

ODSTRAŇOVÁNÍ RTUTI Z KYSELÝCH ROZTOKŮ CHLORIDU RTUŤNATÉHO SORBENTY PŘIPRAVENÝMI KATALYZOVANOU VULKANIZACÍ ROSTLINNÝCH OLEJŮ

KAREL SVOBODA^a, TOMÁŠ RUŽOVIČ^{a,b},
MICHAEL POHOŘELÝ^{a,b}, MILOSLAV HARTMAN^a
a MICHAL ŠYC^a

^a Ústav chemických procesů AVČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, ^b Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
svoboda@icpf.cas.cz

Došlo 18.10.21, přijato 20.11.21.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: inverzní vulkanizace rostlinných olejů, sorbenty rtuti, kyselé roztoky Hg²⁺, vlivy na sorpci, sulfid rtuťnatý

● <https://doi.org/10.54779/chl20220048>

Úvod

Při spalování odpadů, např. tuhých komunálních odpadů (TKO), jsou nejběžnějšími znečišťujícími látkami přítomnými ve spalinách prach, HCl, NO_x, SO₂ a některé těžké kovy (včetně rtuti)^{1,2}. Koncentrace plynného chlorovodíku ve spalinách jsou obvykle několikanásobně vyšší než koncentrace SO₂, a proto se k samostatnému odstranění HCl často využívá rychlé ochlazení spalin a selektivní absorpce HCl do horké vody. Kyselý roztok po selektivní absorpci HCl do vody obsahuje část rtuti a také část prachových částic nezachycených na filtrech. Těkavější sloučeniny těžkých kovů (hlavně Cd, Pb, Cu, Zn, částečně Hg) jsou nesené hlavně na částicích popílku zachycených ve filtrech. Roztok HCl z rychlého ochlazení spalin a absorpce do vody lze použít k vyluhování Cd, Zn, Cu a Pb z popílku³⁻⁶ a pozdější separaci a získávání vybraných těžkých kovů^{6,7}. Odpadní kovová rtuť má dnes zápornou tržní cenu a technologicky se nevyplácí ji izolovat z odpadních proudů, kde je jí příliš málo. Na druhé straně by rtuť měla být kvůli své toxicitě odstraněna z kapalných a pevných zbytků po spalování TKO ve formě pokud možno neškodné, netoxické sloučeniny^{8,9}. Navzdory pokroku při hledání nových metod odstraňování, stabilizace a detoxikace sloučenin rtuti ve formách stabilních sloučenin s nízkou nebo minimální biologickou dostupností⁹⁻¹² se zdá, že sulfid rtuťnatý (HgS) dosud zůstává jedinou netoxickou formou rtuti vhodnou pro dlouhodobé skladování a skládkování. Při přeměně elementární rtuti a vodo-

rozpuštěných sloučenin rtuti (zejména HgCl₂) na HgS zůstává hlavním problémem, jaké chemické činidlo a jaký proces (pokud možno ekologický, šetrný k životnímu prostředí) by měl být použit. Poměrně jednoduchá chemická metoda, srážení sulfidu rtuťnatého z vodných roztoků obsahujících Hg²⁺, je založena na přidání roztoku Na₂S nebo polysulfidu sodného (Na₂S_x). Tato metoda je jednoduchá, ale spíše nevhodná pro kyselé roztoky v důsledku rozkladu sulfidů a úniku toxického sulfanu^{13,14}. Navíc srážení HgS (v závislosti na složení roztoku) nemusí být vždy dostatečně selektivní. Další alternativou je vazba rtuti (Hg²⁺ iontů) adsorpcí/chemisorpcí na částice aktivního uhlí nebo jiného porézního sorbentu impregnovaného sírou pro tvorbu netoxického HgS. Iontoměničové pryskyřice s funkčními skupinami -SH jsou v zásadě vhodné pro odstranění Hg²⁺, ale thiolové skupiny mohou podléhat oxidaci a tím přispívat ke snížení reaktivity. Často nejsou vhodné pro aplikaci v silně kyselých roztocích a jejich selektivita pro rtuť může být i neuspokojivá v roztocích s mnoha kovovými kationty, jsou-li v přebytku oproti rtuti. Další důležitou záležitostí je stabilita iontoměničových pryskyřic obsahujících rtuť při dlouhodobém skladování/skládkování s měnícími se povětrnostními podmínkami a proměnlivou kyselostí prostředí.

Elementární síra je naproti tomu ekologický sorbent s vysokou afinitou pro odstraňování rtuti (ve formě Hg⁰ i Hg²⁺), ale na druhé straně s nevýhodou velmi pomalé sorpční reakce za běžných podmínek (teplot) na HgS.

Jako vhodné reaktivní sorbenty rtuti na bázi síry jsou v poslední době navrhovány sloučeniny syntetizované pomocí tzv. inverzní vulkanizace mezi elementární sírou a nenasycenými sloučeninami z rostlinných olejů nebo obecně mezi sírou a vybranými nenasycenými organickými sloučeninami¹⁵⁻¹⁷. Nekatalyzované vulkanizační reakce rostlinných olejů se sírou¹⁸⁻²⁰ vyžadují pro přípravu sorbentů teploty nad 180 °C a delší reakční časy. Během reakce se často uvolní značné množství H₂S.

