

**ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ РТУТИ И ОЦЕНКА ИХ
ЭФФЕКТИВНОСТИ**

**THERMAL METHODS OF MERCURY DEMERCURIZATION AND
EVALUATION OF THEIR EFFECTIVENESS**



УДК 661.849

DOI:10.24411/2588-0209-2020-10135

Бобур Илхомович Абдуллаев

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области «Университет Дубна»

25.00.36 – Геоэкология

e-mail: bobur-abi@yandex.ru

Bobur Ikhomovich Abdullaev

State budgetary educational institution of higher education of the Moscow region «University «Dubna»

Аннотация: Изучение региональных и глобальных изменений компонентов природной среды, обусловленных техногенным воздействием, не обходится без внимания к проблеме загрязнения компонентов природной среды ртутью, относящейся к отходам первого класса опасности. Обозначенная проблема стоит настолько остро, что на государственном уровне различных стран предпринимаются соответствующие меры, целью которых служит снижения уровня ртути в окружающей среде и ее воздействия на человека. Среди таких мер следует назвать: государственное регулирование экспорта ртути, поэтапный отказ от использования ртути в приборах, разработка

предложений по ограничению использования ртути в производстве. Однако все еще существуют производственные предприятия, которые не могут заменить ртуть на какой-либо другой альтернативный компонент. В зоне деятельности таких предприятий наблюдается значительный рост загрязнения ртутью почвы, грунта и строительных конструкций. Велика доля ртути и в медицинских отходах. Для минимизации возможных негативных последствий, связанных с загрязнением ртутью, разрабатываются различные методы демеркуризации ртути. В настоящей статье автором рассматриваются термические методы демеркуризации ртути и осуществляется оценка эффективности применения указанных методов.

Abstract: The Study of regional and global changes in the components of the natural environment caused by man-made impact does not go without attention to the problem of contamination of the components of the natural environment with mercury, which is a waste of the first hazard class. This problem is so acute that various measures are being taken at the state level in different countries to reduce the level of mercury in the environment and its impact on humans. These measures include state regulation of mercury exports, phasing out the use of mercury in devices, and developing proposals to limit the use of mercury in production. However, there are still manufacturing plants that cannot replace mercury with any other alternative component. In the area of activity of such enterprises, there is a significant increase in mercury contamination of soil, soil and building structures. There is also a high proportion of mercury in medical waste. Various methods of mercury demercurization are being developed to minimize possible negative effects associated with mercury contamination. In this article, the author considers thermal methods of mercury demercurization and assesses their effectiveness in applying these methods.

Ключевые слова: демеркуризация, ртуть, промышленные предприятия, термические методы демеркуризации, экологические проблемы, загрязнение ртутью

Key words: demercurization, mercury, industrial enterprises, thermal methods of demercurization, environmental problems, mercury pollution

Риски для здоровья человека и окружающей среды, связанные с ртутью (Hg), хорошо известны. Общий объем выбросов ртути в окружающую среду в результате деятельности промышленных предприятий и деятельности человека трудно оценить. Ртуть, выбрасываемая в воздух, может частично осаждаться в других экологических зонах (почва, поверхностные воды, растительность). Выбросы в почву и грунтовые воды являются значительными, но они труднее поддаются количественной оценке, чем ртуть и ее соединения, попадающие в воздух. Большое количество ртути, высвобождаемой в производстве и медицине, остается потенциально биодоступной, в частности, с возможностью заражения флоры и фауны, оставшаяся часть изолируется на длительный срок (хранится на свалках опасных отходов), либо перерабатывается для новых целей. Все люди в той или иной степени подвержены загрязнению ртутью, однако некоторые группы людей особенно уязвимы к ее воздействию. Это чревато негативными последствиями для здоровья человека, в частности, возможно поражение нервной системы и снижение интеллектуальных способностей. Существуют также экологические риски, например, нарушение микробиологической активности в почвах и вред для популяций диких животных.

Проблема загрязнения ртутью двоякая: во-первых, загрязнение вызвано историческим использованием ртути в промышленности и медицине, в то же время использование ртути на современном этапе общественного развития дополняет уже имеющиеся исторически загрязнения.

Загрязнение, вызванное историческим использованием ртути, в основном является результатом того, что длительное время проблеме загрязнения окружающей среды ртутью не уделялось должного внимания, при этом отсутствовали и соответствующие законодательные ограничения.

