

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

А.С. Макарова, А.Н. Федосеев, Е.Г. Винокуров

Анна Сергеевна Макарова, Андрей Николаевич Федосеев *

Кафедра ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: annmakarova@mail.ru, andrew7080@yandex.ru *

Евгений Геннадьевич Винокуров

Кафедра аналитической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: vin@muctr.ru

В работе предложен способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов, соответствующий принципам зелёной химии (проведение реакций при нормальном давлении и температуре, отсутствие образования сточных вод), основанный на количественном связывании металлической ртути и ее соединений в стабильный в окружающей среде водонерастворимый и нерастворимый в разбавленных кислотах сульфид ртути (II). Исследованы твердофазные реакции в системе ртуть-стекло-сера (сульфид железа, пирит) для обеспечения максимально полного перевода металлической ртути, содержащейся в отходах, в сульфид ртути (II). В качестве реактора для проведения подобных реакции было предложено использовать шаровые и/или вибрационные мельницы, которые способствуют диспергированию ртути. На основании серии проведенных экспериментов механохимической иммобилизации ртути из имитационных ртутьсодержащих отходов подробно описаны оптимальные условия протекания реакций. Оставшаяся часть ртути, до безопасных концентраций в предложенном подходе, должна быть иммобилизована путем добавления окислителей (например, перманганат калия, пероксид водорода). Обеспечение слива и перекачивания реакционных масс и продуктов реакции достигается добавлением в реакторы 10-15% бентонита (марки ГНБ-30) и воды в экспериментально установленном соотношении твердое:жидкость = 1:4. Также исследован уровень миграции сульфида ртути из получаемого в результате продукта в водные объекты, а также последующее потенциальное влияние ртути на растения. Полученные результаты говорят о возможности использования предлагаемого метода химической демеркуризации, в результате которой образуется сульфид ртути. Полученные обезвреженные отходы могут считаться неопасными и подлежат захоронению на полигонах (в соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов).

Ключевые слова: дезактивация ртути, зеленая химия, иммобилизация ртути, сточные воды, сульфид ртути

STUDY OF MECHANOCHEMICAL REACTIONS OF IMMOBILIZATION OF MERCURY FROM SOLID WASTE

A.S. Makarova, A.N. Fedoseev, E.G. Vinokurov

Anna S. Makarova, Andrey N. Fedoseev *

UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: annmakarova@mail.ru, andrew7080@yandex.ru *

Evgeny G. Vinokurov

Department of Analytical Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: vin@muctr.ru

The paper proposes a method for the neutralization of mercury-containing waste, corresponding to the principles of green chemistry (carrying out reactions at normal pressure and temperature, the absence of wastewater formation), based on the quantitative binding of metallic mercury and its compounds into water-insoluble and insoluble in dilute acids, mercury sulfide (II). Solid-phase reactions in the system mercury-glass-sulfur (iron sulfide, pyrite) were studied to ensure the maximum complete conversion of metallic mercury contained in the waste into mercury (II) sulfide. As a reactor for carrying out such reactions, it has been proposed to use ball and / or vibrating mills, which help to disperse the mercury. On the basis of a series of experiments on the mechanochemical immobilization of mercury from imitation mercury-containing wastes, the most optimal conditions for the reaction are described in detail. The rest of the mercury, up to safe concentrations in the proposed approach, must be immobilized by adding oxidizing agents (for example, potassium permanganate, hydrogen peroxide). Provision of draining and pumping of reaction masses and reaction products is achieved by adding 10-15% bentonite (GNB-30 grade) and water to the reactors in the experimentally established solid: liquid ratio = 1:4. The level of migration of mercury sulfide from the resulting product into water bodies was also investigated, as well as the subsequent potential impact of mercury on plants. The results obtained indicate the possibility of using the proposed method of chemical demercurization, as a result of which mercury sulfide is formed. The resulting neutralized waste can be considered non-hazardous and subject to disposal at landfills (in accordance with the Federal Classification Catalog of Wastes).

