

**Технологии иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов**

© 2022. А. С. Макарова, д. т. н., профессор,  
А. Н. Федосеев, аспирант,

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,  
e-mail: Andrew7080@yandex.ru

При обращении с ртутьсодержащими отходами (PCO) применяются методы их удаления, направленные как на рециклинг ртути и её соединений из PCO, так и на её стабилизацию/иммобилизацию в PCO для последующего их удаления/захоронения. Эти методы удаления PCO можно реализовать с помощью технологий, основанных на термических, химических и физико-химических методах.

Целью работы является обзор современного состояния развития технологий иммобилизации, относящихся к обезвреживанию ртутьсодержащих отходов.

В последние десятилетия было разработано несколько подходов для стабилизации ртути и ртутьсодержащих отходов. Они могут быть сгруппированы в три группы: стабилизация в виде сульфида ртути или селенида ртути; стабилизация в виде амальгамы; стабилизация с помощью компонентов нерастворимой матрицы (цемент, фосфатная керамика, магнезиальное вяжущее). Все процессы, описанные в обзоре, основаны на одном или комбинации двух из этих подходов. В каждом случае элементарная ртуть и/или окисленные формы ртути вступают в реакцию с химическими агентами, которые переводят ртуть в менее растворимое и менее летучее химическое соединение.

Обзор включает в себя технологии, имеющие уже практическое применение, а также находящиеся на стадии испытаний.

Приведена технология, разработанная в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, которая отличается тем, что все процессы протекают при комнатной температуре и без образования сточных вод.

**Ключевые слова:** иммобилизация, пирит, ртуть, ртутьсодержащие отходы, сера, стабилизация.

## Technologies for the immobilization of mercury from mercury-containing waste

© 2022. 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

When handling mercury-containing wastes (MCW), methods of their removal are used, aimed at both recycling mercury and its compounds from MCW, and at its stabilization / immobilization in MCW for their subsequent disposal/burial. These methods for removing MCW can be implemented using technologies based on thermal, chemical and physicochemical methods.

The aim of this work is to review the current state of the development of immobilization technologies related to the neutralization of mercury-containing waste.

In recent decades, several approaches have been developed to stabilize mercury and mercury-containing wastes. They can be grouped into three groups: stabilization in the form of mercury sulfide or mercury selenide; stabilization in the form of amalgam; stabilization using insoluble matrix components (cement, phosphate ceramics, magnesia binder). All processes described in the overview are based on one or a combination of two of these approaches. In each case, elemental mercury and / or oxidized forms of mercury react with chemical agents that convert the mercury into a less soluble and less volatile chemical.

The review includes technologies that are already in practical use, as well as those that are at the testing stage.

A technology developed at D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia is presented, which differs in that all processes take place at room temperature and without the formation of wastewater.

**Keywords:** immobilization, pyrite, mercury, mercury-containing waste, sulfur, stabilization.

Металлическая ртуть является жидкой и имеет высокое давление пара (0,170 Па) при 20 °С [1]. Эти свойства затрудняют хранение, а также удаление ртути из-за возможных рисков для окружающей среды (ОС). Кроме того, высокое давление паров жидкой ртути [2] может привести к выбросам ртути во время обработки, хранения и/или утилизации. Чтобы избежать этих негативных последствий, в течение последних лет проводятся интенсивные исследования по разработке технологий стабилизации или иммобилизации ртути из ртутьсодержащих отходов (PCO) [3–7]. В дальнейшем эти технологии обозначены как технологии переработки.

При разработке технологии необходимо учитывать воздействие ртути и её соединений на ОС [8] и здоровье человека в процессе обработки PCO.

В процессах стабилизации PCO используются химические вещества, которые не реагируют с новым, менее летучим, малорастворимым получаемым соединением. В случае затвердевания ртуть просто внедряется в твёрдую матрицу без образования нового соединения ртути в результате химической реакции. Матрица является твёрдой либо потому, что температура плавления матрицы значительно выше комнатной температуры, либо из-за процесса отверждения. Часто термин «капсулирование» используется для процесса затвердевания. Инкапсуляции обычно используются при обработке опасных отходов. Капсулирование (отверждение) применяется для предотвращения контакта опасных отходов с потенциальными выщелачивающими агентами. Инкапсуляция может быть далее разделена на микро- и макроинкапсуляцию [9].

