УДК 546.49;121 546.492

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИМИТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ РТУТИ В ОТХОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНСТРУМЕНТОВ МНОГОВАРИАНТНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2020 г. А. С. Макарова^{*a*, *}, В. П. Мешалкин^{*a*, *b*}, А. Н. Федосеев^{*a*, **}, Р. Р. Кантюков^{*c*}, К. Ю. Колыбанов^{*d*}

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия ^bБашкирский государственный университет, Уфа, Россия ^cООО "Газпром ВНИИГАЗ", Московская область, Россия ^dМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия *e-mail: annmakarova@mail.ru **e-mail: Andrew7080@yandex.ru Поступила в редакцию 31.03.2020 г. После доработки 06.04.2020 г. Принята к публикации 15.05.2020 г.

Предложена методика проведения и выполнены многофакторные эксперименты по определению эффективности имитационных процессов химической иммобилизации ртути в отходах, реализуемых с использованием принципов зеленой химии и с учетом различных внешних условий: длительность взаимодействия ртути с серой; количество серы; наличие воды; с применением способов обеспечения постоянного обновления площади контакта фаз (растирание реакционной смеси: вручную, шаровой или вибрационной мельницами). В результате системного анализа результатов имитационных многофакторных экспериментов с применением инструментов многовариантной визуализации больших массивов данных в виде различных диаграмм (лепестковые, линейчатые, пузырьковые и тепловые) установлено следующее: возможность химической иммобилизации в течение 90 мин более 95 мас. % металлической ртути при взаимодействии с элементной серой при начальном содержании ртути в отходах около 10 мас. %; стабильный результат по иммобилизации в вибрационной мельнице; наличие небольшого количества воды (не более 50 мас. % от веса реакционной массы) положительно влияет на процесс иммобилизации.

Ключевые слова: визуализация данных, зеленая химия, иммобилизация, лепестковая диаграмма, отходы, пузырьковая диаграмма, ртуть, тепловая диаграмма **DOI:** 10.31857/S0040357120050139

введение

Современные международные руководящие научно-технические материалы по экологически безопасному обращению с ртутьсодержащими техногенными и коммунально-бытовыми отходами рекомендуют уделять большее внимание не извлечению металлической ртути, а ее связыванию (или иммобилизации) в составе отходов с возможностью их последующего захоронения.

При планировании и системном анализе результатов многофакторных экспериментов при инжиниринге энергоресурсоэффективных химико-технологических процессов (**XTII**) и химикотехнологических систем [1, 2] с использованием принципов зеленой химии [3, 4] и концепций логистики ресурсосбережения [1] необходимо одновременно учитывать большое количество самых различных факторов или условий [5], таких как объем образования отходов, показатель энергоэффективности, опасность применяемых реагентов, полупродуктов и получаемых веществ для человека и окружающей среды и т.п. Несомненный научно-технический интерес представляют исследования по системному анализу эффективности имитационных процессов иммобилизации ртути в ртутьсодержащих отходах (**PCO**), таких как медицинские термометры, люминесцентные лампы, реле и переключатели, батарейки и др.

Необходимо отметить, что токсичность ртути зависит не от общего ее содержания в почве и/или отходах, а определяется формой состояния ртути, обусловливающей ее мобильность и биодоступность для растений [6]. В соответствии с этим процессы иммобилизации ртути и других тяжелых металлов в отходах за счет их адсорбции твердыми веществами или осаждения в виде малорастворимых соединений являются одними из эффективных ХТП снижения опасности химических веществ для окружающей среды [7]. В настоящее время процессы химической иммобилизации ртути в РСО [8] в соответствии с "Техническими руководящими принципами экологически обоснованного регулирования отходов, состоящих из ртути или соединений ртути, содержащих их или загрязненных ими" (UNEP/CHW.12/5/Add.8/Rev.1), представленными на конференции сторон Базельской конвенции в 2015 году, являются одними из способов экологически безопасного удаления ртути и ее соединений из РСО.