Key words: mercury decontamination, green chemistry, mercury immobilization, waste water, mercury sulfide

Для цитирования:

Макарова А.С., Федосеев А.Н., Винокуров Е.Г. Исследование механохимических реакций иммобилизации ртути из твердых отходов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 123–130

For citation:

Makarova A.S., Fedoseev A.N., Vinokurov E.G. Study of mechanochemical reactions of immobilization of mercury from solid waste. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 123–130

ВВЕДЕНИЕ

В результате промышленных выбросов соединений ртути (в период с 1932 по 1968 гг.) в воды залива Минамата (Япония) у местных жителей, употребляющих в пищу рыбу, развились неврологические расстройства, позже получившие название болезни Минамата. Однако понадобилось несколько десятилетий для сбора научных доказательств о негативном влиянии ртути, которые в дальнейшем послужили основанием для разработки Минаматской конвенции – глобального документа, направленного на защиту здоровья людей и окружающей среды от негативного воздействия ртути. Принятая в октябре 2013 года конвенция в настоящий момент (ноябрь 2020 г.) подписана 128 странами и ратифицирована 113 [1]. Российская Федерация также подписала Конвенцию в 2014 г. и в настоящее время ведется обсуждение о возможности ее ратификации.

Согласно Минаматской Конвенции, странами-участниками должны быть предприняты такие действия как: поэтапное исключение из оборота ряда ртутьсодержащих продуктов; введение ограни-

чений для торговли ртутью и поставок ртути; установление основ для сокращения или устранения выбросов и выделения ртути в промышленных процессах и в добыче полезных ископаемых.

Проведенные исследования [2, 15] показали, что одним из самых значимых источников поступления ртути в окружающую среду, претерпевших незначительные изменения с 2005 года, являются продукты, содержащие ртуть (батареи, лампы, контрольно-измерительные приборы, включая медицинские термометры, электрическое и электронное оборудование). Процент ртути, содержащейся в отходах и поступающей при их переработке в окружающую среду, достаточно велик для ряда стран [3], включая РФ [4].

Производство и использование вторичной ртути с одной стороны может быть нецелесообразным из-за незначительного содержания ртути в отходах, а с другой сокращение количества находящейся в обращении ртути отвечает требованиям Минаматской конвенции. Например, в Швеции отходы, содержащие более 1% ртути, должны кондиционироваться для постоянного хранения в предлагаемом хранилище, насыщенном грунтовыми

водами, в глубокой породе [5], а владельцы ртутных отходов в Швеции несут ответственность за поиск путей преобразования ртутных отходов в нерастворимые формы [16]. Из всех соединений ртути наиболее стабильной ее формой является сульфид (киноварь) [6], который существует в двух формах: стабильной α -HgS (гексагональная, красная) и метастабильной β -HgS (кубическая, черная) [7]. Обе формы имеют низкую растворимость в воде ($9 \cdot 10^{-20}$ мг/л) и растворах кислот, не выделяют ртутных паров [8], стабильны в широком температурном интервале (температура сублимации – 580 °С) и на три порядка величины менее токсичны, чем сама ртуть, и потому одним из широко используемых методов иммобилизации ртути и / или ее соединений является ее превращение в сульфиды [9].

Оксид ртути (II) и элементарная ртуть при комнатной температуре медленно (исследования проводились в течении более 3-х лет) реагируют с пиритом [17], пирротинном и элементарной серой, а также серополимерным цементом [10] с образованием сульфида ртути, причем эта реакция лучше идет в щелочной среде. Для ускорения реакции и для обеспечения полного связывания ртути в сульфид в ряде работ применяется нагревание от 40 до 135 °С [11]. Однако, твердофазная реакция между ртутью и серой [12] и/или серосодержащими соединениями, такими как сульфид железа или пирит может при постоянном обновлении фаз протекать довольно быстро и при нормальных условиях, что соответствует одному из принципов зеленой химии [13]: энергосбережению [14]. Недостаток прямой реакции между ртутью и серосодержащими соединениями состоит в том, что реакция между элементарным S и Hg не является полной, то есть остается какая-то часть Hg, не перешедшей в HgS. В соответствии с имеющимися данными за 24 ч, при проведении реакции при нормальных условиях не удастся достичь концентрации менее 2 мг/м³.