Микроинкапсулирование означает процесс окружения или обволакивания одного вещества другим веществом с образованием капсул, размер которых может варьировать от одного микрона до нескольких сотен микрон. Макроинкапсулирование включает в себя заливку материала оболочки поверх и вокруг большой массы материала сердцевины, которая должна быть заключена в капсулу; тем самым заключая его в затвердевший блок. Два процесса также могут быть объединены.

Цемент, портландцемент и известь являются наиболее часто используемыми материалами для затвердевания/капсулирования опасных металлических отходов. Тем не менее продолжают исследования в области использования других связующих веществ

и добавок для повышения эффективности конечной формы отходов и снижения стоимости проекта.

Целью работы является обзор современного состояния развития технологий иммобилизации, относящихся к обезвреживанию ртутьсодержащих отходов.

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются технологии, данные о которых опубликованы в патентных документах и статьях.

Информация о методах стабилизации была проанализирована за последние 20 лет (2000–2020 гг.) из следующих источников:

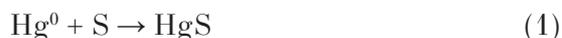
– база данных научной литературы (Chemical Abstracts Service, ScienceDirect.com) – поисковые запросы: «ртуть», «стабилизация ртути», «иммобилизация ртути», «отверждение ртути»;

– патентная база данных (Freepatentsonline.com) – поисковые запросы: «ртуть», «стабилизация ртути», «иммобилизация ртути», «отверждение ртути».

Данную информацию обрабатывали, анализируя и обобщая описанные технологии и формулы изобретения.

### Стабилизация PCO с использованием серо- и селенсодержащих соединений

Процессы, которые реализуют этот подход, часто начинаются с элементарной ртути – Hg<sup>0</sup>, которая реагирует с элементарной серой или с другими серосодержащими веществами, такими как пирит (FeS<sub>2</sub>) и тиосульфат натрия (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), с образованием сульфида ртути:



Образование сульфида ртути происходит при смешивании твёрдой серы с жидкой ртутью, растворении ртути в жидкой сере или в результате газофазной реакции между газообразными ртутью и серой. При комнатной температуре твёрдый сульфид ртути существует в двух кинетически стабильных модификациях: α-HgS киноварь (красная); β-HgS метакиноварь (чёрная).

Оба соединения малорастворимы в воде (произведения растворимости равны 1,6 · 10<sup>-52</sup> для α-HgS и 4,0 · 10<sup>-53</sup> для β-HgS соответственно).

Также практически нерастворимым соединением является селенид ртути, который образуется из элементарной ртути и селена:



HgSe встречается в природе в виде минерала тиманита [10]. Селенид ртути не может быть синтезирован из простых веществ при комнатной температуре. Следовательно, требуется газофазная реакция или реакция в водной среде после окисления Hg<sup>0</sup> до Hg<sup>2+</sup>.

Если ртуть присутствует в окисленной форме Hg<sup>2+</sup>, для реакции с получением сульфида ртути необходим сульфидсодержащий агент:



Агентами могут быть сероводород (H<sub>2</sub>S), сульфиды щелочных металлов (например, Na<sub>2</sub>S) или некоторые тиолы (органические соединения с SH-группой). В данных процессах элементарная ртуть сначала окисляется сильными окисляющими кислотами, такими как азотная кислота до Hg<sup>2+</sup>, а затем осаждается в виде сульфида ртути.

### Мокрый синтез сульфида ртути

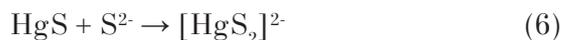
Ртуть растворяется в азотной кислоте и осаждается в виде сульфида ртути в водной фазе. В настоящее время этот процесс считается актуальным из-за его основных преимуществ:

- процесс может быть непрерывным или полупериодическим (т. е. на стадиях реакции может выделяться в ОС очень небольшое количество ртути, что делает процесс более безопасным);

- реакции в водных растворах легко контролировать, но следует отметить, что использование воды и других химических веществ значительно увеличивает количество отходов и сточных вод. Исходя из процесса мокрого синтеза сульфида ртути, растворение металлической ртути в азотной кислоте является первым и самым важным этапом. Растворение является чрезмерно медленной реакцией, в результате которой образуется нитрат ртути. Растворение ртути в азотной кислоте происходит при температуре 50–80 °С и является экзотермической реакцией. Вторым этапом является осаждение HgS с использованием раствора сульфида аммония или газообразного сероводорода. Необходимо отметить, что осаждение с использованием сульфидов

