

УДК 661.849

Газохимическая карбонизация ртути в производственных отходах

Ю. В. ОСТРОВСКИЙ¹, Г. М. ЗАБОРЦЕВ¹, И. М. БЕЛОЗЕРОВ², А. В. БАБУШКИН³, Д. Ю. ОСТРОВСКИЙ³, В. А. МИНИН⁴

¹ООО НПЦ “ЭЙДОС”,

ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

E-mail: ost@vni Piet-nsk.ru

²НФ ОАО ГСПИ – Новосибирский ВНИПИЭТ,

ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

³ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”,

ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630110 (Россия)

⁴ООО “Сибирские геотехнологии”,

ул. Весенний проезд, 6, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 03.12.13)

Аннотация

Рассмотрен метод газохимической карбонизации ртути в производственных ртутьсодержащих отходах (строительные отходы и грунты) предприятий ГК “Росатом” с использованием углекислого газа. Проведен термодинамический анализ реакции образования основного карбоната двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) при взаимодействии оксида ртути с углекислым газом. Исследовано влияние давления углекислого газа, температуры и времени обработки на эффект газохимической карбонизации оксида ртути. Предложена технологическая схема двухступенчатой газохимической переработки ртутьсодержащих отходов. Проведено биотестирование проб строительных отходов и грунтов, подвергнутых газохимической карбонизации ртути.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, углекислый газ, основной карбонат двухвалентной ртути, пероксид водорода, карбонизация, биотестирование

ВВЕДЕНИЕ

Продолжительное использование ртути в производственных циклах на предприятиях ГК “Росатом” приводит к тому, что этот металл и продукты его взаимодействия с атмосферой накапливаются на стенах производственных помещений и в грунте [1].

В настоящее время технологии демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов делятся на две группы. Технологии первой группы обеспечивают снижение концентрации ртути в отходах (термические и гидрометаллургические технологии); вторую группу со-

ставляют технологии, направленные на снижение подвижности ртути и общей токсичности отходов за счет изменения ее формы в отходах (технологии солидификации) [2].

При переработке больших объемов ртутьсодержащих отходов технологии второй группы предпочтительнее.

Ранее мы предложили способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией в различных материалах (грунты, кирпич, бетон и т. п.) [3]. Он включает окисление ртути водным раствором пероксида водорода с последующей обработкой раствором реагента-осадителя, в ходе чего металлическая

ртуть переводится в нерастворимое или трудно растворимое в воде соединение. В качестве реагента используют водные растворы соединений щелочных или щелочно-земельных металлов, например сульфаты, фосфаты или карбонаты. Недостатком способа является образование вторичных отходов.

Данная работа посвящена разработке технологии карбонизации ртути в твердых отходах, которая исключает вторичное загрязнение и снижает их токсичность. В частности, газохимической карбонизации ртути в виде не растворимого в воде основного карбоната двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$), полученного взаимодействием окисленных форм ртути с углекислым газом под давлением [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях по газохимической карбонизации ртути использовали оксид ртути HgO и производственные ртутьсодержащие отходы.

Экспериментальная установка для исследования газохимической иммобилизации ртути включала реактор из нержавеющей стали, помещенный в печь с электронагревом, систему подачи и сброса углекислого газа.

Обводненные пробы отходов помещали в реактор, который плотно закрывали крышкой, подавали углекислый газ под давлением, включали электронагрев и выдерживали определенное время. Далее сбрасывали давление и извлекали пробы.

Для проведения экспериментов использовали пероксид водорода квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 10929-76) и оксид ртути HgO квалификации “ч.” (ГОСТ 5230-74).

Измерение величины рН растворов проводили с помощью иономера И-120. Колориметрические измерения проводили с использованием колориметра КФК-2 и спектрофотометра DR/2010 фирмы НАСН (США). Определение ртути в растворах проводили титрованием роданидом калия по методике, приведенной в работе [5].