Цель данной работы состоит в исследовании условий иммобилизации металлической ртути в отходах с учетом принципов зеленой химии: минимизация потребления энергии и ресурсов, отсутствие образования сточных вод и высокотоксичных промежуточных соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оценка эффективности иммобилизации ртути и ее соединений в твердых отходах путем перевода их в HgS

Для оценки эффективности предлагаемого способа иммобилизации ртути и ее соединений в отходах путем перевода их в нерастворимый суль-

фид было проведено исследование уровня миграции сульфида ртути из получаемого в результате продукта в водные объекты и последующего потенциального влияния ртути на растения. Была собрана лабораторная установка, имитирующая закрытый водоем и представляющая собой емкости, заполненные водой (20 л) с помещенной в них аэрационной трубкой с распылителем для подачи воздуха и циркуляторами. В емкости были помещены пенополиуретановые маты (далее маты-платформы) с посаженными в них высшими водными растениями (рис. 1). Температура воды в установке составляла 19 ± 3 °С.

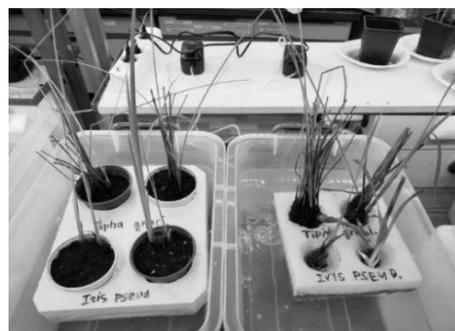


Рис. 1. Лабораторная установка для изучения воздействия антропогенных загрязнителей на водные растения
Fig. 1. Laboratory set up for studying the impact of anthropogenic pollutants on aquatic plants

Для эксперимента были выбраны мелководные макрофиты – растения-ремедианты, способствующие улучшению качества воды – рогоз грациозный (лат. *Tipha gracilis*) и ирис болотный (лат. *Iris pseudacorus*). Данные виды растений обладают хорошей поглощающей способностью корневой системы тяжелых металлов, включая ртуть. Для проведения эксперимента на дно контейнера помещалась твердая масса, состоящая из 3-х компонентов: мелкодисперсная фракция стекла (15 г), бентонит (150 г) и сульфид ртути (разные навески 2 г; 5 г; 7,7 г).

Проботбор воды производился в соответствии с ГОСТ Р 56237-2014 [19] «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и трубопроводных распределительных системах» на 8-е сут. Растения для определения содержания в них ртути высушивались. Для определения содержания тяжелых металлов во всех экспериментах использовался метод атомной спектрометрии.

В результате проведенных экспериментов содержание ртути в воде и растениях обнаружено не было. Внешний вид растений и их морфологические признаки (рост, длина корней) не отличались от контрольных.

Исследование реологических свойств тонкодисперсных суспензий в системе бентонит-стекло-вода

Основные технологические операции предлагаемого способа иммобилизации ртути и ее соединений (ртутьсодержащие отходы (PCO)) включают в себя следующие стадии: измельчение PCO, обработка измельченных PCO порошкообразной элементной серой или серосодержащими соединениями (сульфид железа(II) [18], пирит) для связывания основной массы металлической ртути и оксида ртути, обработка измельченных изделий с добавлением реактивов (смесь хлоридов и сульфида железа) для связывания остаточной массы металлической ртути, приготовление гомогенизирующей среды (с применением бентонита и воды), сушка полученного осадка.

Для подбора конкретных параметров проведения процесса проводились исследования параметров иммобилизации ртути в отходах и исследование реологических свойств суспензий бентонит – стекло – вода.

Для слива получившихся реакционных масс из мельницы и других аппаратов в качестве гомогенизирующей среды предлагается использовать бентонит или буровые растворы на основе бентонита. В данной работе проводились исследования для бентонита марки ГНБ-30. Бентонит данной марки производится из бентонитового сырья с низким содержанием песка, не более 1%. Бентонит ГНБ-30 включает в себя добавки: кальцинированную соду и полимер. Кроме того, были проведены исследования для бентонита марки ПБМА, представляющего собой активированный кальцинированной содой бентонит.

