

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ  
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ  
РТУТИ**

СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ



Москва - 2000

УДК 550.4:546.49:550.4.02

Эколого-геохимические проблемы ртути (сборник научных статей) - М.: ИМГРЭ, 2000. - 180 с.

В сборнике приводятся материалы, рассматривающие эколого-геохимические аспекты поступления и распределения ртути в окружающей среде в связи с природными факторами и воздействием техногенных источников. Дается анализ процессов поведения и миграции токсичного металла в различных природных и природно-техногенных ландшафтах. Особое внимание уделяется методическим и химико-аналитическим вопросам изучения ртутного загрязнения, а также утилизации ртутьсодержащих отходов и демеркуризации загрязненных объектов и территорий.

Сборник представляет интерес для специалистов в области геохимии, экологии, гигиены и природоохранных технологий.

Ответственные редакторы:

Э.К. Буренков,

Е.П. Янин

Г. В. Макаrenchко, Н. В. Косоружкова, А. А. Волох

## Демеркуризация объектов городской среды

### Введение

Среди актуальных проблем экологии большое место занимают вопросы, связанные с загрязнением ртутью объектов городской среды – жилых, общественных и производственных помещений. Очень часто причинами возникновения ртутного загрязнения являются нарушения правил выполнения работ с ртутьсодержащими приборами, правил перевозки и хранения ртути, производственные аварии. В результате указанных выше причин довольно часто образуются и длительно действуют очаги загрязнения воздуха в жилых и общественных зданиях парами ртути или испарениями Н<sub>2</sub>-содержащих приборов.

В связи с этим большое значение приобретает проведение мероприятий по устранению ртутных загрязнений, т. е. демеркуризация объектов городской среды, которая включает обследование объектов, нахождение на выявление источника и степени загрязнения, проведение химической и химической обработки объекта, удаление и переработку продуктов демеркуризации. Одним из аспектов этой проблемы является вопрос о виде и свойствах конечных продуктов взаимодействия химических препаратов (далее условно называемых «демеркуризаторами»), используемых для меркуризации (т. е. образующихся после обработки зараженного ртутью изделия или объекта соответствующими веществами), с парами ртути и ртутью, адсорбированной различными поверхностями.

### Методика исследований

Целью настоящей работы является исследование продуктов химической демеркуризации, направленное на идентификацию образующихся соединений, определение их устойчивости и выявление эффективности того или иного метода демеркуризации.

В качестве химических демеркуризаторов применялись препараты на основе сульфидов и полисульфидов натрия, тиосульфидов натрия [5].

персульфата калия [1], а также новый препарат, разработанный ртутно-перерабатывающим предприятием «Экотром», условно обозначенный как «Э-2000».

Моделирование процессов взаимодействия демеркуризаторов со ртутью выполнялось с использованием люминофора и стеклобой, загрязнённых ртутью, являющихся основными продуктами переработки люминесцентных ламп при их утилизации. Как известно, основу действия люминесцентной лампы составляет превращение электрической энергии в энергию ультрафиолетового излучения паров ртути, находящихся в энергичную трубку, и ультрафиолетового излучения в видимое свечение люминесцирующих веществ – люминофора, главными компонентами которого являются:  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2$  и др. В виду того, что люминесцентные лампы содержат пары ртути и при разрушении могут являться источником ртутного загрязнения окружающей среды, их утилизация осуществляется специализированными предприятиями (ОООНПП «Экотром»). В настоящей работе использовались продукты переработки люминесцентных ламп – люминофор и стеклобой, загрязнённые ртутью, утилизация которых осуществляется по технологии [4].

### Результаты и их обсуждение

Анализ продуктов демеркуризации осуществлялся методом атомной абсорбции при непрерывном линейном нагреве пробы до 800 °С с последующим детектированием образовавшейся атомарной Hg на анализаторе ИМГРЭ-900 [3]. Для дополнительной идентификации указанных продуктов был использован метод рентгеноструктурного анализа [2].

Таблица 1. Влияние демеркуризаторов на процентное содержание различных форм ртути в люминофоре.