Известна возможность химической иммобилизации ртути в РСО в результате использования различных серосодержащих соединений, включая серу, сульфид железа и пирит [9], полисульфид кальция [8, 10], серополимеры [11] и т.д. В результате ХТП химической иммобилизации в отходах образуется нерастворимый и стабильный в широком интервале температур сульфид ртути [10]. Обезвреженные с использованием этого ХТП отходы, содержащие иммобилизованную ртуть, в ряде стран, включая Российскую Федерацию, могут быть захоронены на полигоне.

Целью настоящей работы является системный анализ эффективности имитационных процессов химической иммобилизации металлической ртути в РСО при нормальных условиях с образованием сульфида ртути при добавлении в них элементной серы.

Рассмотрим основные предпосылки и условия проведения имитационных процессов химической иммобилизации ртути в отходах. Элементная сера не представляет большую опасность для окружающей среды и человека. Реакция между ртутью и серой может протекать при нормальных условиях, что соответствует принципу зеленой химии "энергосбережение" [3, 4]. Однако необходимо отметить, что при реакции ртути с серой в нормальных условиях на поверхности шариков ртути быстро образуется пленка из сульфида ртути. препятствующая дальнейшему протеканию реакции. Для обеспечения полного взаимодействия ртути с серой необходимо постоянно обновлять площади контакта реагирующих фаз, что в проводимых экспериментах обеспечивалось либо ручным растиранием реакционной массы в ступке, либо помолом реакционной массы в шаровой или вибрационной мельнице. Необходимо отметить, что использование шаровых и планетарных мельниц считается довольно перспективным в России и за рубежом, причем главными преимуществами этих аппаратов является то, что первые требуют гораздо меньше металла для производства и потребляют гораздо меньше энергии для работы [12].

Другим условием реализации процесса химической иммобилизании ртути в соответствии с принципами зеленой химии являлось отсутствие сточных вод, поэтому в имитационных процессах исследовалась возможность проведения реакции между металлической ртутью и элементной серой или при отсутствии, или при незначительном количестве волы. Желательность наличия незначительного количества волы в имитационной реакционной системе обусловлена большей энергоэффективностью и безопасностью мокрого помола [13]. Сухой помол протекает труднее, чем мокрый помол – энергия мокрого измельчения на 20% меньше, чем сухого [14], в том числе и за счет того, что мельчайшие частицы материала налипают на поверхности мелющих тел и удерживают на своей поверхности пузырьки воздуха. В свою очередь, смесь мельчайших твердых частиц с воздухом, осевшая на мелющих поверхностях, обладает амортизирующей способностью, смягчающей силу удара мелющих тел. Для устранения этого эффекта при сухом помоле настоятельно рекомендуется непрерывно удалять из мельницы запыленный мельчайшими частицами материала воздух или газовоздушную смесь, что в случае иммобилизации металлической ртути является не самой простой задачей, так как удаляемый воздух будет сильно загрязнен ртутными парами.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Авторами предложена методика системного анализа результатов многофакторных экспериментов по эффективности имитационных процессов химической иммобилизации металлической ртути элементной серой с учетом различных факторов или условий: длительность взаимодействия ртути с серой, количество серы в реакционной смеси, различная интенсивность обновления реагирующих фаз.

При выполнении многофакторных экспериментов в качестве объекта исследования, имитирующего РСО, выбраны медицинские термометры. Состав отходов, содержащих термометры, смоделирован в виде двухкомпонентной смеси, содержащей 90 мас. % толченого стекла и 10 мас. % металлической ртути. В экспериментах использовалось толченое стекло с дисперсностью частиц до 100 микрон. Целевым показателем эксперимента, количественно характеризующим результат каждого отдельного опыта, являлся показатель в виде мас. % образовавшейся иммобилизованной ртути от ее исходной массы в составе имитирующей реакционной смеси. Причем эксперимент считался удачным при иммобилизации 90 мас. % и более изначально содержащейся в отходах ртути.