U katalyzovaných inverzních vulkanizací²¹⁻²³ lze jako katalyzátory používat diethylthiokarbamáty^{12,21} (DDTC), např. DDTC zinečnatý, železnatý, nebo měďnatý^{21,24}, případně DDTC sodný²³ (dále jen Zn-DDTC, Fe-DDTC, Cu-DDTC, Na-DDTC). Teplota dostatečná pro katalytický proces je nižší (obvykle mezi 140 a 160 °C), tvorba H₂S je také nižší a reakční rychlost je vyšší než v případě nekatalyzované inverzní vulkanizace.

Jak bylo prokázáno^{15,18,24}, okolnosti jako struktura nenasycených olejů, přítomnost vícenásobných dvojných vazeb v mastných kyselinách, přítomnost hydroxylových skupin a přísadů některých chemikálií²² s dvojnými vazbami a obsahem kyslíku či dusíku přispívají k účinnější sorpci rtuti z vodných roztoků HgCl₂. Přejít od vyložené hydrofobní sorbentů k sorbentům s mírně hydrofilní povahou přispívá k účinnější sorpci rtuti z roztoků^{15,24}. K menší hydrofobicitě a vyšší reaktivitě se rtuť vedou také koncové thiolové skupiny na povrchu částic. Jak bylo zjištěno^{24,25}, vyluhování rtuti i olova z takto připravených sorbentů po sorpci těžkých kovů z roztoků je velmi nízké, prakticky zanedbatelné, a proto se může rtuť zachycená v této podobě skládkovat jako netoxický odpad. Účinnost

sorpce rtuti a kapacita sorbentů na bázi vulkanizačních produktů rostlinných olejů při odstraňování rtuti z vodných roztoků HgCl_2 závisí na typu a složení výchozích olejů, hmotnostním podílu síry v produktu, na procesu přípravy sorbentů, velikosti částic, umělem zvýšení porozity částic jinak prakticky neporézního nebo jen málo porézního sorbentu²⁴, podmínkách sorpce (teplota, koncentrace rtuti, pH, přítomnost dalších iontů), heterogenitě povrchu částic sorbentu (např. krystalky síry a její reaktivita na povrchu částic) atd.^{18,24}

Zatímco vulkanizace nenasyčených organických sloučenin sírou je založena na vytváření příčných vazeb mezi molekulami organických látek pomocí navázaných řetězců síry, inverzní vulkanizace je založena na vytváření příčných vazeb („zesíťování“) mezi řetězci rozštěpených cyklických molekul síry pomocí nenasyčených organických látek včetně esterů nenasyčených mastných kyselin.

I když jsou produkty inverzní vulkanizace rostlinných olejů dlouhodobě stabilní za běžných podmínek, jejich dlouhodobá biodegradovatelnost se stále zkoumá a taktéž jsou prověřovány možnosti recyklace a dalšího využití těchto produktů vyrobených z olejů a síry²⁶.

My jsme se v naší studii soustředili na srovnání sorbentů vyrobených katalytickou inverzní vulkanizací ze dvou odlišných rostlinných olejů (slunečnicového a lněného oleje), jejichž katalytická příprava nebyla v literatuře nalezena. Polymerní produkty vulkanizace na bázi polysulfidů byly použity k odstraňování rtuti z kyselých, velmi zředěných vodných roztoků HgCl_2 (koncentrace 4 mg $\text{HgCl}_2/1$) za dvou různých teplot. Údaje o odstraňování rtuti z těchto roztoků, odpovídající podmínkám při odstraňování HCl ze spalin pomocí horké vody při spalování odpadů, v dostupné literatuře chybí. Většinou byly zatím studovány^{15,18,24} sorpce rtuti z roztoků HgCl_2 o koncentraci nad 100 mg l^{-1} . Vliv doprovodných iontů na sorpci rtuti z kyselých roztoků vycházel opět z praktických zkušeností z vypírky chlorovodíku ze spalin, kde se nejčastěji vyskytují doprovodné ionty pocházející z nezachyceného popílku (železo, hliník, vápník a zinek). Experimentálně jsme ověřili přítomnost reaktivních sulfidů a thiolů v těchto polymerních sorbentech vyluhováním ve vodě za bazických podmínek a kontrolou uvolňování H_2S při následné neutralizaci a okyselení roztoku. Testováno bylo dále vyluhování zinku z polysulfidického sorbentu vyrobeného za

pomoci katalyzátoru na bázi Zn-DDTC , které zatím nebylo prováděno.

Experimentální část

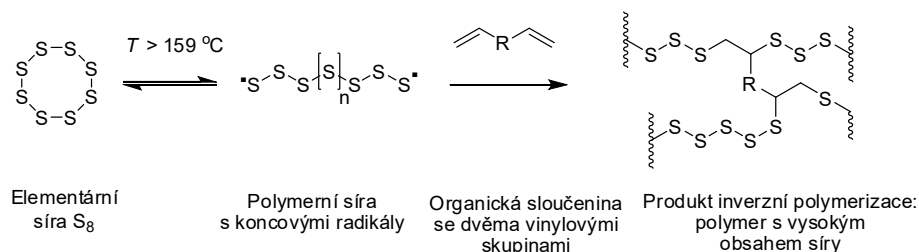
Syntéza polymerních sorbentů z rostlinných olejů a síry

Produkty z inverzní vulkanizace rostlinných olejů, některých odpadů z potravinářského průmyslu a některých nenasyčených organických chemikálií elementární sírou^{16–21} představují slibnou možnost environmentálně udržitelného odstraňování rtuti se současnou přeměnou na netoxický HgS . Cyklické molekuly polymerní síry jsou v takovém procesu rozštěpeny. Poté jsou částečně propojeny pomocí nenasyčených částí organických molekul. Konce roztržených řetězců molekul síry mohou být částečně volné a tudíž reaktivní. Zjednodušené schéma inverzní vulkanizace s polymerním produktem s vysokým obsahem síry je na obr. 1. Inverzní vulkanizační proces může být katalyzován např. relativně běžnou vulkanizační chemickou látkou, jako je např. Zn-DDTC . Hmotnostní poměr síry k nenasyčenému rostlinnému oleji použitému pro inverzní vulkanizaci se doporučuje^{18,21,24} nastavit v rozmezí 0,8:1 až 1,2:1.

