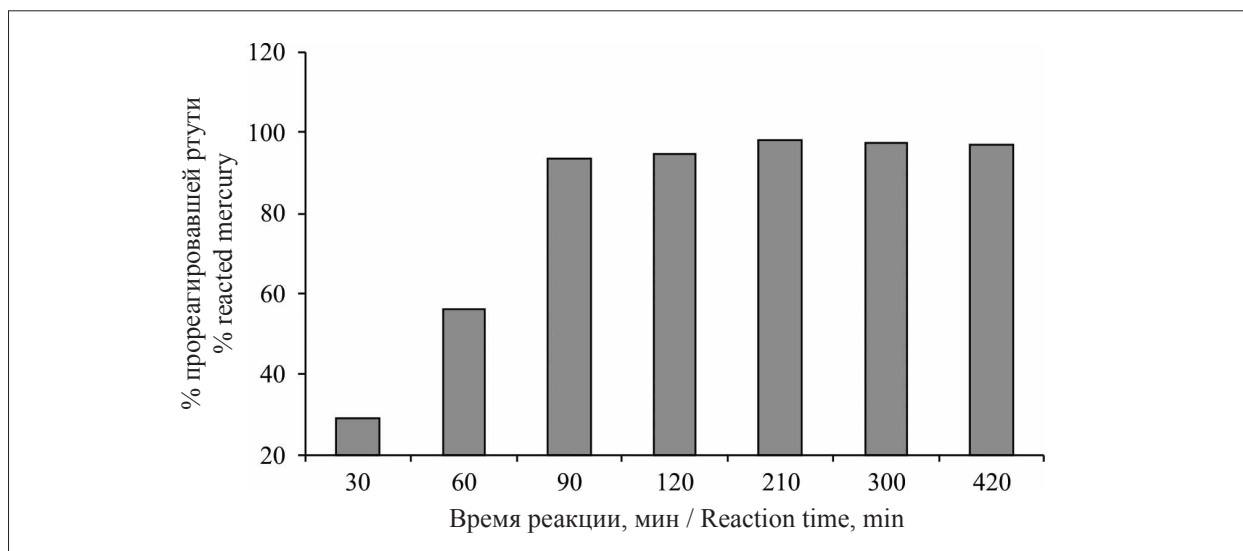


Рис. 2. График зависимости стабилизации ртути с серой от времени
 Fig. 2. Graph of dependence of stabilization of mercury with sulfur on time

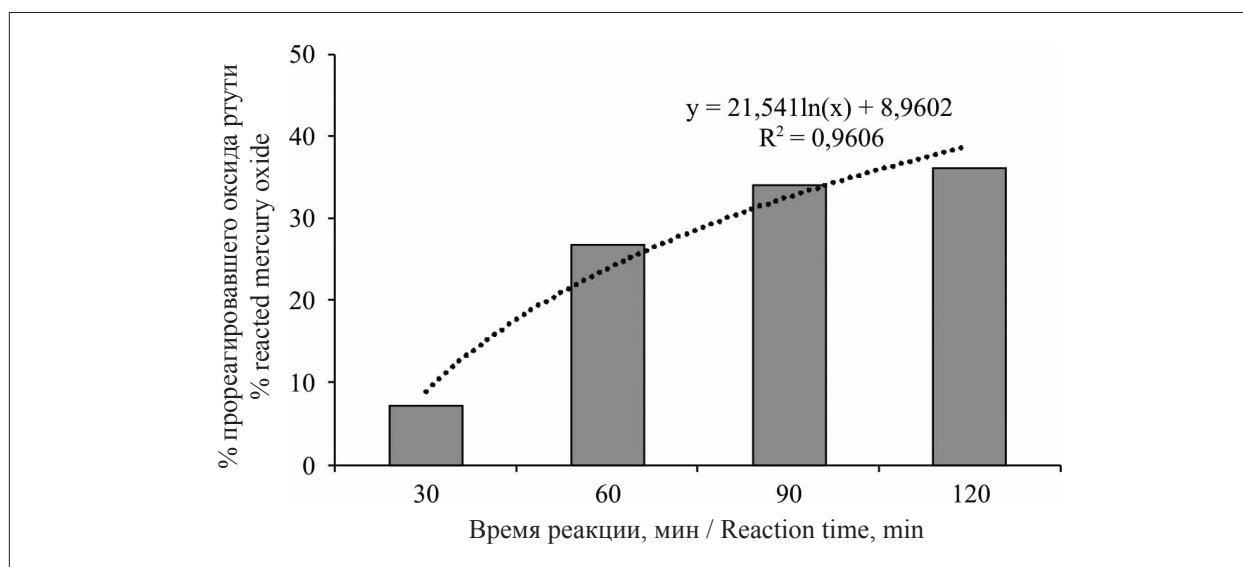


Рис. 3. График зависимости стабилизации оксида ртути с серой от времени (соотношение HgO : S₈ = 1 : 3)
 Fig. 3. Graph of the dependence of the stabilization of mercury oxide with sulfur on time (ratio HgO : S₈ = 1 : 3)

что система «Hg⁰–FeS₂–стекло» на начальном этапе гомогенизируется, а в дальнейшем реакция ускоряется за счёт того, что пирит распределяется между частицами стекла и площадь поверхности, на которой протекает реакция образования HgS, увеличивается. Это подтверждается изменением цвета и консистенции порошка, который меняется с серого на чёрный в течение 1 ч. В дальнейшем визуальных изменений реакционной массы практически не наблюдалось, что хорошо согласуется с полученными микрофотографиями реакции ртути с серой [10].