Рентгенографическое исследование образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker (Германия) (база данных JCPDS PDF-4 2011 г. выпуска). Дисперсионный состав образцов определяли с примене-

нием лазерного анализатора дисперсности частиц “Микросайзер-201А” (интервал дисперсности частиц 2–300 мкм). Класс опасности отходов устанавливали в “Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу” (Новосибирск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики ртутьсодержащих производственных отходов

Ртутьсодержащие отходы получены нами после извлечения из них основной части металлической ртути с помощью гравитационной технологии в концентраторе “Итомак-КГ 5.0”.

Характеристики ртутьсодержащих отходов представлены в табл. 1.

Концентрация ртути в декантате строительных отходов после обработки их в концентраторе “Итомак-КГ 5.0” составила 0.09 мг/л, грунта – почти 0.02 мг/л.

Согласно результатам биотестирования исходных образцов ртутьсодержащих отходов, строительные отходы относятся к 3-му классу опасности, а ртутьсодержащие грунты – к 4-му классу опасности.

Размер частиц ртутьсодержащих отходов (грунты и строительные отходы) варьирует в диапазоне от 1 до 300 мкм.

ТАБЛИЦА 1

Состав ртутьсодержащих отходов, %

Компоненты	Содержание, %	
	Строительные отходы	Грунты
$\text{Hg}_{\text{ок}}$	0.0048	0.00455
$\text{Hg}_{\text{мет}}$	0.0032	0.00045
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	5.50	7.70
Al	0.18	0.14
Cu	0.091	0.046
$\text{U}_{\text{общ}}$	0.017	0.012
$\text{I}_{\text{общ}}$	3.70	5.27
F^-	0.18	0.20
Cl^-	н/о	н/о
SO_4^{2-}	н/о	н/о

Примечания. 1. Влажность строительных отходов составляет 32 %, грунтов – 29.5 %. 2. н/о – не обнаружено.

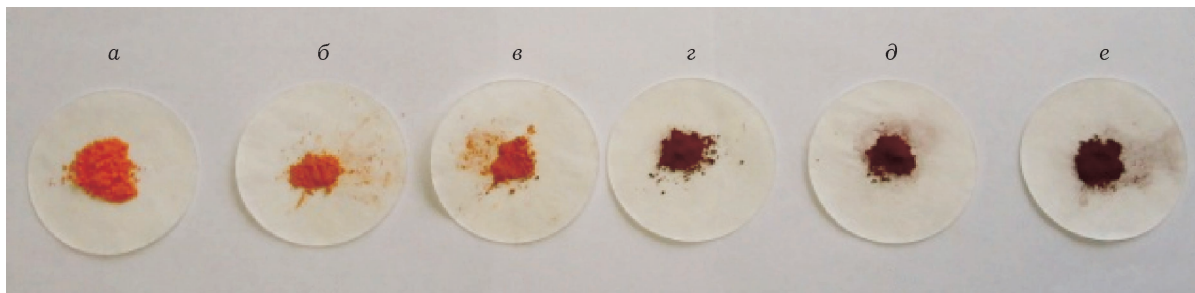


Рис. 1. Внешний вид иммобилизованных углекислым газом образцов HgO (дисперсионная среда – вода). Время обработки, ч: 0 (а), 1 (б), 2 (в), 3 (г), 5 (д), 24 (е).

При окислении металлической ртути пероксидом водорода в составе ртутьсодержащих отходов преобладает оксид ртути HgO [3], поэтому мы провели термодинамические расчеты реакции образования основного карбоната двухвалентной ртути ($HgCO_3 \cdot 2HgO$) при взаимодействии HgO и CO_2 .

Установлено, что в диапазоне температур 273–373 К равновесие реакции необратимо смещено в сторону образования основного карбоната двухвалентной ртути.

Дисперсный анализ пробы оксида ртути HgO показал, что распределение частиц по размерам в образце HgO носит бимодальный характер: наряду с крупной фракцией со средним размером около 50 мкм имеется мелкая с максимумом при 5–6 мкм.

