



УТИЛИЗАЦИЯ РТУТИ: АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ, КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

¹Хакимов С.С., ¹Самадов Ф.Х., ¹Вафоев М. М.,

²Бобокулов А. Н., ²Тўракулов Б.Б., ²Эркаев А.У.,

¹АО "Навоиазот" 210105, Республика Узбекистан, г. Навои – 5

²Ташкентского химико-технологического института

100011, Республика Узбекистан, г.Ташкент, ул. Навои, 32

E-mail: kafedranmkt@mail.ru

Ртуть и её соединения относятся к веществам I класса опасности, а образующиеся при её использовании отходы — отработанные катализаторы хлорвинилового производства, ртутьсодержащие сорбенты газоочистки ТЭС, шламы и загрязнённые грунты — представляют собой одну из наиболее острых экологических проблем современной химической технологии и энергетики. Минаматская конвенция (2013) и Базельская конвенция закрепляют требование обращаться с такими отходами экологически безопасным способом, что стимулирует развитие технологий демеркуризации, регенерации носителей и извлечения ртути для повторного использования.

Исторически первым техническим решением стал исследование авторов [1], предложивший термическую регенерацию активированного угля - носителя ртутного катализатора. Подход был новаторским для



своего времени, но не решал задачу улавливания паров ртути и не соответствует современным экологическим нормам.

Развитие этого направления отражено в работе [2], где введена стадия хлорирования катализатора перед нагревом до 270–600 °С, что повысило степень извлечения Hg, однако породило риск образования токсичных хлоридов ртути и потребовало коррозионностойкого оборудования.

Современный уровень термической демеркуризации представлен работой [7], в которой методом вакуумной дистилляции в пилотной электропечи при 350–400 °С и остаточном давлении менее 1,33 кПа достигнута степень удаления ртути более 99,8 % при остаточном содержании менее 10 мг/кг - результат, соответствующий европейским нормативам. Принципиальное преимущество работы является герметичность оборудования и возможность обработки влажных материалов (до 20 %) без предварительной сушки, что выгодно отличает её от более ранних патентов. Недостатком остаются высокие энергозатраты процесса.

Научная работа [3] предлагает сжигание серо-импрегнированного угля в реакторе псевдоожиженного слоя с одновременным улавливанием ртути и получением тепловой энергии. Такой комбинированный подход энергетически эффективен, однако необратимо разрушает углеродный носитель и требует дополнительной газоочистки от оксидов серы, что снижает его экологическую привлекательность по сравнению с регенерационными схемами.

Альтернативой термическим методам служит химическая иммобилизация. Патент [4] переводит ртуть в малорастворимый сульфид (HgS) с помощью полисульфида кальция и окислителей. Метод



экологически безопасен и не сопровождается выделением паров Hg, но не предусматривает извлечения металла для повторного использования, что снижает его экономическую эффективность и требует длительного контроля стабильности HgS при захоронении.

В работе [5] описывается удаление ртути с активированного угля и золы уноса систем газоочистки ТЭС при 370–538 °С, позволяя регенерировать сорбент, но при многократных циклах наблюдается снижение сорбционной способности материала. Развитием этой идеи стал патент [6], предлагающий каталитически активные модифицированные сорбенты, окисляющие элементарную ртуть и допускающие многократную регенерацию — важный шаг к сокращению объёмов Hg-содержащих отходов, хотя стоимость таких материалов существенно выше традиционных.

Экспериментальным подтверждением этой концепции служит научная работа [8], где регенерируемый катализатор на основе магнитосфер золы-уноса, модифицированных оксидом кобальта (Co–MF), обеспечил около 95 % удаления Hg⁰ при 150 °С с успешной регенерацией при 400 °С. Показано, что O₂ и HCl усиливают эффективность, а SO₂ и H₂O ингибируют процесс, что даёт практические ориентиры для промышленного применения в условиях реальных дымовых газов.

Работа Лю и соавторов [9] представляет кинетическое исследование микроволновой десорбции ртути из отработанных катализаторов HgCl₂/активированный уголь: за 1500 с при 673 К содержание Hg снижено с 19500 до 149 мг/кг, что удовлетворяет требованиям ЕРА США. Метод отличается низким энергопотреблением по сравнению с классическим прогревом и позволяет получать конденсат HgCl₂ для



повторной пропитки угля, формируя замкнутый цикл - существенное преимущество перед патентами первого поколения.