Pro přípravu rtuťových sorbentů pomocí inverzní vulkanizace jsme zvolili dva nenasyčené rostlinné oleje: lněný olej získaný lisováním za studena a slunečnicový olej. Obsah a typy nenasyčených mastných kyselin, jódová čísla olejů a některé další údaje jsou uvedeny v tab. I. Jódové číslo lněného oleje, jehož obvyklý rozsah je 138–178, dosahuje nejvyšší hodnoty²⁷ mezi rostlinnými oleji.

Protože katalytická metoda přípravy takového sorbentu využívá relativně nižší teplotu a vyžaduje kratší reakční dobu, rozhodli jsme se použít postup s vulkanizačním katalyzátorem Zn-DDTC .

Pro katalytický polymerační postup pro reakci síry s rostlinnými oleji²⁸ bylo použito následující množství chemikálií: 40 g práškové síry (p.a.), 40 g oleje (buď 43,5 ml slunečnicového oleje nebo 43 ml lněného oleje) a 1 g katalyzátoru (Zn-DDTC p.a., Sigma Aldrich). Pro reakci reaktivnějšího lněného oleje se sírou jsme v přípravě postupu použili z bezpečnostních důvodů dusíkovou atmosféru, abychom zabránili rychlé oxidaci reaktivního



Obr. 1. Zjednodušené schéma¹⁶ inverzní vulkanizace – vznik inverzně vulkanizovaného zesíťovaného polymeru s vysokým obsahem síry. Na konci řetězců síry mohou být i radikály S^* , S_x^* a thiolové skupiny SH

Tabulka I
Důležité vlastnosti použitých rostlinných olejů

Olej	Obsah mononenasycených mastných kyselin [hm. %]	Obsah polynenasycených mastných kyselin [hm. %]	Jodové číslo
Typ	Hustota [g cm^{-3}]		
Slunečnicový	0,92	11	130
Lněný	0,928	20	158

oleje. Vulkanizační reakce lněného oleje je rychlejší než u slunečnicového oleje, a tím je také ohřev směsi způsobený reakcí intenzivnější. Detaily přípravy sorbentů katalyzovanou vulkanizací dvou vybraných olejů jsou uvedeny v dodatku na webové stránce tohoto časopisu.

Ukázalo se, že pro drcení a mletí kusů ztuhlých sorbentů je nutné nejprve dosáhnout jejich zkrěhnutí hlubokým ochlazením na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí suchého ledu. Drcení a mletí sorbentu za takových teplot bylo poněkud obtížnější u produktu z oleje lněného než ze slunečnicového. Rozdrcením, mletím a prosíváním se připravilo z obou sorbentů několik frakcí s různou velikostí zrna: $d_p < 0,4\text{ mm}$ (prachová frakce), frakce $0,4\text{--}1,5\text{ mm}$ (ta většinou byla užita pro sorpční experimenty s odstraňováním rtuti z roztoků) a velikostní frakce nad $1,5\text{ mm}$, která sloužila jako rezerva pro další experimenty. Částice sorbentů připravených z obou olejů měly v prvních dnech po přípravě při skladování v uzavřené láhvi detekovatelný zápach sloučenin síry. Sirný zápach se pak časem postupně snižoval. Vnitřní porozita částic sorbentů, vzhledem ke kompaktní kaučukové povaze vnitřku částic tohoto typu sorbentů²⁴, je nepatrná. Povrch a uspořádání povrchu částic (např. množství a velikost povrchových „volných“ krystalků síry) závisí na poměru síry k oleji při přípravě, na celkovém procesu přípravy sorbentu a na způsobu a podmínkách drcení/mletí částic. Při drcení částic za nízkých teplot se mění také kvalita a složení povrchu částic. Rozměrově menší (hlavně prachové) frakce sorbentů obsahují relativně více částíček volné síry.

Vliv teploty a pH na odstranění Hg^{2+} z vodných roztoků

Sorbenty, jejichž částice mají velikost v rozmezí $0,4$ až $1,5\text{ mm}$ a které byly připraveny z olejů reakcí se sírou (hmotnostní poměr síry a příslušného oleje $1:1$), byly použity pro sorpční experimenty k odstranění Hg^{2+} iontů z vodných roztoků. Při laboratorních sorpčních testech pro odstraňování rtuti z roztoků byly používány 4 g sorbentu (na bázi reakce síry buď s lněným nebo slunečnicovým olejem) a 100 ml vodného roztoku HgCl_2 . Podle literatury^{15,16,18} lze při sorpci Hg z koncentrovanějších roztoků HgCl_2 (stovky mg Hg/l) dosáhnout kapacity asi 10 mg Hg/g sorbentu (pro milimetrové neporézní částice) za jeden den sorpce (tj. asi $1\text{ hm.}\%$). U porézních sorbentů (připravených např. pomocí malých částic NaCl vpravených do sorbentu a jejich následným odstraněním vodou či s pomocí superkritického CO_2) se dá dosáhnout vyšší rychlosti sorpce Hg a případně i vyšších kapacit sorben-

tu^{24,29,30}. Otázka využitelnosti (kapacity) sorbentu nemusí však být pro tyto typy sorbentů důležitá, protože jejich cena může být nízká díky přípravě z odpadních olejů a síry. Cílem naší práce proto nebyl výzkum dosažitelné kapacity těchto sorbentů pro sorpci rtuti z roztoků HgCl_2 .