Наименование препарата, использованного для демеркуризации	Интервал температур, °С				
	<140	140-240	240-340	340-480	>480
люминофор, не обработанный демеркуризатором	89,6	5,3	1,6	2,4	1,0
2%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	66,8	12,6	7,7	10,1	2,82,8
20%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	13,9	76,5	4,8	3,8	1,0
30%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	14,0	76,1	4,8	4,0	1,1
40%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	13,8	76,0	5,0	4,3	0,9
20%-ный p-p Na <sub>2</sub> S+S	2,2	60,0	22,6	12,4	2,8

Данные термического анализа люминофора подтверждаются ртутными аналитическим исследованием: содержание элементарной ртути в люминофоре составляет 87,4-91,2 % от ее общего количества. Полученные результаты согласуются также с литературными данными, по которым температура максимального выхода атомарной ртути находится в интервале 70-160 °С. Обработка люминофора демеркуриционными препаратами на основе сульфида и полисульфида натрия приводит к снижению содержания в нем атомарной ртути, т.е. доля терморазлагаемой ртути происходит при температуре до 140 °С, уменьшается. При этом демеркуриционный эффект препарата на основе сульфида натрия зависит от концентрации используемого раствора: если 2%-ный раствор Na<sub>2</sub>S незначительно снижает содержание свободной ртути (с 89,6 % в исходном, не демеркурированном люминофоре, до 66,8 % в обработанном), то применение 20%-ного раствора Na<sub>2</sub>S позволяет уменьшить концентрацию атомарной ртути до 13,9%. Как следует из табл. 1, максимальное преобразование свободной ртути и соединения достигается при воздействии на люминофор раствора полисульфида натрия. В этом случае содержание атомарной ртути составляла 2,2 % от ее общего количества в люминофоре.

Результаты термического анализа продуктов демеркуризации материала «стеклобой + люминофор», приведенные в табл. 2, в целом согласуются с данными по демеркуризации люминофора (см. табл. 1). В этом случае максимальный демеркуриционный эффект также достигается при обработке материала полисульфидным препаратом: в зависимости 30%-ного раствора полисульфида натрия приводит к снижению содержания свободной ртути до 2,3 %.

Таблица 2. Влияние демеркуризаторов на процентное содержание терморазлагаемой ртути в материале «стеклобой + люминофор»

Наименование препарата, использованного для демеркуризации	Интервал температур, °С				
	140	140-240	240-340	340-480	480
люминофор, не обработанный демеркуризатором	17,0	44,3	24,1	10,0	4,5
20%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	14,2	41,8	28,1	13,0	3,0
30%-ный p-p Na <sub>2</sub> S	2,3	60,0	25,2	9,3	3,3

Для оценки эффективности демеркуризации, наряду с данными количества свободной ртути, необходимо располагать информацией в виде соединений, в которые преобразуется ртуть, и об их устойчивости. Как следует из табл. 1 и 2, основной формой содержания ртути в продуктах демеркуризации, образующихся при воздействии 20, 30 и 40%

ных растворов сульфида натрия, является соединение, термформе которого соответствует интервал температур 140-240°C. При использовании в качестве демеркуризатора раствора полисульфида натрия, указанное соединение продолжает доминировать, вместе с тем возрастает доля термоформы с температурным интервалом 240-340°C.

Выпония идентификацию указанных форм ртути, авторы исходили из предположения, что в продуктах демеркуризации, выпоненной препаратами, содержащими ион сульфида и избыток серы, должен образовываться сульфид ртути. Химический анализ продуктов демеркуризации, образовавшихся при воздействии полисульфида натрия, позволил установить, что доля соединения, которое по характеру растворимости может быть идентифицировано как сульфид ртути, составляет 21,6-24,0%. Сопоставление этих данных с результатами термического анализа (см. табл. 1 и 2) показывает, что процентное содержание соединения ртути, близкое к вышеприведенному, соответствует термформе с интервалом температур 240-340°C. Термический анализ эталона химически чистого сульфида ртути (рис. 1) подтверждает, что соединение, термформа которого отвечает температурному интервалу 240-340°C, может быть идентифицировано как HgS. Проведенная идентификация не противоречит литературным данным.

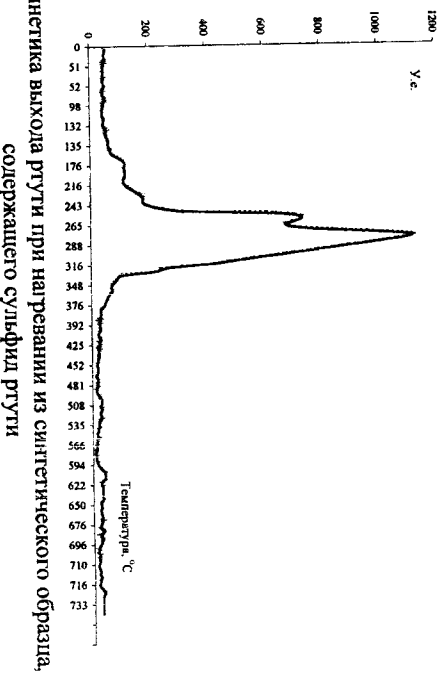


Рис. 1 Кинетика выхода ртути при нагревании из синтетического образца, содержащего сульфид ртути