является одним из наиболее распространенных способов осаждения (удаления) неорганической ртути из сточных вод. В этом процессе сульфид (например, натрия или аммония) добавляется к водному раствору нитрата ртути для перевода растворимой ртути в нерастворимую форму – сульфид ртути. Полученный твердый осадок HgS удаляется самотёком и с использованием фильтрации, а фильтрат с остатками растворимых ионов ртути направляется обратно в окисляемый раствор. Также необходимо отметить, что процесс осаждения идёт при нейтральном значении pH, однако процесс растворения ртути происходит в кислых растворах, поэтому перед добавлением сульфидов полученный раствор нейтрализуют. Нейтрализацию и осаждение ртути проводят при температурах ниже температуры ОС.

Механизм реакции образования сульфидов ртути приведён в уравнениях 6–8.



### Осаждение HgS из раствора нитрата аммония

В этом процессе сульфид-ионы в виде раствора сероводорода, сульфида натрия или аммония добавляют в поток отходов для преобразования растворимой ртути в нерастворимую форму сульфида ртути [11]. Для преобразования всей растворимой ртути в водной фазе до нерастворимой формы в виде HgS применяется осаждающий агент (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Сульфидный осадитель в виде (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S добавляют к раствору нитрата ртути в реакционном сосуде с перемешиванием, где растворимая ртуть осаждается в виде сульфида ртути.

В таблице 1 представлены результаты обработки сульфидом при различном молярном соотношении Hg и осаждающего агента (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

Как видно из таблицы 1, при добавлении двукратного избытка сульфида аммония в осадке получается почти стехиометрический продукт с небольшим избытком серы. Соответственно рекомендуемое молярное соотношение Hg : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S = 1 : 2. В таблице также приведены данные по остаточной концентрации Hg<sup>2+</sup> в фильтрате. Для рекомендуемого соотношения Hg : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S остаточная концентрация Hg<sup>2+</sup> в фильтрате составляет 0,068 мг/л, осаждение сульфидными позволяет перевести

Таблица 1 / Table 1

Состав продукта и остатка в зависимости от соотношения Hg/S в растворе [11]  
The composition of the product and the residue, depending on the Hg/S ratio in the solution [11]

Молярное соотношение Molar ratio Hg : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	Hg в осадке, % Hg in the sediment, %	S в осадке, % S in the sediment, %	Количество Hg <sup>2+</sup> в фильтрате, мг/л The amount of Hg <sup>2+</sup> in the filtrate, mg/L
1 : 1	47,3	52,7	0,072
1 : 2	49,1	50,9	0,068
1 : 3	44,2	55,8	0,104
1 : 4	37,1	62,9	0,092
1 : 5	30,5	69,5	0,304

в сульфид ртути 99% растворённой ртути. Конверсия элементарной ртути в твёрдую нерастворимую форму составляет почти 99,8%.

### Процесс стабилизации ртути (ADA Technologies)

Порошкообразную серу (10–500 мкм) добавляют в реактор с несколькими вращающимися в различном направлении лопастями. После запуска перемешивающих лопастей заливают ртуть. Перемешивание продолжают в течение 5–10 мин (за это время происходит диспергирование ртути). Далее в смесь добавляют абразивный материал (например, песок) после чего перемешивание продолжают ещё 30 мин. Затем добавляют полисульфид кальция, натрия или любого другого щелочного или щелочноземельного металла. Полисульфид действует как активатор реакции между соединениями серы и ртутью. Далее смесь перемешивают 60–120 мин. Окончание реакции сигнализируется окончанием выделения тепла, поскольку реакция между ртутью и серой является экзотермической. Все операции не требуют нагрева. Процесс иммобилизации РСО, содержащих ртуть в количестве более 0,026 мас.% (содержание твёрдых частиц более 50 мас.%) приводит к аналогичному результату, но состоит из немного других стадий. На первом этапе РСО предварительно обрабатывают для преобразования окисленных форм ртути в элементарную ртуть. Это может быть сделано добавлением порошкообразного металла (цинк, олово или медь) в количестве 0,4–2,0 мас.% и последующим энергичным перемешиванием смеси от 20 мин до нескольких часов при нормальных условиях. После этого добавляют сульфид или полисульфид в количестве от 1 до 3 молей на моль ртути, и смесь снова перемешивают в течение нескольких часов. Количество сульфида берётся в избытке, больше, чем необходимо для превращения металлической ртути в сульфид ртути. Поскольку наличие водорастворимых