В настоящий момент некоторые выбросы, связанные с историческим использованием ртути, например, выбросы от захоронений, трудно устранить из-за их диффузного характера. Однако значительная часть этих выбросов может быть сведена к минимуму за счет надлежащего обращения с отходами и использованием эффективных методов демеркуризации ртути.

Анализ различных научных источников показывает, что в настоящий момент существует достаточное количество методов демеркуризации ртути [1,2,3,5,6,9], среди которых можно выделить физические, химические, механические, паровакуумные,

электрокинетические и термические. При этом использование последних (термических) методов, показывает большую эффективность, особенно когда речь идет о демеркуризации ртути, находящейся в почвах и грунтах. Термические методы демеркуризации ртути основаны на нагреве ртути до высоких температур (от 450 до 800 °С). Высокое давление воздействует на расплавленный металл, пары ртути конденсируются и собираются в ёмкости. При этом, в отличие от паров ртути, жидкое вещество практически безопасно. Как отмечают в своем исследовании В.В. Бессонов и Е.П. Янин, термические методы демеркуризации ртути из почвы базируются на исходных положениях о миграционной способности всех типов соединений тяжелых металлов в почвах. Так, в зонах загрязнения ртутью характерно преобладание подвижных и потенциально подвижных форм металла, что делает возможным удаление значительной части загрязняющих металлических веществ при термической обработке с температурой в 600-800°С [3].

Термические методы эффективны и при демеркуризации ртути из смеси стеклянного и металлического лома. В основе такой демеркуризации лежат методы дистилляции ртути при температуре выше температуры ее кипения (357°С) при атмосферном давлении (либо в условиях незначительного разрежения) с последующей конденсацией ее паров в охлаждаемой ловушке [7,14].

При термической демеркуризации различных приборов, например, ртутных ламп и батарей, процесс разборки приборов происходит на специальной установке-демеркуризаторе. Приборы подаются в установку, где после дробления, из стеклометаллического лома происходит сублимация паров ртути. Далее, под действием сорбента пары ртути улавливаются и осаждаются в конденсаторе. В рамках настоящего исследования мы сосредоточимся на термических методах демеркуризации ртути из почвы и оценки их эффективности, поскольку выведение ртути из природной среды является одной из самых сложных проблем.

Загрязнение ртутью окружающей среды проблематично из-за необычных физических свойств и хорошо известной токсичности этого металла. Биодоступность ртути сильно зависит от ее химического состава. Антропогенная ртуть и ее соединения появляются в почве как «горячие точки», расположенные вблизи промышленных объектов, которые использовали или производили ртуть. Характер процесса химического производства, методы транспортировки и захоронения ртути часто определяют химический состав и распределение ртути в окружающих почвах. Современные методы рекультивации почв являются дорогостоящими, вызывают нежелательные побочные эффекты для окружающей среды и обычно связаны с транспортировкой загрязненной почвы. По указанной причине необходима

оценка использования недорогого и простого подхода к удалению ртути из почвы термическими методами демеркуризации.

В.В. Бессонов и Е.П. Янин отмечают, что процесс удаления ртути из загрязненных почв обычно заключается в применении определенных модифицированных процессов, а непосредственно сам процесс термической обработки изъятых загрязненных почв состоит из двух стадий. На первой стадии создаются необходимые условия (температура, давление, концентрация кислорода пр.), направленные на перевод твердожидкой фазы, адсорбированной на частицах почвы, в газообразную форму [3]. Подвергшийся очистке грунт охлаждается и возвращается на прежнее место или может быть использован для других целей.

Вторая стадия заключается в осуществлении процесса термического окисления и очистке отходящих паров с загрязняющими веществами в специальных сепарирующих устройствах. При этом разрушаются все загрязняющие вещества, способные к окислению. Непосредственно перед выбросом в атмосферу осуществляется обеспыливание и нейтрализация паров. А.С. Барин, Л.Б. Прозоров, М.Ю. Щеглов, В.Б. Николаевский и С.С. Батусов доказали опытным путем, что в отдельных термоустановках за несколько минут может быть достигнута достаточно высокая степень удаления ртути из почвы (в отдельных экспериментах показатели чистоты почвы от ртути составляли 99,9%) [8].

Иностранцами учеными также проводились экспериментальные исследования, направленные на изучение воздействия термических методов на почву с целью демеркуризации ртути и ее соединений. Например, в одном из таких исследований было доказано снижение в аллювиальных почвах содержания глинистых частиц с 48% до 8% соответственно при нагревании при 460°C в течение 60 минут [11]. В другом исследовании почвы, взятые из мест активной рекультивации с использованием методов термической демеркуризации при температуре менее 400°C, не обнаружили изменений в распределении частиц по размерам, но при повышении температуры нагрева загрязненных почв до 600°C в течение 10 минут произошло снижение доли частиц размером с глину с 32% до 12%, а частиц размером с песок с 21% до 65% [12].