Соединение, выходящее из которого соответствует интервалу температур 300-360°C, на основании сопоставления с эталоном и при сравнении с литературными данными, также могло бы быть идентифицировано как сульфид ртути. Однако результаты химического анализа люминофора, выпоненного непосредственно после демеркуризации

растворами, показали, что доля соединения, по растворимости соответствующего сульфиду ртути, составляет всего 4,1-5,0%. Полученный результат не позволяет идентифицировать сульфид ртути в продуктах демеркуризации, составляющее 76,0-76,5%.

Рентгеноструктурный анализ люминофора, проведенный спустя 6 мес. после демеркуризации 30%-ным раствором сульфида натрия, показал, что основная форма Hg в люминофоре является сульфидная (рис. 2). Это позволяет расписать формулу Hg с интервалом температур 140-240°C как химически сорбированную сульфидным ионом ртути, т.е. как «предсульфидное» образование, со временем переходящее в сульфид Hg.

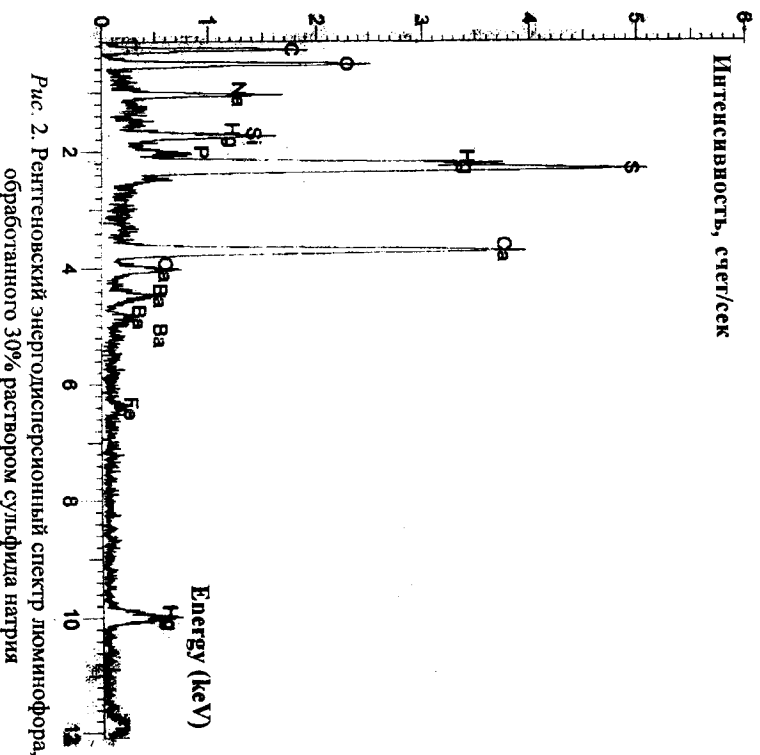


Рис. 2 Рентгеновский энергодисперсионный спектр люминофора, обработанного 30% раствором сульфида натрия

Следует отметить, что наряду с процессом формирования сульфида ртути, в люминофоре, подвергшемся демеркуризации, происходит высвобождение атомарной ртути. Так, результаты термического анализа люминофора, выпоненные через год после демеркуризации, свиде-

тельствуют о наличии свободной ртути (рис. 3; термоозонка этой формы ртути осуществлялась при температуре до 140°C).