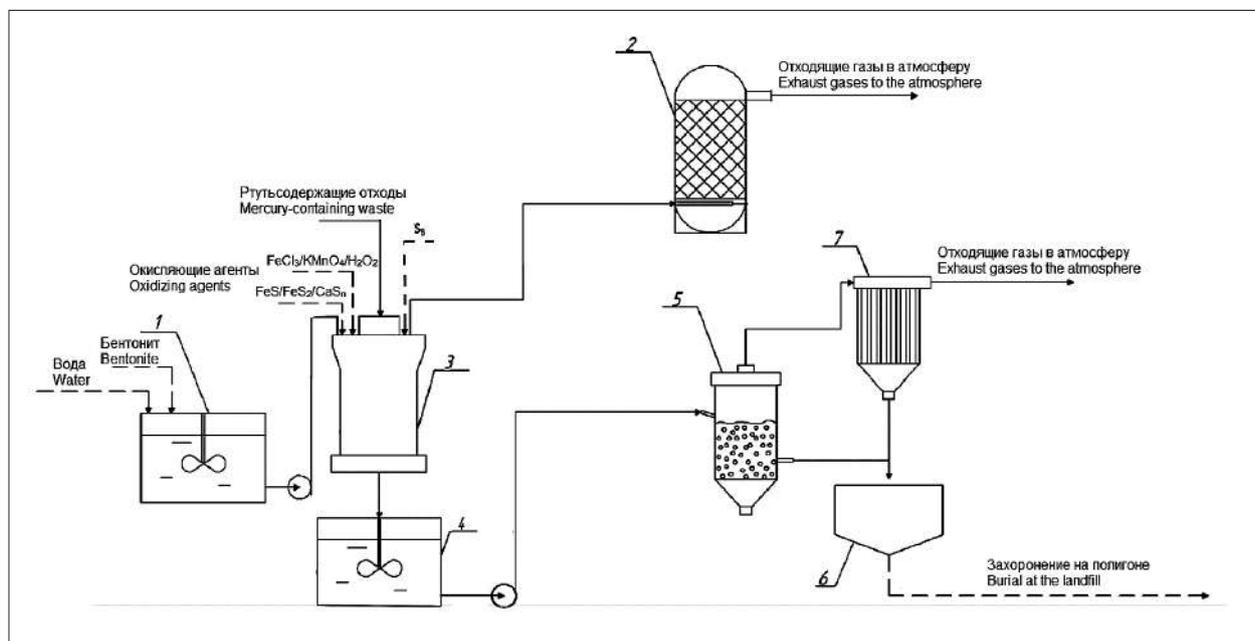
сульфидов в отходах часто регулируется законодательством, к реакционной смеси для связывания сульфидов в виде нерастворимых сульфидов железа добавляют порошкообразное железо или растворы солей двухвалентного железа. Если в составе отходов содержатся нерастворимые в воде жидкости, такие как эфирные масла или полихлорированные бифенилы, то для получения гомогенной фазы может быть добавлен диспергирующий агент. Описанный выше процесс применим к РСО с содержанием ртути от 0,01 до 100 мас.% (в том числе и к элементарной ртути). Для предотвращения образования пыли к реакционной массе добавляют до 30 мас.% воды. Данный метод показал свою эффективность и в случае наличия в РСО других тяжёлых металлов, которые также подвергались процедуре иммобилизации [12].

### Технология обезвреживания РСО, разработанная учёными РХТУ имени Д.И. Менделеева

Функциональная и аппаратная схема процесса иммобилизации ртути в РСО представлена на рисунке.