Roztok pro sorpci rtuti²⁸ byl připraven z demineralizované vody a HgCl_2 (čistota p.a.). Koncentrace HgCl_2 v roztoku byla 4 mg l^{-1} (to odpovídá koncentraci rtuti $2,995\text{ mg l}^{-1}$). 100 ml vodného roztoku HgCl_2 bylo předehřáto na žádanou teplotu a potom byla přidána dávka 4 g sorbentu. Roztok s částicemi sorbentu byl míchán magnetickým míchadlem a během experimentů udržován ohřevem na žádané teplotě. V první sadě experimentů byla studována sorpce rtuti z vodného roztoku o $\text{pH} \approx 6$ při dvou vybraných teplotách $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ve druhé sadě sorpčních experimentů byla upravena hodnota pH vodného roztoku HgCl_2 na hodnotu $\text{pH} = 2$ přidáním malého množství kyseliny chlorovodíkové a byla měřena sorpce rtuti za teploty $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. V půlhodinových až dvouhodinových intervalech (podle předběžně zjištěné rychlosti úbytku koncentrace rtuti v roztoku během sorpce) byly odebírány vzorky vodného roztoku (typicky o hmotnosti mezi $0,05\text{ g}$ a $0,2\text{ g}$), které byly následně analyzovány²⁸ na obsah rtuti pomocí rtuťového analyzátoru DMA-80 evo (Milestone Co.) a s využitím kalibračních roztoků s HgCl_2 (koncentrace Hg $0,05\text{--}3\text{ mg l}^{-1}$). Průměrná relativní chyba stanovení koncentrací rtuti byla mezi 5 a 8% .

Účinnost sorpce rtuti (η) v daném čase sorpce τ_x byla vypočtena z počáteční koncentrace rtuti v roztoku ($c_{\text{Hg}=\tau=0}$) a stanovené koncentrace Hg v roztoku se sorbentem v daném okamžiku sorpce τ_x ($c_{\text{Hg}=\tau_x}$):

$$\eta(\tau_x) = [(c_{\text{Hg}=\tau=0} - c_{\text{Hg}=\tau_x}) / c_{\text{Hg}=\tau=0}]$$

Účinek doprovodných solí na odstranění Hg^{2+} z vodných roztoků

Koncentrace doprovodných iontů ve vodném roztoku HCl získaném při čištění spalin bývají řádově vyšší než koncentrace rtuti. Z kovových iontů bývají přítomny v roztoku relativně vyšší koncentrace iontů železa, hliníku, vápníku a zinku. Proto jsme zvolili řádově vyšší koncentrace FeCl_3 , CaCl_2 a ZnCl_2 .

Účinek doprovodných rozpuštěných solí Ca , Fe , a Zn na sorpci Hg byl zkoumán při $\text{pH} = 1,5$ (upraveno malým přidavkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové) a teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Počáteční složení vodného roztoku pro Hg -sorpční experimenty se sorbenty vyrobenými z lněného a slunečnicového oleje bylo následující: $4\text{ mg HgCl}_2/\text{l}$,

60 mg FeCl₃/l, 25 mg ZnCl₂/l a 40 mg CaCl₂/l.

Odpovídající molární koncentrace solí v roztoku jsou: 0,0147 mmol HgCl₂/l, 0,37 mmol FeCl₃/l, 0,36 mmol CaCl₂/l a 0,183 mmol ZnCl₂/l. Jak je zřejmé, molární koncentrace doprovodných solí jsou o více než jeden řád vyšší než koncentrace HgCl₂ v roztoku pro sorpci. Výsledky sorpčních experimentů pro oba typy sorbentů byly porovnány.

Vyluhování sulfidů a zinku ze sorbentů vzniklých katalyzovanou reakcí olejů se sírou

Když rostlinné nenasyčené oleje reagují se sírou, po katalytické depolymerizaci síry při hmotnostním poměru síra/olej ≈ 1 zůstává část síry (asi 10–20 %) nezreagovaná a může mít některé relativně reaktivní volné molekulární konce náchylné k reakcím s těžkými kovy^{21,24,29}. Podobně řetězce síry vázané v molekulách nenasyčených rostlinných olejů mají některé periferní, koncové části také reaktivnější, částečně změněné na radikály (S_x*), sulfidové (S²⁻) nebo SH-skupiny.

Pro orientační odhad reaktivit koncové síry a SH-funkčních skupin v sorbentech připravených inverzní vulkanizací se používá vyluhování s využitím reakce reaktivních skupin nesoucích síru s roztokem NaOH. V našem testu bylo přehřáto 50 ml 0,1 M roztoku NaOH na 50 °C a do tohoto roztoku byly přidány 2 g sorbentu vyrobeného z lněného oleje (velikost částic 0,4–1,5 mm). Po 2 hodinách míchání roztoku s částicemi sorbentu při teplotě 50 °C byl roztok s částicemi přefiltrován. Filtrát byl neutralizován pomalým přidáváním zředěné kyseliny chlorovodíkové při intenzivním míchání na konečnou hodnotu pH asi 5. Během neutralizačního postupu byly zjištěny úniky sulfanu: to znamená, že v molekulách sorbentu byla přítomna malá část reaktivní síry a/nebo SH-skupin reagující s roztokem NaOH.