Независимыми внешними варьируемыми факторами эксперимента, влияющими на эффективность имитационного процесса химической иммобилизации ртути в РСО с образованием сульфида ртути, являлись следующие: количество исходных веществ, добавляемых к реакционной массе (воды и серы); время реакции, которое в данном исследовании равно времени растирания реакционной массы (это допустимо, так как по окончании времени растирания немедленно происходит исследование реакционной массы на остаточное содержание мобильной ртути), кроме того, необходимо отметить, что без постоянного обновления поверхности контакта фаз реакция ртути с серой практически не происходит за счет образования на поверхности частиц ртути сульфидной пленки; способ обеспечения постоянного обновления фаз реагирующей системы: ручное растирание в ступке, помол в шаровой или вибрационной мельнице.

Всего проведено более 80 экспериментов по анализу эффективности имитационных процессов химической иммобилизации ртути.

Для проведения системного анализа эффективности процесса химической иммобилизации ртути (по величине процента иммобилизации) по результатам многофакторных экспериментов использованы различные инструменты визуализации графической зависимости для больших массивов данных, включающих значения показателя процента иммобилизованной ртути от переменных факторов экспериментов с применением программы для работы с электронными таблицами Microsoft Excel¹. В качестве инструментов многовариантной визуализации полученных в экспериментах больших массивов данных использованы три типа графических отображений многофакторной информации: лепестковые диаграммы; тепловые карты и линейчатые диаграммы; пузырьковые диаграммы [15]. Лепестковая диаграмма — это диаграмма, в которой для каждого ряда данных одного вида или категории предусмотрена своя ось. Лепестковая диаграмма позволяет сравнить агрегированные значения нескольких рядов данных. Каждое значение ряда данных, отвечающее определенным условиям (например, время проведения реакции), соединено с другими рядами данных, отвечающих тем же условиям, замкнутой линией, образующей один слой или лепесток [16].

Тепловая карта – это графическое представление данных, где индивидуальные табличные значения контрольных переменных отображаются при помощи цвета [17]. Линейчатая диаграмма — это изображение совокупности прямоугольных зон, длины которых пропорциональны значениям отображаемых ими переменных (в диаграммах этого типа категории обычно располагаются по вертикальной оси, а величины – по горизонтальной). Линейчатые диаграммы используются для отображения дискретных данных – результатов сравнения одной или нескольких контролируемых переменных (например, содержание компонентов реакционной массы), располагаемых по вертикальной оси, при разных факторах или условиях эксперимента (например, время взаимодействия компонентов), располагаемых по горизонтальной оси [16]. Пузырьковая диаграмма это двумерная диаграмма, позволяющая сравнивать три и более набора значений или пар данных. Пузырьковая диаграмма представляет собой разновидность точечной диаграммы, в которой точки данных заменены пузырьками, размеры которых служат дополнительным измерением данных. На пузырьковой диаграмме, как и на точечной, нет оси категорий. Горизонтальная и вертикальная оси являются осями значений, или контролируемых переменных. В дополнение к значениям переменных Х и У, наносимым на точечную диаграмму, на пузырьковой диаграмме показаны также значения переменных Z(размер), кроме того, информацию о дополнительных контролируемых переменных эксперимента могут нести цвет пузырька и его штриховка [18].