Влияние времени обработки оксида ртути

Образцы оксида ртути HgO (0.5 г) в дистиллированной воде (25 мл) обрабатывали углекислым газом при температуре 20 °С и давлении $P = 25$ атм. Время обработки изменяли от 0 до 24 ч.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), пробы представляют собой смесь двух фаз – оксида ртути HgO и основного карбоната двухвалентной ртути $HgCO_3 \cdot 2HgO$ (рис. 1). Видно, что в обработанных образцах с увеличением времени обработки цвет проб изменяется от оранжевого (цвет исходного HgO) до красно-коричневого (цвет $HgCO_3 \cdot 2HgO$). Кроме того, снижается растворимость оксида ртути (до 5 мг/л).

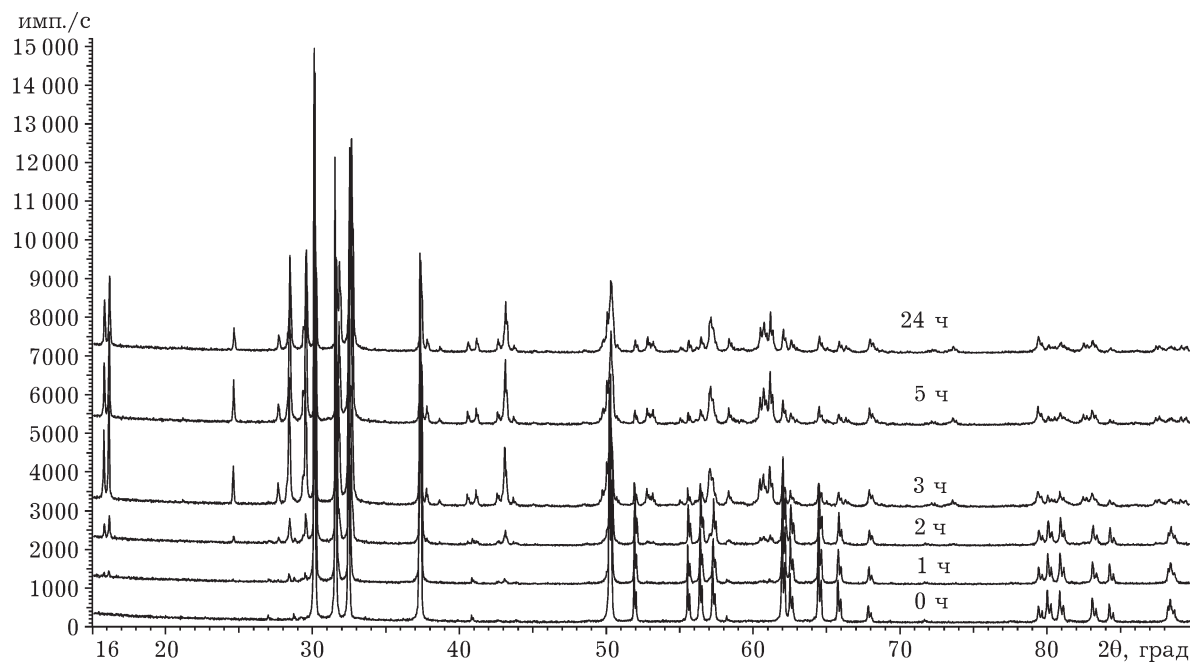


Рис. 2. Рентгенограммы иммобилизованных углекислым газом образцов HgO с различным временем обработки (дисперсионная среда – вода).

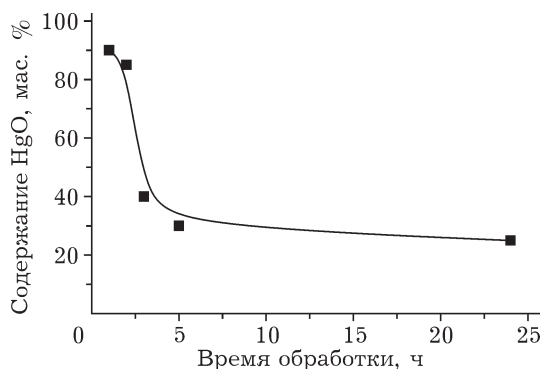


Рис. 3. Изменение концентрации HgO при его обработке углекислым газом (дисперсионная среда – вода).

По данным [6], растворимость оксида ртути в воде при 25 °С составляет 51 мг/л.