Sorbenty vyrobené z rostlinných olejů a síry katalytickou inverzní vulkanizací obsahují zinek ve formě Zn-

DDTC. V našem případě byl obsah Zn-DDTC v připravených sorbentech asi 1,23 hm.% (při zanedbání odpařování síry, olejů a Zn-DDTC během přípravy sorbentů). Odpovídající teoretický obsah zinku v sorbentech byl 0,223 hm.%.

Vyluhování zinku ze sorbentů je závislé především na pH a vlastnostech (povrchu) sorbentů. K vyluhování byly odebrány tři vzorky sorbentů: sorbent vyrobený ze slunečnicového oleje, frakce 1,5–4 mm, sorbent vyrobený z lněného oleje, frakce 1,5–4 mm a sorbent z lněného oleje frakce 0,1–0,4 mm. Byla použita deionizovaná voda (pH $\approx 6,5$) o teplotě 50 °C a poměr sorbentu a vody byl 4 g sorbentu na 100 ml vyluhující vody. Doba vyluhování za stálého pomalého míchání byla 3 hodiny.

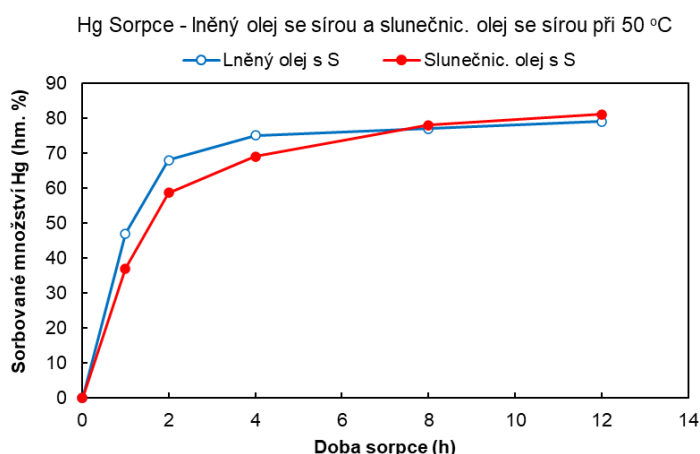
Vliv pH vyluhovacího roztoku na vyluhování zinku byl zkoumán při teplotě 50 °C a byla použita deionizovaná voda okyselená kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu pH = 1,5. U vlivu pH na loužení byl použit pouze sorbent vyrobený z lněného oleje, frakce 1,5–4 mm. Doba vyluhování byla 3 hodiny. Koncentrace zinku ve vyluhující vodě byla stanovena metodou ICP-OES (zařízení Perkin Elmer, typ Avio 500).

Výsledky a diskuse

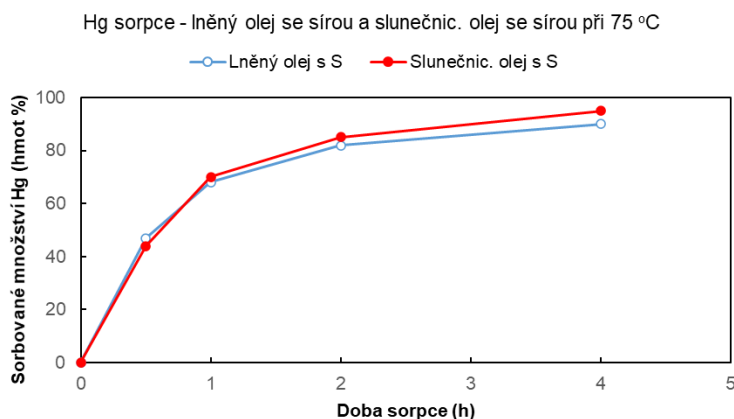
Vliv teploty a pH na odstranění Hg²⁺ z vody pomocí sorbentů na bázi katalyzované vulkanizační reakce lněného a slunečnicového oleje

Časové závislosti účinnosti sorpce Hg²⁺ z vodného roztoku HgCl₂ (počáteční koncentrace 4 mg HgCl₂/l) při teplotě 50 °C jsou porovnány^{24,28} pro dva typy připravených sorbentů (na bázi lněného a slunečnicového oleje) na obr. 2.

Srovnání účinností sorpce Hg²⁺ z vodných roztoků HgCl₂ pomocí dvou typů sorbentů při teplotě 75 °C je ukázáno na obr. 3.



Obr. 2. Závislost účinnosti sorpce rtuti (adsorbované množství Hg²⁺ na dvou připravených sorbentech) z vodných roztoků HgCl₂ (4 mg l⁻¹) za teploty 50 °C



Obr. 3. Závislost účinnosti sorpce rtuti (sorbované množství Hg^{2+} na dvou sorbentech) z vodných roztoků HgCl_2 (4 mg l^{-1}) za teploty $75 \text{ }^\circ\text{C}$