Отдельного внимания заслуживает исследование Грэйдона и соавторов [10], посвящённое устойчивости ртути, связанной на серо-импрегнированных активированных углях, после захоронения. Установлено, что концентрации Hg в фильтрах остаются значительно ниже нормативного предела (0,2 мг/л), а последовательная экстракция выявила две основные формы связывания — HgS и хемосорбированную ртуть на тиофеновых группах поверхности. Работа важна тем, что оценивает не эффективность удаления, а долгосрочную экологическую безопасность уже переработанных материалов, что редко рассматривается в патентной литературе.

Анализ литературных источников показывает чёткую эволюцию подходов: ориентированных исключительно на удаление ртути без учёта экологических последствий и регенерации сорбента, к современным технологиям сочетающим высокую степень демеркуризации (>99,8 %), сохранение сорбционных свойств материала и возможность повторного использования как самой ртути, так и углеродного носителя. Ключевыми тенденциями являются: во-первых, переход от простого термического нагрева к вакуумным и микроволновым методам, снижающим энергозатраты; во-вторых, внедрение каталитически активных регенерируемых сорбентов; в-третьих, рост внимания к долговременной стабильности иммобилизованной ртути после захоронения. Общим ограничением большинства технологий остаются высокие энергозатраты и необходимость герметичных систем улавливания паров Hg, что определяет основные направления дальнейших исследований в области циркулярной утилизации ртутьсодержащих отходов.



На предприятии АО «Навоиазот» в цехе производства поливинилхлорида (ПВХ) образуется значительное количество ртутьсодержащих отходов, что обуславливает необходимость разработки технологии их переработки.

В настоящей работе предложена технология утилизации ртутьсодержащих отходов, основанная на использовании растворимости хлорида ртути(II) (HgCl_2). При термической обработке отходов при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов достигается перевод хлорида ртути в раствор со степенью извлечения до 95 %. Из полученного раствора путём химического осаждения выделяются сульфид ртути (HgS) и натрия. После промывки и сушки осадка получают киноварь - кристаллический продукт красновато-чёрного цвета, представляющий собой практически нерастворимую и химически устойчивую форму ртути.

Оставшаяся твёрдая углеродная фаза, содержащая остаточные количества хлорида ртути, подвергается стадии сульфидирования сульфидом натрия (Na_2S) при стехиометрическом избытке реагента 95–105 % от теоретически необходимого количества. В результате данной реакции остаточная ртуть переводится в химически инертную сульфидную форму (HgS), характеризующуюся низкой растворимостью и минимальной миграционной способностью в окружающей среде. Обработанный материал с использованием связующих компонентов формуется в брикеты размером 10–30 см, пригодные для последующего размещения на специализированных полигонах захоронения отходов.

Таким образом, предлагаемая технология обеспечивает не только экологически безопасное обезвреживание ртутьсодержащих отходов, но и позволяет попутно получать товарные соединения сульфида натрия, что повышает экономическую эффективность процесса.



Список использованных литератур

1. SU100406A1 — «Способ регенерации носителя — активированного угля ртутного катализатора» (1955).
2. US3981967 — "Process for the recovery of bound mercury from mercury-containing catalysts" (1976).
3. US4701212 — "Recovery of mercury and heat energy from waste using fluidized beds" (1987).
4. RU2400545C1 — «Способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов» (2010).
5. US7217401B2 — "Mercury removal from activated carbon and/or fly ash".
6. US10668430 — "Sorbents for the oxidation and removal of mercury".
7. Kenzhaliyev B. et al. Предварительное удаление ртути из сорбентов на основе обеднённого угля методом термического вакуума с последующей экстракцией композита драгоценных металлов // Journal of Composites Science. 2024. Vol. 8, № 9. DOI: 10.3390/jcs8090367.
8. Yang J., Zhao Y., Zhang J., Zheng C. Regenerable cobalt oxide loaded magnetosphere catalyst from fly ash for mercury removal from coal combustion flue gas // Environmental Science & Technology. Vol. 48, № 24.
9. Liu P., Liu C., Hu T., Shi J., Zhang L., Liu B., Peng J. Kinetic study of microwave enhanced mercury desorption for the regeneration of spent activated carbon supported mercuric chloride catalysts // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 408. Art. 127355.



10. Graydon J.W. et al. Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control // Journal of Hazardous Materials. 2009.