Для подбора оптимального соотношения массы бентонита ($m_{\text{бент.}}$) к массе стекла ($m_{\text{стекло}}$) и массы воды ($m_{\text{ж.}}$) по отношению к общей массе твердой фазы ($m_{\text{тв.}}$) в работе было проведено исследование условной вязкости (вязкости по Маршу) системы бентонит-стекло-вода, определяемой промежуток времени, за который вытечет определенный объем бурового раствора из стандартной воронки (воронки Марша). Условная вязкость говорит о подвижности получившейся массы и косвенно характеризует ее гидравлическое сопротивление течению [20]. Оптимальная вязкость суспензии по Маршу должна быть в пределах 180-300 с (данный диапазон был подобран на основе требуемых параметров для насоса для перекачивания каолиновой суспензии).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования тонкодисперсных суспензий на основе бентонита марок ГНБ-30 и ПБМА и стекла представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования реологических свойств суспензии бентонит-стекло при использовании бентонита марки ПБМА

Table 1. Results of a study of the rheological properties of a bentonite-glass suspension using bentonite of the PBMA grade

Соотношение		Время перемешивания, с	Тип перемешивания	Значение условной вязкости, с
$m_{\text{бент.}}:m_{\text{стекло}}$	$m_{\text{тв.}}:m_{\text{ж.}}$			
1:4	1:2	30	стеклянная лопатка	2404
1:4	1:2	10	миксер	668
1:4	1:2.5	10	миксер	82
1:4	1:3	30	стеклянная лопатка	76
1:5	1:3	30	вибростенд	82
1:5	1:2,5	10	миксер	70
1:6	1:2,5	10	миксер	72
1:6	1:3	10	миксер	65
1:7	1:3	10	миксер	67
1:8	1:3	10	миксер	70
1:7	1:2,5	10	миксер	72
1:8	1:2,5	10	миксер	73

В ходе проведения исследования было установлено, что при добавлении 10-15% бентонита требуемое значение вязкости достигается при соотношении $m_{\text{тв.}}:m_{\text{ж.}}$ равном 1:4. Исследование поведения системы после длительного отстаивания показало (табл. 2), что после непродолжительного перемешивания система возвращается к начальным значениям условной вязкости.

Определение оптимальных параметров взаимодействия элементной серы и ртути в составе ртутьсодержащих отходов

В данном исследовании в качестве прототипа ртутьсодержащих отходов были взяты ртутные термометры, содержащие примерно до 10% металлической ртути. В качестве исследуемой системы была взята система металлическая ртуть – стекло, содержащая примерно 90% измельченного стекла, фракции 70 мкм. Однако необходимо отметить, что рядом других исследователей [6] в подобных экспериментах вместо стекла в качестве напол-

нителя успешно использовались другие виды микропористого гранулированного материала: глина, цемент, почва и т. д.

Поскольку при реакции ртути с серой на поверхности ртути достаточно быстро образуется сульфидная пленка, которая препятствует дальнейшему протеканию реакции, то необходимо обеспечить постоянное разрушение этой пленки за счет постоянного обновления поверхности контакта фаз. В данной работе это обеспечивалось посредством растирания реакционной массы в ступке, или использованием шаровой [21] или вибрационной мельниц, помимо шаровых мельниц допускается использование и специальных устройств типа вращающегося шарообразного реактора.

Эксперименты проводились в несколько стадий. В первой стадии экспериментов оценивалась динамика взаимодействия ртути. Для этого в ступке производилось ручное растирание ртути с серой и в результате реакции образовывался черный сульфид ртути, образование которого можно было наблюдать визуально. Получение в результате реакции черного сульфида ртути характерно для подобных процессов с низкой скоростью перемешивания.

В ходе проведенных исследований, результаты которых представлены в табл. 3, было установлено, что избыток серы по отношению к ртути оказывает положительное действие на время протекания реакции в системе ртуть-стекло-сера (рис. 2).