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МНОГОФАКТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты многофакторных экспериментов по системному анализу эффективности имитационных процессов иммобилизации ртути (мас. % иммобилизации ртути) в зависимости от количества добавляемой воды и серы, а также от времени реакции представлены в виде лепестковой диаграммы на рис. 1, содержащей 3 лепестка (слоя), характеризующих проведение реакций при времени реакции (продолжительности растирания или помола), равном 75, 90 и 105 мин. Необходимо отметить, что такой фактор, как время реакции, напрямую связан с энергоэффективностью процесса, так как это время эквивалентно времени помола и, соответственно, затратам электроэнергии на работу мельниц. На данной диаграмме по оси отложен процент иммобилизации металлической ртути в отходах, критериальное значение по иммобилизации 90 мас. % содержащейся в отходах ртути отмечено пунктирной линией. Отдельные оси диаграммы отображают различные условия прове-

¹ https://products.office.com/ru-ru/excel



Рис. 1. Лепестковая диаграмма зависимости степени иммобилизации ртути от содержания воды и серы в реакционной массе.

дения экспериментов, которые отличаются такими факторами, как процент добавляемых к реакционной массе воды и серы. Для построения данной диаграммы результаты экспериментов, проведенных при сходных факторах (содержание серы и воды в определенном диапазоне), сгруппированы и усреднены.

Лепестковая диаграмма результатов экспериментов на рис. 1 позволяет установить определенную нестабильность значений процента иммобилизации ртути при взаимодействии с серой в лабораторных условиях, что может быть обусловлено человеческим фактором при длительном ручном растирании в ступке и наличием застойных зон при помоле в мельницах. Также необходимо отметить некоторую трудность технологической операции полного извлечения реакционной массы из мельниц, обусловленную конструкцией барабана. Тем не менее из анализа рис. 1 видно, что при 90 мин иммобилизация ртути выше 90 мас. % достигается в присутствии небольшого количества воды (менее 50 мас. % от веса реакционной массы) при содержании серы в реакционной массе более 20 мас. % и при отсутствии воды при содержании серы более 25 мас. %. Существует также единичный эксперимент по достижению 92.5 мас. % иммобилизации ртути в шаровой мельнице при содержании серы 9.6 мас. % и воды 34 мас. % от веса реакционной массы.

Для более детального системного анализа результатов экспериментов влияния количества добавляемой серы на степень иммобилизации ртути в РСО использован другой инструмент визуализации результатов эксперимента – совмещенные тепловая карта и линейчатая диаграмма на рис. 2. На тепловой карте каждая горизонтальная строка (или ряд) характеризует отдельный опыт, проводимый при определенных факторах, а каждый столбец – время реакции. Цвет ячейки показывает уровень иммобилизации ртути: цвет меняется от светло-серого к черному, причем темно-серый оттенок vстановлен для 90 мас. %, а черный для 95 мас. %. Для визуализации переменных факторов эксперимента (процент добавленной к реакционной массе воды и удельное количество добавленной элементной серы в граммах на 1 г ртути) использована линейчатая диаграмма, в соответствии с которой все экспериментальные данные сначала ранжируются по убыванию по количеству добавляемой в исследуемую смесь воды, а потом по возрастанию количества добавленной серы.

Системный анализ результатов многофакторного эксперимента на рис. 2 показывает, что наличие незначительного количества воды в реагирующей системе положительно влияет на эффективность процесса иммобилизации ртути в ртутьсодержащих отходах при взаимодействии с серой. Также необходимо отметить, что при из-



Рис. 2. Совмещенные тепловая карта и линейчатая диаграмма для анализа степени иммобилизации ртути от количества добавляемых воды и серы.

бытке серы 3 г на 1 г ртути желаемый результат удается достигнуть в более чем 70 мас. %.