При газохимической обработке оксида ртути углекислым газом в течение 5 ч остаточное содержание HgO резко уменьшается из-за того, что на поверхности частиц оксида ртути HgO образуется $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ (рис. 2, 3).

Влияние давления углекислого газа на обработку оксида ртути

Образцы оксида ртути массой 2.0 г обрабатывали в 20 мл дистиллированной воды при различном давлении углекислого газа (время выдержки $\tau = 24$ ч, температура 20 °С). Результаты экспериментов представлены на рис. 4.

По данным РФА, обработанные пробы представляют собой смесь двух фаз – оксида ртути (II) и основного карбоната двухвалентной ртути. Установлено, что с повышением давления углекислого газа увеличивается выход $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

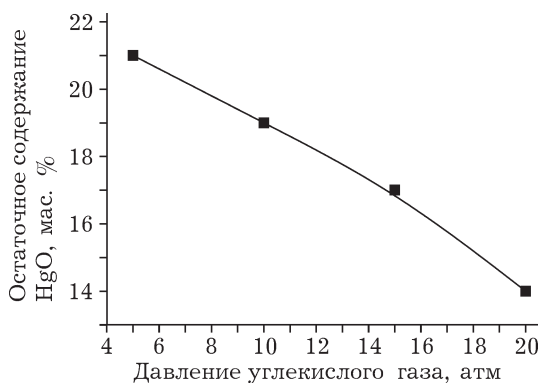


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации HgO от давления углекислого газа.

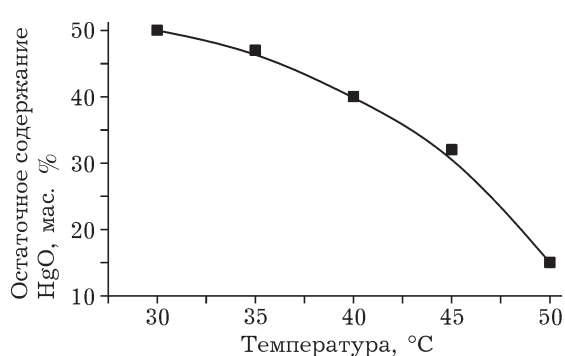


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации HgO от температуры обработки.

Влияние температуры на обработку оксида ртути

Образцы оксида ртути массой 2.0 г обрабатывали при различной температуре (время обработки $\tau = 5$ ч, давление углекислого газа $P = 25$ атм) в 40 мл дистиллированной воды. Согласно результатам РФА, пробы представляют собой смесь оксида ртути (II) и основного карбоната ртути (II). Результаты обработки HgO углекислым газом представлены на рис. 5.

Обнаружено, что при повышении температуры обработки резко возрастает выход $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$. По-видимому, это обусловлено увеличением кислотности раствора угольной кислоты при возрастании температуры обработки (табл. 2).

Оценка скорости окисления металлической ртути раствором пероксида водорода

Изучен процесс газохимической обработки металлической ртути 2.5 % раствором пероксида водорода при давлении углекислого газа $P = 25$ атм и температуре 60 °С. Линейная скорость растворения ртути в этих условиях составила 0.02 мм/ч. Установлено, что минимальный диаметр частицы ртути, кото-

ТАБЛИЦА 2

Зависимость кислотности раствора угольной кислоты от температуры при $P = 25$ атм

Температура, °C	pH	C_{H^+} , ммоль/л
20	3.93	0.117
41	3.87	0.135
51	3.86	0.138
60	3.74	0.182