Технология, разработанная учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева, предусматривает следующие этапы:

- измельчение в шаровой или вибрационной мельнице РСО вместе с порошкообразной элементной серой (или серосодержащими соединениями, такими как сульфид железа, пирит) для диспергирования металлической ртути и иммобилизации основной массы металлической ртути и оксида ртути (до 95%);
- приготовление гомогенизирующей среды (с применением бентонита и воды);
- дообработка измельчённых изделий с добавлением растворов окисляющих реактивов сульфида железа (III), перманганата калия или пероксида водорода) для связывания остаточной массы металлической ртути до достижения значения 2,4 мг/кг, за исключением



**Рис.** Принципиальная функциональная и аппаратная схема процесса обезвреживания ртутьсодержащих отходов: 1 – бак с мешалкой; 2 – адсорбер; 3 – мельница (шаровая или вибрационная); 4 – бак с мешалкой; 5 – сушилка с кипящим слоем; 6 – контейнер; 7 – рукавный фильтр  
**Fig.** Basic functional and hardware diagram of the process of neutralization of mercury-containing waste: 1 – tank with agitator; 2 – adsorber; 3 – mill (ball or vibration); 4 – tank with agitator; 5 – fluidized bed dryer; 6 – container; 7 – bag filter

сульфида ртути, для слива реакционной массы из шаровой мельницы параллельно добавляется гомогенизирующая среда;

– сушка полученного осадка.

Особенностью данной технологии является отсутствие образования сточных вод и высокотоксичных промежуточных соединений, что соответствует принципам «зелёной» химии.

### Заклучение

В результате проведённого анализа современных технологий по иммобилизации ртутьсодержащих отходов, установлено, что существует немалое количество технологий иммобилизации, которые являются достаточно эффективными для переработки загрязнённых отходов, поскольку повышают прочность и устойчивость к выщелачиванию конечного продукта, предназначенного для захоронения, снижая риск вторичного загрязнения.

В сравнении с имеющимися зарубежными методами, разработанная учёными РХТУ им. Д.И. Менделеева технология учитывает принцип «зелёной» химии (синтез при значениях температуры и атмосферного давления, близким к условиям ОС; без образования сточных вод и высокотоксичных промежуточных соединений). Поэтому данная технология может быть использована в промышленных

масштабах для обезвреживания ртутьсодержащих отходов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-29-24212).*

### References

1. Habashi F. Mercury, physical and chemical properties // Encyclopedia of Metalloproteins. 2013. V. 1. P. 1375–1376. doi: 10.1007/978-1-4614-1533-6\_307
2. Ambrose D., Sprake C.H.S. The vapour pressure of mercury // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1972. V. 4. P. 603–620. doi: 10.1016/0021-9614(72)90082-1
3. Liu Z., Wang D., Yang S., Liu H., Liu C., Xie X., Xu Z. Selective recovery of mercury from high mercury-containing smelting wastes using an iodide solution system // J. Hazard Mater. 2019. V. 363. P. 179–186. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.001
4. Tunsu C., Ekberg C., Retegan T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury // Hydrometallurgy. 2014. V. 144. P. 91–98. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.01.019
5. Lee T.G., Eom Y., Lee C.H., Song K.S. Stabilization and solidification of elemental mercury for safe disposal and/or long-term storage // J. Air Waste Manag. Assoc. 2011. V. 61. P. 1057–1062. doi: 10.1080/10473289.2011.608615
6. Chang T.C., You S.J., Yu B.S., Chen C.M., Chiu Y.C. Treating high-mercury-containing lamps using full-scale

thermal desorption technology // J. Hazard Mater. 2009. V. 162. P. 967–972. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.129

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. 433–441. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.063

8. Makarova A.S., Fedoseev A.N. Stabilization of mercury from mercury-containing waste with sulfur and pyrite // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 81–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-081-085

9. Theoretical background, advantages and disadvantages for different S/S methods [Internet resource] [https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/cee-](https://www.geoengineer.org/education/web-class-projects/cee-549-geoenvironmental-engineering-winter-2013/assignments/stabilization-solidification)

549-geoenvironmental-engineering-winter-2013/assignments/stabilization-solidification (Accessed: 19.05.2021).

10. Liu J., Zheng M., Liu J., Lu W. Tiemannite from a micro-disseminated gold deposit in Qiongmou // Journal of Chengdu Institute of Technology. 1996. V. 23. P. 21–28.

11. Kiss J., Rehim A.A. The formation of cinnabar-metacinnabar at hydrothermal conditions (between 25–300 °C temperature) and its genetical interpretation. Report. 1976. P. 32–68.

12. ADA Technologies (undated) Technologies for mercury control and stabilization [Internet resource] [http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download\\_wiki\\_attachment.php?attId=479](http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=479) (Accessed: 02.06.2021).