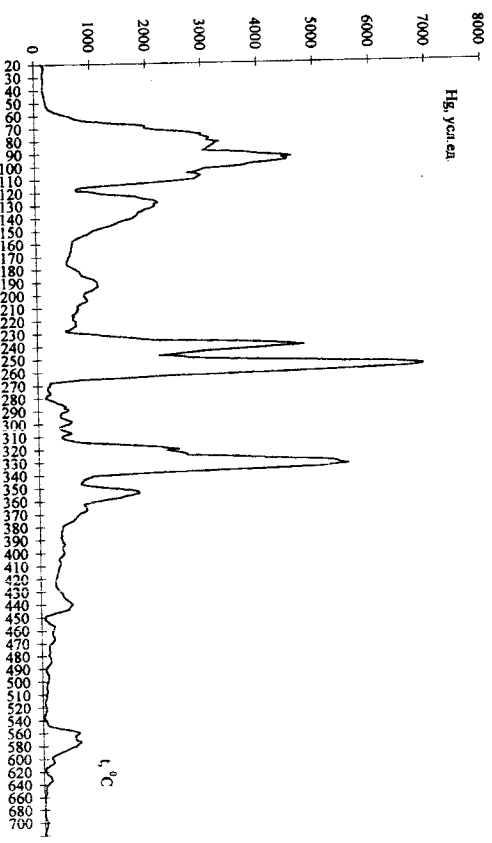


Рис. 3 Кинетика выхода ртути при нагревании из ломинофора, обработанного 30%-ным раствором сульфида натрия

В табл. 3 приведены результаты анализа ломинофора, обработанного персульфатом калия и тиосульфатом натрия.

Таблица 3. Влияние персульфата калия и тиосульфата натрия на процентное содержание различных форм ртути в ломинофоре

Наименование препарата, использованного для демеркуризации	Интервал температур, °С				
	140	140-240	240-340	340-480	480
Ломинофор, не обработанный демеркуризатором	89,6	5,3	1,6	2,4	1,0
10%-ный P-P K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	22	60,1	3,0	-	42,8
10%-ный P-P Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20,5	8,9	49,1	8,7	12,8

Из данных (см. табл. 3), следует, что в результате воздействия на ломинофор раствора персульфата калия достаточно эффективно снижается содержание свободной Hg — до 2,2 %, т. е. примерно также как при обработке ломинофора раствором полисульфида натрия (см. табл. 1). В основном Hg присутствует в виде соединения, термоформа которого соответствует интервалу 140-240°C (это соединение идентифицировано выше как адсорбированная ртуть), и соединения, температура возгонки которого выше 480°C. Идентификация этой формы ртути в настоящей работе не проводилась.

При обработке ломинофора раствором тиосульфата натрия термоформа, соответствующая сульфиду ртути (240-340°C), является преобладающей (доля выхода 49,1%). Вместе с тем в этом случае достаточно велико содержание свободной ртути, не преобразованной в соединения (20,5%), что снижает значимость препарата как средства демеркуризации.

Эффективность демеркуриционного препарата «Э-2000» определялась при непосредственном его воздействии на металлическую ртуть. Результаты химического анализа продуктов демеркуризации показали, что в этом случае ртуть преобразуется, главным образом, в сульфидную форму (до 70%). Согласно данным термического анализа (рис. 4), продуктам демеркуризации, образуемым при обработке ртутью указанным препаратом, соответствуют термоформы с температурными интервалами 240-340°C и 140-240°C. Соединение с термоформой в интервале 240-340°C выше идентифицировано как сульфид ртути. Термоформа, соответствующая интервалу 140-240°C, указывает на наличие ртути, адсорбированной серой; со временем это образование переходит в сульфид ртути.

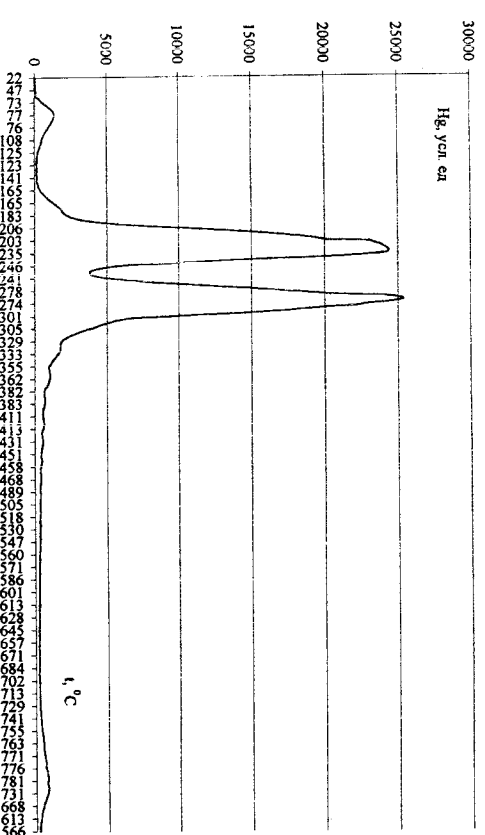


Рис. 4 Кинетика выхода ртути при нагревании из продуктов взаимодействия препарата и ртути

### Заключение

При обработке загрязненных ртутью материалов растворами сульфида натрия основной формой ее в продуктах демеркуризации яв-