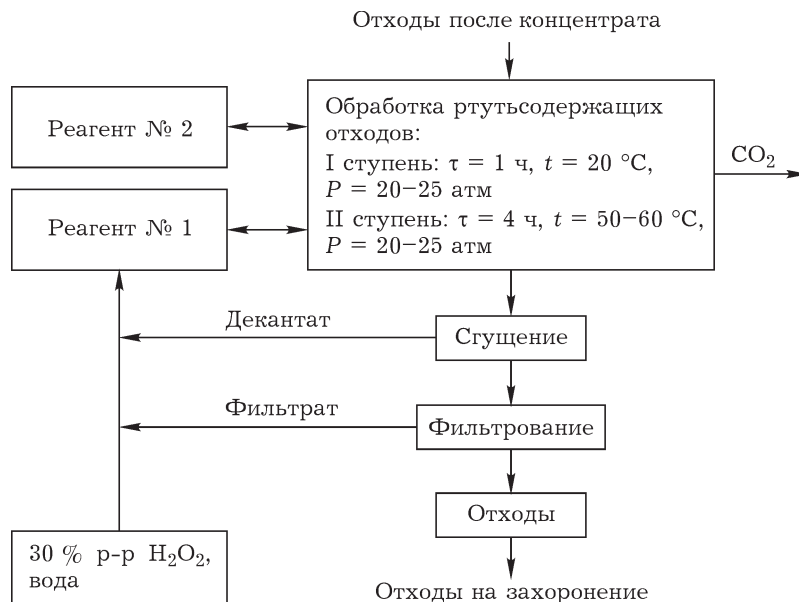


Рис. 6. Технологическая схема двухступенчатой газохимической карбонизации ртути в производственных отходах.

рая может раствориться за 1 ч при данных условиях, составляет 40 мкм.

Частицы ртути такого диаметра извлекаются в центробежном концентраторе с эффективностью более 70–80 %. Оставшиеся частицы металлической ртути будут полностью карбонизованы в течение 1 ч.

Газохимическая карбонизации ртути в отходах

Для газохимической карбонизации ртути в производственных отходах с использованием углекислого газа предложена двухступенчатая схема (рис. 6). Она предусматривает обработку ртутьсодержащих грунтов в обогреваемом автоклаве при температуре 20 °C одновременно двумя реагентами: 2,5 % раствором пероксида водорода (реагент № 1) и углекислым газом (реагентом № 2) – при давлении $P = 20\text{--}25$ атм в течение 1 ч (время разложения пероксида водорода на грунтах).

Далее пульпу нагревают до температуры 50–60 °C и выдерживают в течение 4 ч. После разделения суспензии сгущением и фильтрованием твердую фазу направляют на захоронение, а реагент № 1 – в промежуточную емкость на доукрепление пероксида водорода и далее на обработку новой партии ртутьсодержащих грунтов. Отработанный уг-

лекислый газ используется повторно или сбрасывается в атмосферу.

С помощью химического анализа определяется содержание ртути в твердой и жидкой фазах, а также концентрация пероксида водорода. Далее производится доукрепление реагента.

Данная схема позволяет многократно использовать реагент № 1, корректируя его состав по мере расхода пероксида водорода.

Согласно протоколам испытаний токсичности образцов строительных отходов и грунтов (“Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу”, 2012 г.), технология газохимической карбонизации ртутьсодержащих отходов позволяет снизить класс опасности строительных отходов с 3-го (умеренно опасные отходы) до 4-го (малоопасные отходы), а грунтов – с 4-го (малоопасные отходы) до 5-го (практически неопасные отходы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонизация ртути в производственных отходах, содержащих окисленную и металлическую ртуть, углекислым газом под давлением наряду с окислением металлической ртути пероксидом водорода позволяет снизить класс опасности ртутьсодержащих отходов за

счет образования нерастворимого в воде основного карбоната двухвалентной ртути $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ при взаимодействии HgO и CO_2 . Образование этого соединения подтверждают результаты РФА и изменение окраски образцов от оранжевого цвета (HgO) до красно-коричневого ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$). При повышении давления углекислого газа и температуры этот процесс интенсифицируется.

В случае реализации предложенной схемы двухступенчатой газохимической карбонизации ртути будет решен ряд экологических проблем, связанных с переработкой ртутьсодержащих отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Владимирова А. Г., Бабушкин А. В., Белозеров И. М., Островский Ю. В., Владимирова В. Г., Подлипский М. Ю., Минин В. А. //Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 5. С. 531–542.
- 2 Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste and Water. US EPA. August 2007. P. 262–265.
URL: <http://clu-in.org/542R07003>
- 3 Пат. 2342449 РФ, 2006.
- 4 Заявка 2013133517, 2013.
- 5 Резников А. А., Муликовская Е. Г., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
- 6 Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии, 5-е изд. Киев: Наук. думка, 1987. С. 125.