Таблица 2

Результаты поведения системы после длительного отстаивания
Table 2. Results of system behavior after long standing

Соотношение		Начальное значение условной вязкости, с	Время отстаивания, ч	Время перемешивания, с	Тип перемешивания	Значение условной вязкости после отстаивания, с
$m_{\text{бент.}}:m_{\text{стекло}}$	$m_{\text{тв.}}:m_{\text{ж.}}$					
1:4	1:3	76	72	5	стеклянная лопатка	268
			144	5	стеклянная лопатка	58
1:5	1:3	82	72	5	стеклянная лопатка	246

Таблица 3

Результаты проведенных экспериментов взаимодействия ртути с серой
Table 3. Results of the conducted experiments on the interaction of mercury with sulfur

№	Описание эксперимента	Доля прореагировавшей ртути за время, мин						
		30	45	60	75	90	105	120
1	Растирание в ступке. Hg:S = 3:1 по массе (200% по стех.) без стекла	-4,7	-	4,7	-	26	-	-
2	Растирание в ступке. Hg:S = 3:1 по массе (200% по стех.) в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	-	27,6	17,4	36,1	29,1	48,2	-
3	Растирание в ступке. Hg:S = 1:1 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	-	-	25,1	-	64,7	-	78,8
4	Растирание в ступке. Hg:S = 1:1,5 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	-	-	65,4	-	84,3	-	98,5
5	Растирание в ступке. Hg:S = 1:1,5 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	-	-	66,5	-	80,3	-	98,2
6	Растирание в ступке. Hg:S = 1:1,5 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	-	-	68,4	-	84	-	98
7	Шаровая мельница. Hg:S = 1:1,5 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе)	29,2	-	70	-	90	-	-

Первый эксперимент (соотношение Hg:S = 3:1 по массе – 200% по стехиометрии) проводился на изучение взаимодействия ртути с серой без стекла. И полученные результаты показали, что наличие в системе стекла способствует обновле-

нию контакта фаз и более полному протеканию реакции за один и тот же промежуток времени (рис. 2). О плохом диспергировании ртути также говорят существенные скачки в определяемом % количестве иммобилизованной в сульфид ртути в составе РСО и даже наличие отрицательных значений и

при втором эксперименте (см. кривые, характерные для соотношения Hg:S = 3:1 по массе (200% по стехиометрии). Отрицательные значения были обусловлены тем, что в отобранной пробе концентрация ртути оказывалась выше, чем изначальная концентрация ртути в исследуемой системе, которая рассчитывалась на основе данных о массе добавленной ртути и данных по массам других компонентов системы. В дальнейшем, чтобы избежать подобных расхождений, (особенно при проведении экспериментов в мельницах, где могут быть застойные зоны) было принято решение анализировать всю систему в целом, а не отбирать пробы.

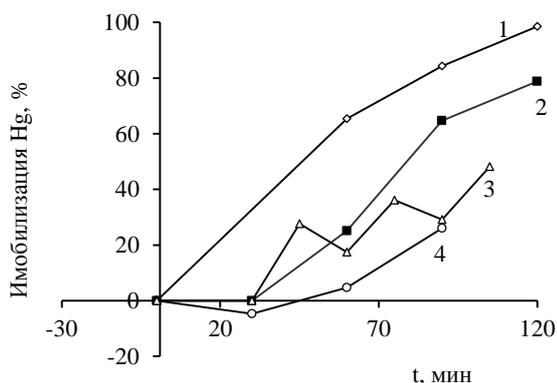


Рис. 2. Влияние избытка серы на полноту протекания реакции при растирании в ступке: 1 - Hg:S = 1:1,5 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе); 2 - Hg:S = 1:1 по массе в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе); 3 - Hg:S = 3:1 по массе (200% от стехиометрии) в присутствии стекла (Hg:стекло = 1:10 по массе); 4 - Hg:S = 3:1 по массе (200% от стехиометрии) без стекла

Fig. 2. Effect of sulfur excess on the completeness of the reaction when grinding in a mortar: 1 - Hg:S = 1:1.5 by weight in the presence of glass (Hg:glass = 1:10 by mass); 2 - Hg:S = 1:1 by weight in the presence of glass (Hg:glass = 1:10 by mass); 3 - Hg:S = 3:1 by mass (200% by stoichiometry) in the presence of glass (Hg:glass = 1:10 by mass); 4 - Hg:S = 3:1 by mass (200% by stoichiometry) and without glass