ляется ртуть, адсорбированная сульфид-ионом. При этом остается значительное количество свободной ртути (от 13,8 до 66,8 %). Воздействие полисульфида натрия приводит к образованию сульфида ртути; вместе с тем в продуктах димеркуризации превалирует образование, идентифицированное как ртуть, адсорбированная сульфид-ионом. В этом случае содержание свободной ртути снижается до 2,2 %. Адсорбированная сульфид-ионом ртуть со временем (6-12 месяцев) преобразуется в сульфид ртути. Наряду с этим при длительном хранении продуктов димеркуризации, образованных в результате воздействия препаратов на основе сульфида и полисульфида натрия, имеет место и обратный процесс: выделение свободной ртути.

Препарат на основе пересульфата калия сравним по эффективности с полисульфидом натрия, который снижает содержание свободной ртути до 2,2 %. Однако сульфидная форма ртути (наиболее устойчивое соединение) в продуктах димеркуризации отсутствует. Значительное содержание свободной ртути в продуктах димеркуризации, образованных при воздействии тиосульфата натрия, не позволяет считать этот препарат эффективным димеркуризатором.

Наиболее эффективным димеркуризационным препаратом из исследованных в настоящей работе препаратов является «Э-2000», при воздействии которого на металлическую ртуть образуется, главным образом, сульфид ртути (70 %) и «предсульфидная» форма, т. е. ртуть, химически адсорбированная серой, со временем преобразующаяся в сульфид ртути.

#### Литература

1. *Лит. свид.* № 1051105 от 4.12.81 Состав для димеркуризации объектов, зараженных ртутью (Пангириев И.Б., Косорукова Н.В. и др.).
2. *Аналитическая химия ртути*. - М.: Наука, 1974. - 321 с.
3. *Волох А.А., Колесов А.А., Чернова А.Е.* Определение термостойкости методом атомной абсорбции // Геохимические исследования горючих алломераций. - М.: ИМГРЭ, 1998, с. 126-132.
4. *Макарученко Г.В.* Патент № 2050051 "Устройство для утилизации люминесцентных ламп" 1995.
5. *Методические рекомендации по контролю за организацией текущей и заключительной димеркуризации и оценке ее эффективности.* № 45-45, 1987.

## Содержание

Предисловие.....	3
В.З. Фурсов Оценочные содержания ртути в атмосфере от кембрия до современной эпохи.....	4
С.В. Кожарека, Т.И. Кухарчук, В.С. Хомич, Е.Л. Янин О состоянии и проблемах инвентаризации выбросов ртути в атмосферу... 12	
Е.Л. Янин Добыча и производство ртути в СНГ как источник загрязнения окружающей среды.....	38
Б.М. Дженбаев, В.В. Ермаков, А.М. Мурсалиев Ртуть в компонентах окружающей среды Кыргызстана.....	60
В.В. Рыжков, Н.Р. Машьянов, Н.А. Озерова Пространственно-временная изменчивость содержания ртути в углеводородных газах.....	66
С.Л. Дорожжикова, Е.Л. Янин, А.А. Волох Ртуть в почвах и озерных отложениях северных районов Томенской области.....	83
Л.С. Соколов Ртуть в окружающей среде Московского региона.....	90
С.Л. Дорожжикова Особенности распределения ртути в окружающей среде некоторых городов Томенской области.....	96
Н.И. Разенкова, А.А. Волох Виды и формы ртути в природных и антропогенных объектах.....	99
В.З. Фурсов Виды нахождения ртути в горных породах, ореолах месторождений и на участках антропогенного загрязнения.....	109
А.Л. Новожрещёнов, А.А. Волох Возможность применения метода определения термоморф ртуть в экологическом мониторинге... 125	
Е.Л. Янин Особенности распределения ртути в речной эльфитовазеве... 130	
В.В. Бесознов Утилизация ртутьсодержащих искусственных источников света на станциях демеркуризации.....	139
Е.Л. Янин Ртуть в осадках городских сточных вод.....	143
Г.В. Макаренченко, Н.В. Косоружкова, А.А. Волох Демеркуризация объектов городской среды.....	153
Е.Л. Янин О токсичности и лечебных свойствах ртути (краткий исторический экскурс).....	161

Эколого-геохимические проблемы ртути  
(сборник научных статей)

Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Редактор Т.И.Нефедова

Подписано к печати 08.06.2000.  
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 11,3.  
Тираж 150. Заказ 5-2000.  
Полиграфическая база ИМГРЭ.