Необходимо заметить, что помимо наличия воды и серы в реагирующей смеси еще одним значимым фактором, влияющим на эффективность процесса, является использование способа постоянного обновления фаз в смеси. Для системного анализа влияния этого фактора использована пузырьковая диаграмма на рис. 3, на которой совмещены все 5 независимых внешних факторов. По оси X отложено время взаимодействия ртути с серой, по оси Y – мас. % иммобилизованной ртути. Размер каждого пузырька на рис. 3 (обозначенный также числовым значением в выноске) показывает сколько грамм элементной серы на 1 г металлической ртути добавлено в систему. Цвет пузырька отображает наличие или отсутствие воды в реагирующей системе: серым обозначены эксперименты, когда в систему было добавлено до 50% воды, черным — более 50 мас. %. Разного типа штриховка отображает способ постоянного обновления фаз в смеси. Из рис. 3 видно, что желаемый минимум показателя эффективности процесса иммобилизации — иммобилизация 90 мас. % и более содержащейся в РСО ртути, обозначенный на диаграмме штрихлунктирной линией, достигается при взаимодействии серы со ртутью не менее 90 мин.



Вибрационная мельница: ртуть-сера-стекло-вода

Рис. 3. Пузырьковая диаграмма результатов исследования эффективности взаимодействия ртути с серой при различных условиях (наличие или отсутствие воды в реагирующей системе, количество серы, ручное растирание или помол в различных типах мельниц, время взаимодействия).



⁽от 50%)

Рис. 4. Подробный фрагмент пузырьковой диаграммы результатов исследования взаимодействия ртути с серой при различных условиях (время взаимодействия 90 мин — время растирания или помола в мельницах различного типа).

Поскольку важным показателем проведения химических процессов на основе принципов зеленой химии является показатель энергоэффективности ХТП, то наиболее значимы результаты экспериментов при минимальном времени помола, т.е. при 90 мин. Эксперименты, проведенные в течение 90 мин и обеспечивающие иммобилизацию более 90 мас. % ртути в РСО на рис. 3, обведены жирной пунктирной линией и представлены с большим разрешением на рис. 4.

⁽от 50%)

Системный анализ полученных экспериментальных данных, представленных на фрагменте пузырьковой диаграммы на рис. 4, позволил сделать следующие выводы: 1) иммобилизация ртути боле 90 мас. % за 90 мин может достигаться при значительном избытке серы (от 1.6 г на 1 г ртути), при этом необходимо отметить, что по стехиометрии для образования сульфида ртути при реакции ртути с элементной серой требуется всего 0.16 г на 1 г ртути; 2) иммобилизация металлической ртути в отходах при взаимодействии с серой одинаково эффективно протекает как без воды, так и в присутствии незначительного количества воды (менее 50 мас. % от общего веса реакционной массы); 3) меньший расход серы (от 1.6 до 3 г на 1 г ртути) достигается при использовании шаровой или вибрационной мельницы. Получить подобные результаты при ручном растирании реакционной смеси удалось только в эксперименте, в котором избыток серы составлял 10 г на 1 г ртути.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Системный анализ результатов, представленных с применением различных инструментов визуализации больших массивов данных о проведенных многочисленных многофакторных экспериментов по исследованию эффективности имитационных процессов химической иммобилизации ртути в отходах при начальной концентрацией ртути около 10 мас. %, научно обосновывает возможность иммобилизации более 95 мас. % ртути при взаимодействии с элементной серой в течение 90 мин.

Установлено, что стабильная эффективность имитационных процессов химической иммобилизации 95–97 мас. % металлической ртути достигается при добавлении к РСО серы в количестве 3 г на 1 г металлической ртути. Добавление небольшого количества воды (не более 50 мас. % от веса реагирующей массы) положительно влияет на процесс иммобилизации. Полученные результаты могут использоваться для энергоэффективных химических процессов захоронения техногенных и коммунально-бытовых РСО.

Авторы выражают благодарность студенту 4 курса дневного отделения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева — П.А. Оксененко за помощь в подготовке графических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-24212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств // Основы теории и наилучшие практические результаты. М.: Химия, 2010. С. 393.

- Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы энергоресурсоэффективных экологически безопасных технологий нефтепереработки. М.: НГУ "ХПИ", 2011.
- Tundo P., Anastas P., Black D.S., Breen J., Collins T.J., Memoli S., Miyamoto J., Polyakoff M., Tumas W. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 7. P. 1207.
- 4. *Tarasova N.P., Nefedov O.M., Lunin V.V.* Chemistry and problems of sustainable development and protection of the environment // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 6. Р. 439. [*Тарасова Н.П., Нефедов О.М., Лунин В.В.* Химия и проблемы устойчивого развития и сохранения окружающей среды // Усп. хим. 2010. Т. 79. № 6. С. 491.]
- Makarova A.S., Baurin D.V., Gordienko M.G., Kudryavtseva E.I., Grosheva V.D., Yakubovich L.M. Algorithm of multi-criterion green process assessment for renewable raw materials bioconversion // J. Cleaner Prod. 2017. V. 162. P. 380.
- 6. *Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L.* Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability // J. Environ. Qual. 2005. V. 34. № 1. P. 49.
- 7. Портнова А.В., Вольхин В.В. Иммобилизация ионов меди (II) гуминовой кислотой, переведенной в малорастворимое состояние // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 71.
- Hagemann S. Technologies for the Stabilization of Elemental Mercury and Mercury-Containing Wastes. GRS Report 252. Cologne: Gesellschaft f
 ür Anlagenund Reaktorsicherheit (GRS), 2009.
- Svensson M., Allard B., Düker A. Formation of HgS– Mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂ // Sci. Total Environ. 2006. V. 368. P. 418. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.040
- Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Бахонина Е.И., Ионов В.И. Дезактивация (иммобилизация) ртути с использованием серосодержащих соединений // Вестн. Акад. наук Респ. Башк. 2015. Т. 20. № 4 (80). С. 11.
- López-Delgado A., López A., Alguacil F.J., Padilla I., Guerrero A. A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part I: Characterization of materials // Rev. Metal. 2012. V. 48. № 1. P. 45.
- 12. Vaitekhovich P.E., Semenenko D.V. Specific Features of the Motion of the Charge in Inner-Rolling Planetary Mills // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 5. P. 537. [Вайтехович П.Е., Семененко Д.В. Особенности движения загрузки в планетарных мельницах // Теор. осн. хим. технол. 2005. Т. 39. № 5. C. 568.]
- 13. Kotake N., Kawaguchi T., Koizumi H., Kanda Y. A fundamental study of dry and wet grinding in bending tests

on glass—effect of repeated impact on fracture probability // Miner. Eng. 2004. V. 17. P. 1281.

- Bu X., Chen Y., Ma G., Sun Y., Ni C., Xie G. Wet and dry grinding of coal in a laboratory-scale ball mill: Particlesize distributions // Powder Technol. 2019. V. 359. P. 305.
- 15. Клименко В.С. Обзор современных методов визуализации многомерных данных для задач анализа сенсорных данных // Сб. тр. Международной научной конференции Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета и Научно-исследовательского центра физикотехнической информатики СРТ2019. Нижний Новгород, 2019. С. 344.
- Служба поддержки Майкрософт (2020) Типы диаграмм. Ехсеl для Интернета. https://support.microsoft.com/ru-ru/office/%d1%82%d0%b8%d0%bf%d1%8b-%d0%b4%d0%b8%d0%b0%d0%b3%d1%80%d0%b0%d 0%bc%d0%bc-10b5a769-100d-4e41-9b0f-20df0544a683. Дата обращения: 15.03.2020.
- 17. Wilkinson L., Friendly M. The history of the cluster heat map // Am. Stat. 2009. V. 63. № 2. P. 179. https://doi.org/10.1198/tas.2009.0033
- Microsoft Support (2020) Present your data in a bubble chart. https://support.microsoft.com/en-us/office/present-your-data-in-a-bubble-chart-424d7bda-93e8-4983-9b51-c766f3e330d9. Cited 15 March 2020.
- 19. *Starr B.* How to design bubble charts; https://vis-age.co/data-visualization-101-bubble-charts