Большинство методов термической обработки почвы, загрязненной ртутью, используемых в настоящий момент, несмотря на их эффективность сопровождаются применением высоких температур (например, 600-800°C), требуя при этом больших затрат энергии. Кроме того, обработанная термическими методами почва является неблагоприятной для повторного использования в сельском хозяйстве. Для решения обозначенных проблем осуществляются различные исследования, направленные на разработку термических методов

демеркуризации ртути, при применении которых используется пониженная температура. В 2014 году группа китайских ученых разработала метод термической обработки загрязненных ртутью почв при пониженной температуре (400°C) путем добавления хлорида железа (FeCl₃). Результаты исследования показали, что легирование хлорида железа может не только ускорить испарение загрязняющих веществ Hg в почве, но и снизить температуру термической десорбции [10].

Молярное соотношение хлорида железа к ртути (FeCl₃/Hg) в почве при проведении эксперимента составляло 100:1 и было принято в качестве оптимальной дозы хлорида железа, необходимой для достижения максимального снижения содержания ртути. Концентрация ртути в почвах была успешно снижена с 69 мг/кг до 0,8 мг/кг при заданном молярном соотношении хлорида железа к ртути (100:1), при температуре равной 400°C и времени в 60 минут. При этом обработанная почва сохранила большую часть своих первоначальных свойств почвы. Добавление FeCl₃ при термической обработке не только ускоряло испарение ртути в легко удаляемой фракции, но и снижало температуру испарения ртути в трудноудаляемой фракции. Адсорбируемые органические галогены, образующиеся при термической обработке хлорида железа, не повлияли на повторное использование почвы в сельском хозяйстве. Разработанный китайскими учеными метод термической демеркуризации ртути снижает затраты энергии и приводит к повторному использованию сельскохозяйственных почв, что обеспечивает более экологичный и более устойчивый метод рекультивации для обработки загрязненных ртутью почв при применении на практике.

Еще один метод термической обработки ртути, при котором осуществляется снижение температур, был разработан Р. Кучарски, доказавшим, что концентрация ртути в почве с начальной концентрацией от 73 до 132 мг/кг может быть снижена на 50-90% при минимальном воздействии на химический состав основных элементов питания почвы, таких, как азот (N), фосфор (P) и калий (K) в почве. Р. Кучарски исследовал рекультивацию загрязненных ртутью почв с использованием термодесорбции при рабочих режимах 100°C в течение 10 суток. В конце этого периода наиболее подвижные и токсичные виды ртути были удалены со снижением общей концентрации ртути в почве на 32% [13].

Этот метод имеет много преимуществ перед другими методами демеркуризации ртути, включая эффективное извлечение ртути и безопасность при его применении. Основным недостатком такого метода является его эффективность только при достаточно высоких суммарных концентрациях ртути в почве.

Для совершенствования метода Р. Кучарски усовершенствовал технологию, используемую в процессе низкотемпературной термической десорбции летучей

металлической ртути и ее соединений с последующим улавливанием паров. Проект состоял из лабораторных и натуральных экспериментов. В лаборатории были проведены теоретические расчеты устранения ртути в зависимости от времени и температуры. Для эксперимента загрязненная ртутью почва была получена из химического производства, расположенного на юге Польши. В лабораторных опытах при температуре 373°C общая концентрация ртути в почве снизилась почти на 32%. В натуральных экспериментах при температуре 440°C из почвы удалялось около 60-70% всей ртути. В конце эксперимента был проведен тест биологической активности почвы, чтобы проверить, не влияет ли высокая температура, применяемая к почве, на ростовые свойства почвы. Отрицательного влияния температуры на почвы обнаружено не было.

Экспериментальная рекультивация загрязненных ртутью почв методом низкотемпературной термической десорбции также показала удаление ртути более чем на 99% в песчаной почве и улетучивание не менее на 99% сульфида ртути из загрязненной почвы. Кроме того, термическая обработка ртутьсодержащих осадков показала, что процент удаления ртути повышается соответственно с повышением температуры при обработке твердых матриц.