В ходе дальнейших экспериментов было установлено, что наиболее быстро и полно реакция протекает при соотношении ртути к сере 1:1,5 по массе, что значительно превышает количество серы, требуемое по стехиометрии реакции. Это, по-видимому, обусловлено тем, что значительный избыток серы в системе способствует лучшему диспергированию ртути по всему объему РСО и, соответственно, существенно упрощает данную реакцию. В случае значительного избытка серы, когда Hg:S = 1:1 или 1:1,5 (по массе), полученные зависимости являются более сглаженными и близкими к прямой, а степень иммобилизации ртути с образованием HgS за один и тот же период времени на них выше. Наилучшие же результаты, когда за 120 мин

удаётся перевести в сульфид около 98% ртути, содержащейся в РСО, наблюдаются при соотношении Hg:S = 1:1,5.

Для оценки достоверности получившихся результатов и оценки погрешности опыт по взаимодействию РСО с серой при соотношении Hg:S = 1:1,5 был проведен трижды (эксперименты № 4-5 в табл. 3) и погрешность эксперимента составила около 2%. Полученные результаты в ходе ручного растирания были сопоставлены с результатами, полученными при использовании шаровой мельницы (эксперимент № 6).

Далее была поставлена задача сократить время проведения реакции за счет дальнейшего увеличения количества серы в системе. Изучено влияние на протекание реакции типа перемешивания (использовались шаровая или вибрационная мельницы) и дальнейшего повышения избытка серы. Поскольку конструкция мельниц не позволяла отбирать промежуточные пробы во время эксперимента, было принято решение за счет увеличения количества серы добиться большего % превращения металлической ртути в сульфид. Результаты исследования представлены на графиках рис. 3.

Полученные результаты показали, что увеличение массы серы приводит к увеличению доли прореагировавшей ртути. Кроме того, реакция значительно интенсивнее протекает в вибрационной мельнице.

Также было изучено влияние воды на протекание реакции и проведены аналогичные реакции, когда вместо серы использовался сульфид железа или пирит. Результаты исследования представлены на рис. 4, из которого видно, что лучше всего реакция протекает с элементарной серой и, в ряде случаев, в присутствии незначительного количества воды.

Количество воды должно быть таким, чтобы реакционная масса имела пастообразную консистенцию. Наличие в системе большего количества жидкости оказывает выраженное отрицательное влияние на диспергирование и уменьшает процентное содержание образующегося сульфида. Однако, необходимо отметить, что дальнейшие опыты, проводимые в мельницах различного типа, не подтвердили какого-либо выраженного влияния воды на скорость иммобилизации ртути в системе.

Таким образом, было установлено, что для иммобилизации содержащейся в отходах металлической ртути методом, отвечающим принципам зеленой химии, целесообразно проводить реакцию ртути с элементарной серой при постоянном об-

ВЫВОДЫ

новлении поверхности контакта фаз, для чего в качестве реактора предлагается использовать шаровую мельницу. Реакция должна протекать в избытке серы. Сходные данные по положительному влиянию избыточного количества серы на реакцию между элементарными ртутью и серой были получены и другими авторами, в работах которых указано, что для реакции элементарной ртути с серой рекомендуется использовать соотношения Hg:S от 1:1 до 1:3 по массе.

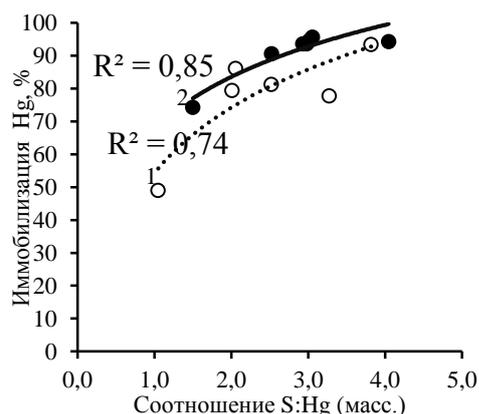


Рис. 3. Изменение полноты взаимодействия ртути за 90 мин в зависимости от соотношения S:Hg по массе при проведении реакции в шаровой и вибрационной мельницах: 1 – шаровая мельница (логарифмический тренд); 2 – вибрационная мельница (логарифмический тренд)