Porovnání účinnosti sorpce Hg^{2+} při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ naznačuje, že zvyšující se teplota sorpce vede k rychlejší sorpci rtuti²⁴. Zvláště sorbent připravený ze slunečnicového oleje je účinnější při vyšší teplotě sorpce. Částice použitých sorbentů byly relativně větší ($0,4\text{--}1,5 \text{ mm}$). V případě využití menších a/nebo porézních částic s vyššími hodnotami specifického povrchu lze očekávat^{25,29,30} vyšší účinnost sorpce. Hg^{2+} se adsorbuje na povrchu částic sorbentu jak fyzikální sorpcí, tak i chemisorpcí²⁹. Po relativně krátké době se adsorbovaná rtuť přemění na sulfid rtuťnatý^{24,29,31}, který je nerozpustný ve vodě a netoxický. Účinnost odstraňování nízkých koncentrací Hg může během jedné hodiny a za teplot okolo $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pro menší částice (pod asi $0,4 \text{ mm}$) dosáhnout hodnot přibližně 90 %. Částice běžně připravených sorbentů jsou ovšem prakticky neporézní, kompaktní kaučukovitě-sklíkové struktury. Dají se však připravit také porézní částice^{24,29,30}, a to smícháním roztavené směsi síry s olejem a s malými částicemi NaCl. Po skončení vulkanizační reakce, ochlazení a rozcrcení sorbentu se malé částice NaCl nechají rozpustit ve vodě za vzniku porézní struktury uvnitř částic. Jinou možností je rozpuštění superkritického CO_2

v sorbentu a rychlé uvolnění tlaku, čímž se vytvoří porézní houbovitá struktura částic.

Za podmínek nižších hodnot pH ve vodných roztocích HgCl_2 (okyselených přidáním kyseliny chlorovodíkové) je sorpce rtuti ve formě Hg^{2+} (nebo spíše ve složitější formě komplexu $[\text{HgCl}_4]^{2-}$) účinnější než za neutrálních hodnot pH. Porovnání časových závislostí sorpce rtuti z kyselých roztoků (počáteční $\text{pH} = 2$) a z roztoků v neutrální vodě (počáteční $\text{pH} \approx 6$) při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ je uvedeno v tab. II. Vzhledem k účinné a rychlé sorpci rtuti za kyselých podmínek byla uvažována pouze celková doba sorpce do 4 hodin.

Desorpce rtuti z polymerizovaných sorbentů se sírou do vody je velmi nízká až zanedbatelná, jak bylo experimentálně prokázáno a popsáno v literatuře^{24,31}. To znamená, že rtuť je vázána v těchto sorbentech převážně nebo úplně v podobě HgS prakticky nerozpustného ve vodě. Polymerní sorbenty připravené pomocí inverzní vulkanizace mohou být také využity pro solidifikaci/stabilizaci a relativně bezpečné skladování jiných sorbentů a materiálů obsahujících těžké kovy^{25,26} (např. Hg, Pb, Cd).

Tabulka II

Porovnání časových závislostí účinnosti sorpce rtuti z neutrálních a kyselých ($\text{pH} = 2$) vodných roztoků při teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (cit.²³)

Olej použitý k reakci se sírou	pH vodného roztoku	Sorbovaný podíl Hg [hm. %]		
		po 1 hodině	po 2 hodinách	po 4 hodinách
Slunečnicový	≈ 6	37	58,6	69
Slunečnicový	2	97	99	99,5
Lněný	≈ 6	47	70	75,1
Lněný	2	95	98	99,5

Vliv doprovodných solí s vybranými ionty kovů na odstranění Hg^{2+} z vodných roztoků

Sorpce rtuti sorbenty připravenými inverzní vulkanizací z nenasyčených rostlinných olejů je poměrně velmi selektivní^{21,24,29,30} díky velmi vysoké afinitě rtuti a Hg^{2+} iontů k volným radikálům S_x^* a SH-skupinám na koncích řetězců síry ve vulkanizovaných zesíťovaných polyme-rech. My jsme testovali sorpci rtuti ze zředěných kyselých vodných roztoků HgCl_2 za přítomnosti více než o jeden řád vyšších molárních koncentrací solí Fe^{3+} , Ca^{2+} a Zn^{2+} . Výsledky jsou uvedeny v tab. III. Jak je zřejmé, výsledky a účinnost sorpce rtuti jsou podobné účinnosti sorpce za podobných podmínek bez doprovodných solí²⁴. To znamená, že přítomnost vyšších koncentrací solí běžných kovů (Fe, Ca, Zn) má pouze okrajové účinky na sorpci Hg^{2+} iontů pomocí sorbentů připravených vulkanizací vybraných nenasyčených rostlinných olejů.

Tabulka III

Časová závislost účinnosti sorpce rtuti z kyselých vodných roztoků (pH = 1,5) při teplotě 50 °C za přítomnosti vybraných solí rozpuštěných ve vodním roztoku (4 mg HgCl_2 /l, 60 mg FeCl_3 /l, 25 mg ZnCl_2 /l a 40 mg CaCl_2 /l)

Olej použitý k reakci se sírou	Sorbovaný podíl Hg [hm. %]		
	po 1 hodině	po 2 hodinách	po 4 hodinách
Slunečnicový	97	99	99,5
Lněný	95	96,5	99

Vyluhování sulfidů a zinku ze sorbentů připravených katalyzovanou inverzní vulkanizací

Zásaditý vodný roztok (50 ml 0,1 M roztoku NaOH) použitý k vyluhování 2 g sorbentu vyrobeného ze lněného oleje obsahoval po dvou hodinách loužení určitou nízkou koncentrací sulfidů. Po skončeném loužení byl při pomalé neutralizaci zásaditého filtrátu kyselinou chlorovodíkovou zjištěn únik sulfanu. Nebyl však při neutralizaci zaznamenán zákal, což znamená, že koncentrace polysulfidů (S_x^{2-}) v zásaditém roztoku byla mizivá. Tím bylo potvrzeno, že v molekulách sorbentu je přítomna malá část reaktivní sulfidické síry a/nebo SH-skupin. Tyto skupiny přispívají k rychlé a pevné sorpci rtuti na povrchu vulkanizovaných sorbentů vyrobených z oleje a síry.