Если сравнивать методы термической демеркуризации ртути с химическими методами демеркуризации, то они также показывают большую эффективность. Учеными доказано, что количество оставшейся ртути при использовании методов термической демеркуризации существенно ниже, чем при использовании химической демеркуризации [9].

Таким образом, именно технология термической демеркуризации является наиболее эффективной при использовании для очищения почвы от ртути и ее соединений.

Резюмируя вышесказанное, отметим, что загрязненные почвы представляют опасность для здоровья человека и окружающей среды, а их термическая рекультивация является эффективным и надежным способом снижения концентрации загрязняющих веществ в почве в различных ситуациях. Основным преимуществом термической демеркуризации ртути из почв является скорость, с которой может происходить рекультивация, позволяющая как можно быстрее вернуть обработанные почвы к желаемому землепользованию. Однако термическая демеркуризация при ее проведении при слишком высоких температурах изменяет многие свойства почвы, которые в дальнейшем могут повлиять на ее функциональное назначение. Понимание влияния термических методов демеркуризации на свойства почвы является важным для науки и практики. В настоящей статье рассмотрены основные методы термической демеркуризации ртути из почвы. Автором было выявлено, что в целом увеличение температуры или времени приводит к

большей эффективности снижения загрязнения, но вызывает более серьезные последствия для характеристик почвы. Поэтому, несмотря на эффективность методов термической демеркуризации ртути, при их применении для очистки почвы необходимо соблюдение баланса между потребностью в снижении загрязнения и потребностью в сохранении свойств почвы.

Список литературы:

1. Артемасов В.В., Мельман М.Г., Паскарь И.Н. Предпосылки для создания современного предприятия по переработке ртутьсодержащих отходов в Кемеровской области // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. - 2017. - № 4. - С. 150-156.
2. Бессонов В.В. Утилизация ртутьсодержащих искусственных источников света на станциях демеркуризации // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000. - С. 139-142.
3. Бессонов В.В., Янин Е.П. Демеркуризация городских почв и грунтов: проблемы и способы // Доклады III Международной научно- практической конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7-9 октября 2004 г.). Том 2. – Семипалатинск, 2004. - С. 469-475.
4. Картузов В.М., Шеманаев С. А. Утилизация ртутьсодержащих отходов // Экология и промышленность России. - 2000. - № 4. - С. 14-16.
5. Королев В.А., Некрасова М.А., Полищук С.Л. Геопургология: очистка геологической среды от загрязнений. – М.: Геоинформмарк, 1997. – 47 с.
6. Косорукова Н.В., Янин Е.П. Утилизация отходов ртутьсодержащих изделий: состояние и проблемы // Светотехника. – 2002. - № 3. - С. 25-29.
7. Месхишвили Н.З., Кравченко А.В. Утилизация ртутьсодержащих элементов как особый способ утилизации твердых бытовых отходов // Инфраструктурные отрасли экономики: проблемы и перспективы развития. - 2017. С. 37-41.
8. Способ электрокинетической очистки грунтов от радиоактивных и токсичных веществ и устройство для его реализации: Пат. 2172531 Россия, МПК7 G 21 F 9/28, В 09 С 1/08. Московское гос. предприятие – объедин. экол.-технол. и н.-и. центр по обезвреж. РАО и охране окруж. среды (Моск. НПО «Радон»), Баринов А.С., Прозоров Л.Б., Щеглов М.Ю., Николаевский В.Б., Батусов С.С. № 2000106890/06; Заявл. 22.03.2000; Оpubл. 20.08.2001.

9. Шевцова Р.Г., Городов А.И. Демеркуризация энергосберегающих электроламп и вторичная переработка стеклобоя // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды. - 2015. - С. 431-434.
10. Ефремов М.С. Современные методы утилизации энергосберегающих ртутьсодержащих люминисцентных ламп. Электронный ресурс. Режим доступа <https://scienceforum.ru/2015/article/2015016441> (дата обращения: 20.01.2020).
11. Fujun Ma, Qian Zhang, Duanping xu, Deyi Hou. Mercury removal from contaminated soil by thermal treatment with FeCl₃ at reduced temperature//Chemosphere 117C (1):388-393 · August 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.012.
12. Jianxu Wang Xinbin FengXinbin FengC.W. Anderson Lihai ShangLihai Shang. Remediation of mercury contaminated sites - a review. Environmental Research 30:221-222 · January 2012. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.052
13. Peter L. O'BrienThomas M. DeSutter Francis Xavier CaseyFrancis Xavier CaseyAbbey F. Wick. Thermal remediation alters soil properties - a review// Journal of Environmental Management 206:826-835 · November 2017.
14. Rafal Kucharski, Urszula Zielonka. A Method of Mercury Removal from Topsoil Using Low-Thermal Application//Environmental Monitoring and Assessment 104(1-3):341-51. June 2005. DOI: 10.1007/s10661-005-1620-x