Fig. 3. Change in the completeness of the interaction of mercury for 90 min depending on the ratio of S:Hg by weight during the reaction in ball and vibration mills: 1 - ball mill (logarithmic trend); 2 - vibrating mill (logarithmic trend)

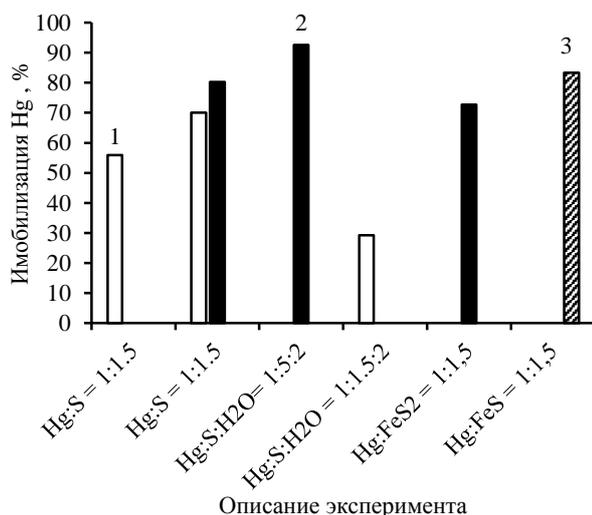


Рис. 4. Результаты влияния воды и использования других серосодержащих соединений на полноту иммобилизации ртути за определенные промежутки времени: 1 – 60 мин; 2- 90 мин; 3 – 120 мин

Fig. 4. The results of the influence of water and the use of other sulfur-containing compounds on the completeness of immobilization of mercury for certain periods of time: 1 - 60 min; 2- 90 min; 3 - 120 min

В результате выполнения данной работы был предложен способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов, включающий совместный размол отходов с порошком элементарной серы и водой при Т:Ж = 5:1 в герметичном вращающемся реакторе – мельнице барабанного типа, отличающийся тем, что соотношение массы элементарной серы к массе металлической ртути равно 2-3:1. Размол ведут до связывания 95% массы металлической ртути в сульфид ртути, что в соответствии с проведенными исследованиями достигается в вибрационной мельнице за 90 мин. Для полного связывания металлической и окисленной ртути в HgS на завершающей стадии процесса размол в реактор предлагается добавлять хлорид железа (III) и сульфид железа (II). Перед сливом суспензии в реактор вводят бентонит в количестве 1:6-7 к твердой фазе обезвреживаемых отходов и воду для доведение Т:Ж до 1:4. Образовавшуюся устойчивую, подвижную, не расслаивающуюся суспензию сливают из мельницы и выдерживают при перемешивании в течение 24-48 ч, после чего направляют на сушку в сушилку с кипящим слоем или распылительную сушилку. Высушенный продукт с содержанием металлической ртути и ее соединений в пересчете на ртуть (исключая HgS) менее ПДК = 2,1 мг/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24212.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 18-29-24212.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. <http://www.mercuryconvention.org/Countries/Parties> (Accessed 17.11.2020).
2. Tarasova N.P., Makarova A.S., Vinokurov S.F., Kuznetsov V.A., Shlyakhov P.I. Green chemistry and sustainable development: approaches to chemical footprint analysis. *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 1. P. 143. DOI: 10.1515/pac-2017-0608.
3. Takaoka M. Mercury and mercury-containing waste in Japan. *Mater Cycles Waste Manag.* 2015. V. 17. N 4. P. 665. DOI: 10.1007/s10163-014-0325-z.
4. https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/21725/global_mercury.pdf?sequence=1&isAllowed=y (Accessed 12.10.2020).
5. Svensson M., Allard B., Düker A. Formation of HgS-mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂. *Sci. Total Environ.* 2006. V. 368. N 1. P. 418. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.04.
6. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Бахонина Е.И., Ионов В.И. Дезактивация (иммобилизация) ртути с использованием серосодержащих соединений. *Вестн. акад. наук РБ.* 2015. Т. 4. № 80. С. 11. Sangalov Yu.A., Karchevsky S.G., Bakhonina E.I., Ionov V.I. Deactivation (immobilization) of mercury using sulfur-containing compounds. *Vest. Akad. Nauk RB.* 2015. V. 4 N 80. P. 11 (in Russian).