Tabulka IV

Výsledky testů s vyluhováním zinku ze sorbentů při pH \approx 6,5 a pH = 1,5

Typ oleje pro přípravu sorbentu	Hodnota pH při vyluhování	Rozmezí velikosti částic [mm]	Koncentrace Zn ve vodě [mg l^{-1}]	Množství Zn odstraněné z 1 kg sorbentu [mg]
Slunečnicový	6	1,5–4,0	0,064	1,65
Lněný	6	1,5–4,0	0,024	0,6
Lněný	6	0,1–0,4	0,051	1,59
Lněný	1,5	1,5–4,0	3,86	96,6

Sorbenty vyrobené katalytickou inverzní vulkanizací z nenasyčených olejů obsahují zinek ve formě Zn-DDTC, jehož obsah v připravených sorbentech činil asi 1,23 hm.%, což odpovídá obsahu zinku 0,223 hm.%.

Účinnost vyluhování zinku z těchto sorbentů je závislá především na pH a kvalitě povrchu sorbentů (velikosti částic a porozitě). Výsledky vyluhování zinku ze tří vzorků sorbentů vyrobených ze slunečnicového oleje, frakce 1,5–4 mm, ze lněného oleje, frakce 1,5–4 mm a ze lněného oleje, frakce 0,1–0,4 mm) při pH \approx 6,5 a srovnání s vyluhováním Zn z kyselého roztoku (pH = 1,5) jsou shrnuty v tab. IV. Doba vyluhování byla 3 hodiny při 50 °C.

Jak je zdokumentováno v tab. IV, vyluhování zinku ze sorbentů za kyselých podmínek je podstatně vyšší než vyluhování z neutrálních roztoků. Nicméně i za kyselých podmínek množství odstraněného zinku činí 4–5 hm.% celkového množství Zn přítomného v sorbentu pro větší částice sorbentu a pravděpodobně kolem 10–12 % u menších částic sorbentu (pokud vezmeme v úvahu analogii s vyluhováním v neutrální vodě (při pH \approx 6,5).

Závěry

Horký absorpční roztok ze selektivního odstranění HCl vodní vypírkou spalin vzniklých při spalování tuhého komunálního odpadu ve spalovnách je silně kyselý a obsahuje významnou část rtuti v těchto spalinách přítomnou (zejména ve formě par HgCl_2). Selektivní odstranění rtuti z horkých kyselých roztoků chlorovodíku lze provést sorbenty produkovanými katalytickou inverzní vulkanizací nenasyčených rostlinných olejů.

Produkty (sorbenty) vzniklé katalytickou inverzní vulkanizací lněného oleje a slunečnicového oleje (hmotnostní poměr síry k oleji 1:1, přibližně 1 hm.% katalyzátoru na bázi diethyldithiokarbamátu zinečnatého) vykazují relativně mírné vyluhování zinku ze sorbentů za kyselých podmínek (pH mezi 1 a 2). Částice těchto sorbentů obsahují na povrchu také reaktivní sulfidickou síru a SH-skupiny, které jsou zjištělné vyluhováním za bazických podmínek (pH > 12). Tyto reaktivní skupiny přispívají k rychlému a pevnému chemickému vázání rtuti k sorbentům.

Sorbenty vyrobené z rostlinných olejů a síry jsou při sorpci Hg^{2+} rychlejší a účinnější za vyšších teplot (v rozmezí přibližně od 50 °C do 80 °C) a zejména za vyšších hodnot pH než elementární síra. Tyto sorbenty neuvolňují

za kyselých podmínek sulfan, na rozdíl od srážecích činidel pro rtuť (Hg^{2+} ionty) na bázi Na_2S nebo Na_2S_x . Pro rychlejší sorpci rtuti a vyšší sorpční kapacitu těchto sorbentů se doporučují menší částice sorbentů a postupy vedoucí k dosažení větší porozity a vnitřního povrchu. Sorbenty vyrobené vulkanizací rostlinných olejů obsahují po sorpci rtuť ve formě HgS , jsou stabilní, netoxické a vhodné pravděpodobně i pro dlouhodobé skladování/skládkování.

Selektivita této metody pro odstranění Hg^{2+} z kyselých vodných roztoků HCl za přítomnosti řádově vyšších molárních koncentrací FeCl_3 , ZnCl_2 a CaCl_2 je velmi vysoká. Rtuť může být účinně odstraněna i ze zředěných kyselých vodných roztoků (např. u koncentrací rtuti v řádu jednotek $\text{mg HgCl}_2/\text{litr}$).

Seznam zkratk

Cu-DDTC	diethyldithiokarbamát měďnatý
DDTC	diethyldithiokarbamát
Fe-DDTC	diethyldithiokarbamát železnatý
Na-DDTC	diethyldithiokarbamát sodný
TKO	tuhý komunální odpad
Zn-DDTC	diethyldithiokarbamát zinečnatý

Autoři děkují za finanční podporu z projektu "Strategic Partnership for Environmental Technologies and Energy Production" (SPETEP), Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008413.