Результаты исследования влияния времени взаимодействия Hg⁰ с S₈ показали зависимость процента стабилизации ртути от времени выдержки системы в шаровой мельнице, также было определено, что проводить механохимическую реакцию в шаровой мельнице более 120 мин нецелесообразно, так как это не приводит к значительному увеличению доли стабилизированной ртути (рис. 2).

В результате экспериментов было обнаружено, что HgO взаимодействует с S₈ при нормальных условиях в шаровой мельнице, также как и Hg⁰, однако процент стабили-

зации меньше в 2–3 раза. Зависимость стабилизации HgO от времени реакции также имеет логарифмический характер, и наиболее интенсивная реакция происходит в первые 1,5–2 ч (рис. 3).

Заключение

Для стабилизации ртути из ртутьсодержащих отходов, при отсутствии сточных вод и в нормальных условиях, необходимо соблюдать следующее:

1. Количество серы/пирита должно быть в 3 раза больше, чем количество Hg⁰, содержащегося в ртутьсодержащих отходах.

2. Оптимальное время проведения механохимической реакции составляет 90–120 мин.

Дополнительно в ходе работы изучена возможность иммобилизации HgO в системе, которое может образоваться при длительном измельчении Hg⁰ с S₈ в присутствии кислорода. Было обнаружено, что некоторое количество HgO также подлежит стабилизации при взаимодействии с серой с образованием HgS. Было обнаружено, что от 30 до 60% HgO может быть преобразовано в HgS при избытке S₈ (Hg : S₈ = 1 : 3) и времени измельчения 1,5–2 ч.

В дальнейшем планируется определить оптимальные параметры окислителей (тип, расход, время реакции), оценить эффективность использования других серосодержащих реагентов, определить целесообразность и оптимальные параметры сушки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24212).

References

1. Titova V.A., Timonov A.S., Panteleeva O.G., Ashikhmina T.Ya., Kantor G.Ya., Novoydarskiy Yu.V. Assessment of the impact of industrial waste generated in the process of liquidation of the consequences of the activity of industrial waste on the environment // Actual problems

of regional ecology and biodiagnostics of living systems: Materialy XIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Kirov: Vesi, 2015. P. 36–40 (in Russian).

2. Peng Y., Deng A., Gong X., Li X., Zhang Y. Coupling process study of lipid production and mercury bioremediation by biomimetic mineralized microalgae // Bioresour. Technol. 2017. V. 243. P. 628–633. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.165

3. Beckers F., Rinklebe J. Cycling of mercury in the environment: sources, fate, and human health implications: a review // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 47. No. 9. P. 693–794. doi: 10.1080/10643389.2017.1326277

4. Yin R., Zhang W., Sun G., Feng Z., Hurley J.P., Yang L., Shang L., Feng X. Mercury risk in poultry in the Wanshan mercury mine, China // Environ. Pollut. 2017. V. 230. P. 810–816. doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.027

5. O'Connor D., Hou D., Ok Y.S., Mulder J., Duan L., Wu Q., Wang S., Tack F.M.G., Rinklebe J. Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: a critical review // Environ. Int. 2019. V. 126. P. 747–761. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.019

6. Chandra D., Das S.K., Bhaumik A. A fluorophore grafted 2D-hexagonal mesoporous organosilica: excellent ion-exchanger for the removal of heavy metal ions from wastewater // Microporous Mesoporous Mater. 2010. V. 128. No. 1–3. P. 34–40. doi: 10.1016/j.micromeso.2009.07.024

7. Cho J.H., Eom Y., Lee T.G. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes // J. Hazard. Mater. 2014. V. 278. P. 474–482. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.026

8. Boyle J.M., Lawrence B.J., Schreffler S.A. Method and apparatus for generating mercury(II) sulfide from elemental mercury // Patent US 20140377163 A1. Application: US14/314,982. Date of publication: 25.12.2014.

9. Ball mill: working principle, application, advantages [Internet resource] <http://www.tehkit.ru/news/553/> (Accessed: 12.10.2020) (in Russian).

10. Makarova A., Fedoseev A., Liubov Y. Research on green technologies for immobilizing mercury in waste to minimize chemical footprint // Pure and Applied Chemistry. 2019. V. 92. No. 4. P. 557–565. doi: 10.1515/pac-2019-0813