7. **Fukuda N., Takaoka M., Oshita K., Mizuno T.** Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill. *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 276. P. 433. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.063.
8. **Hamilton W.P., Bowers A.R.** Determination of acute Hg emissions from solidified/stabilized cement waste forms. *Waste Manag.* 1997. V. 17. N 1. P. 25. DOI: 10.1016/S0956-053X(97)00031-7.
9. **Piao H., Bishop P.L.** Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide. *Environ. Pollution.* 2006. V. 139. P. 498. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.06.005.
10. **Fuhrmann M., Melamed D., Kalb P.D., Adams J.W., Milian L.W.** Sulfur polymer solidification/stabilization of elemental mercury waste. *Waste Manag.* 2002. V. 22. N 3. P. 327. DOI: 10.1016/S0956-053X(01)00057-5.
11. **López F.A., Alguacil F.J., Roman C.P., Tayibi H., López-Delgado A.** Disposal of elemental mercury via sulphur reaction by milling. *Abst. 1st Int. Conf. Hazardous Waste Management.* 2008. P. 479.
12. **Oji L.N.** Mercury disposal via sulfur reactions. *Environ. Eng.* 1998. V. 124. N 10. P. 52. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:10(945).
13. **Tundo P., Anastas P., StC. Black D., Breen J., Collins T., Memoli S., Miyamoto J., Polyakoff M., Tumas W.** Special topic issue on green chemistry. *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. N 7. P. 1207. DOI: 10.1351/pac200072071207.
14. **Нефедов О.М., Лунин В.В., Тарасова Н.П.** Химия и проблемы устойчивого развития и сохранения окружающей среды. *Усп. химии.* 2010. Т. 79. № 6. С. 491. DOI: 10.1070/RC2010v079n06ABEH004149.
Nefedov O.M., Lunin V.V., Tarasova N.P. Chemistry and Problems of Sustainable Development and Environmental Conservation. *Usp. Khim.* 2010. V. 79. N 6. P. 491 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2010v079n06ABEH004149.
15. http://ecoaccord.org/pop/Rtutnoe_zagryaznenie_English_25-08.pdf (Accessed 17.11.2020).
16. **Svensson M., Allard B., Düker A.** Formation of HgS mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂. *Sci. Total Environ.* 2006. V. 368. P. 418-423. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.040.
17. **Yang Y., Liu J., Wang Z.** Reaction mechanisms and chemical kinetics of mercury transformation during coal combustion. *Progress Energ. Combust. Sci.* 2020. V. 79. P. 10844. DOI: 10.1016/j.peccs.2020.100844.
18. **Bower J.** Immobilization of mercury using iron sulfide minerals. *Civil Eng.* 2007. P. 52.
19. ГОСТ Р 56237-2014 «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и трубопроводных распределительных системах». Введ. 01.04.2016. М.: Стандартиформ. 2016. GOST R 56237-2014 Drinking water. Sampling at water treatment plants and pipeline distribution systems. Introduction. 04/01/2016. М.: Standartinform. 2016. (in Russian).
20. ГОСТ 33213-2014. Контроль параметров буровых растворов в промышленных условиях. Растворы на водной основе. Введ. 1.04.2016. М.: Стандартиформ. 2015. 75 с. GOST 33213-2014. Monitoring the parameters of drilling fluids in the field. Water based solutions. Introduction. 1.04.2016. М.: Standartinform. 2015. P. 75 (in Russian).
21. **Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А., Осадчий А.В., Жеребцов И.С., Медведская П.Н.** Применение механохимической обработки графита в планетарных шаровых мельницах для получения легированных кремнием углекомпозитных окатышей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 38-41. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.10y.
Chaika V.A., Savin V.V., Savina L.A., Osadchy A.V., Zherebtsov I. S., Medvedskaya P.N. Application of mechanochemical treatment of graphite in planetary ball mills for obtaining carbon composite pellets doped with silicon. *Chem-ChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 11. P. 38-41 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.10y.

Поступила в редакцию 12.01.2021
Принята к опубликованию 15.06.2021

Received 12.01.2021
Accepted 15.06.2021