Spisok literaturey:

1. Artemasov V.V., Mel'man M.G., Paskar' I.N. Predposylki dlya sozdaniya sovremennogo predpriyatiya po pererabotke rtut'soderzhashchih othodov v Kemerovskoy oblasti // Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki. - 2017. - № 4. - S. 150-156.
2. Bessonov V.V. Utilizatsiya rtut'soderzhashchih iskusstvennykh istochnikov sveta na stantsiyah demerkurizatsii // Ekologo-geohimicheskie problemy rtuti. – M.: IMGRE, 2000. - S. 139-142.
3. Bessonov V.V., YAnin E.P. Demerkurizatsiya gorodskih pochv i gruntov: problemy i sposoby // Doklady III Mezhdunarodnoy nauchno- prakticheskoy konferentsii «Tyazhelye metally, radionuklidy i elementy-biofily v okruzhayushchey srede» (7-9 oktyabrya 2004 g.). Tom 2. – Semipalatinsk, 2004. - S. 469-475.
4. Kartuzov V.M., SHemanaev S. A. Utilizatsiya rtut'soderzhashchih othodov // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. - 2000. - № 4. - S. 14-16.

5. Korolev V.A., Nekrasova M.A., Polishchuk S.L. Geopurgologiya: ochildka geologicheskoi sredi ot zagryaznenii. – M.: Geoinformmark, 1997. – 47 s.
6. Kosorukova N.V., YAnin E.P. Utilizaciya othodov rtut'soderzhashchih izdelii: sostoyanie i problemy // Cvetotekhnika. – 2002. - № 3. - S. 25-29.
7. Meskhisvili N.Z., Kravchenko A.V. Utilizaciya rtut'soderzhashchih elementov kak osobyi sposob utilizacii tverdyh bytovykh othodov // Infrastrukturnye otrasli ekonomiki: problemy i perspektivy razvitiya. - 2017. S. 37-41.
8. Sposob elektrokineticheskoi ochildki gruntov ot radioaktivnykh i toksichnykh veshchestv i ustroistvo dlya ego realizacii: Pat. 2172531 Rossiya, MPK7 G 21 F 9/28, V 09 S 1/08. Moskovskoe gos. predpriyatie – ob"ed. ekol.-tekhnol. i n.-i. centr po obezvrezh. RAO i ohrane okruzh. sredi (Mosk. NPO «Radon»), Barinov A.S., Prozorov L.B., SHCHeglov M.YU., Nikolaevskii V.B., Batusov S.S.№ 2000106890/06; Zayavl. 22.03.2000; Opubl. 20.08.2001.
9. SHEvcova R.G., Gorodov A.I. Demerkurizaciya energosberegayushchih elektrolamp i vtorichnaya pererabotka stekloboya // Energo- i resursosberegayushchie ekologicheski chistye himiko-tekhnologicheskie processy zashchity okruzhayushchei sredi. - 2015. - S. 431-434.
10. Efremov M.S. Sovremennye metody utilizacii energosberegayushchih rtut'soderzhashchih lyuminiscentnykh lamp. Elektronnyj resurs. Rezhim dostupa <https://scienceforum.ru/2015/article/2015016441> (data obrashcheniya: 20.01.2020).
11. Fujun Ma, Qian Zhang, Duanping xu, Deyi Hou. Mercury removal from contaminated soil by thermal treatment with FeCl₃ at reduced temperature//Chemosphere 117C (1):388-393 · August 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.012.
12. Jianxu Wang Xinbin FengXinbin FengC.W. Anderson Lihai ShangLihai Shang. Remediation of mercury contaminated sites - a review. Environmental Research 30:221-222 · January 2012. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.052
13. Peter L. O'BrienThomas M. DeSutter Francis Xavier CaseyFrancis Xavier CaseyAbbey F. Wick. Thermal remediation alters soil properties - a review// Journal of Environmental Management 206:826-835 · November 2017.
14. Rafal Kucharski, Urszula Zielonka. A Method of Mercury Removal from Topsoil Using Low-Thermal Application//Environmental Monitoring and Assessment 104(1-3):341-51. June 2005. DOI: 10.1007/s10661-005-1620-x