LITERATURA

- Svoboda K., Hartman M., Šyc M., Pohořelý M., Kameníková P., Jeremiáš M., Durda T.: *J. Environ. Manage.* 166, 499 (2016).
- Rumayor M., Svoboda K., Švehla J., Pohořelý M., Šyc M.: *J. Environ. Manage.* 206, 276 (2018).
- Meer I., Nazir R.: *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 20, 703 (2018).
- Fedje K. K., Ekberg C., Skarnemark G., Steenari B. M.: *J. Hazard. Mater.* 173(1), 310 (2010).
- Huang K., Inoue K., Harada H., Kawakita H., Keisuke O.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21, 1422 (2011).
- Weibel G., Eggenberger U., Kulik D. A., Hummel W., Schlumberger S., Kling W., Fisch M., Mäder U. K.: *Waste Manage.* 76, 457 (2018).
- Quina M. J., Bontempi E., Bogush A., Schlumberger S., Weibel G., Braga R., Funari V., Hyks J., Rasmussen E., Lederer J.: *Sci. Total Environ.* 635, 526 (2018).
- Sharma A., Sharma A., Arya R. K.: *Sep. Sci. Technol.* 50, 1310 (2015).
- Wang L., Hou D., Cao Y., Ok Y. S., Tack F. M. G., Rinklebe J., O'Connor D.: *Environ. Int.* 134, 105281 (2020).
- Fu F., Wang Q.: *J. Environ. Manage.* 92, 407 (2011).
- Nam K. H., Tavlarides L. L.: *Solvent Extr. Ion Exch.* 21, 899 (2003).
- Odularu A. T., Ajibade P. A.: *Bioinorg. Chem. Appl.* 2019, 8260496.
- Kamyshny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D., Lev O.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 6633 (2004).
- Kamyshny A., Ekelchik I., Gun J., Lev O.: *Anal. Chem.* 78, 2631 (2006).
- Chen Y., Yasin A., Zhang Y., Zan X., Liu Y., Zhang L.: *Materials* 13, 632 (2020).
- Parker D. J., Jones H. A., Petcher S., Cervini L., Griffin J. M., Akhtar R., Hasell T.: *J. Mater. Chem. A* 5, 11682 (2017).
- Zhang Y., Glass R., Char K., Jeff P.: *Polym. Chem.* 10, 4078 (2019).
- Tikoalu A. D., Lundquist N. A., Chalker J. M.: *Adv. Sustainable Syst.* 4, 1900111 (2020).
- Griebel J. J., Glass R. S., Char K., Pyun J.: *Prog. Polym. Sci.* 58, 90 (2016).
- Orme K., Fistrovich A. H., Jenkins C. L.: *Macromolecules* 53, 9353 (2020).
- Wu X., Smith J. A., Petcher S., Zhang B., Parker D. J., Griffin J. M., Hasell T.: *Nat. Commun.* 10, 647 (2019).
- Limjuco L. A., Nisola G. M., Parohinog K. J., Valdehuesa K. N. G., Lee S. P., Kim H., Chung W. J.: *Chem. Eng. J.* 378, 122216 (2019).
- Zhang B., Gao H., Yan P., Petcher S., Hasell T.: *Mater. Chem. Front.* 4, 669 (2020).
- Worthington M. J. H., Kucera R. L., Albuquerque I. S., Gibson C. T., Sibley A., Slattery A. D., Campbell J. A., Alboaiji S. F. K., Muller K. A.: *Chem. Eur. J.* 23, 16219 (2017).
- Lundquist N. A., Chalker J. M.: *Sustainable Mater. Technol.* 26, e00222 (2020).
- Abbasi A., Nasef M. M., Yahya W. Z. N.: *Green Mater.* 8(4), 172 (2020).
- Vereshagin A. G., Novitskaya G. V.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 42, 970 (1965).
- Ticháčková M.: *Omezování emisí rtuti ve spalínách ze spalování směsných odpadů. Diplomová práce.* Fakulta životního prostředí, UJEP Ústí nad Labem, 2020.
- Hasell T., Parker D. J., Jones H. A., McAllister T., Howdle S. M.: *Chem. Commun.* 52, 5383 (2016).
- Wadi V. S., Mittal H., Fosso-Kankeu E., Jena K. K., Alhassan S. M.: *Colloids Surf., A* 606, 125333 (2020).
- Yu J. G., Yue B. Y., Wu X. W., Liu Q., Jiao F. P., Jiang X. Y., Chen X. Q.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 5056 (2016).

K. Svoboda^a, T. Ružovič^{a,b}, M. Pohořelý^{a,b}, M. Hartman^a, and M. Šyc^a (^a Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Prague, ^b Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology in Prague): **Removal of Mercury from Acidic Solutions of Mercury Chloride by Means of Sorbents Prepared by Catalyzed Vulcanization of Vegetable Oils**

Mercury is a metallic element, dangerous and toxic for the environment. Presently, the incineration of munic-

pal solid waste (MSW) belongs to important sources of Hg emissions. Methods of conversion of metallic mercury and mercury compounds from soluble and toxic forms into water insoluble/non-toxic form (HgS) are sought after. Gaseous HCl and a significant part of HgCl₂ vapors present in flue gas from incineration of MSW can be removed there by absorption in hot water. Efficiencies of Hg²⁺ removal from acidic water solutions by means of sorbents prepared by catalyzed reaction of sulfur with vegetable oils (inverse vulcanization) were studied. These kinds of sorbents were tested and found to be exploitable for selective removal of mercury ions from aqueous solutions, particularly from acidic solutions containing HCl at higher temperatures (50–75 °C). Presence of relatively high concentrations of salts of some other metallic elements (Fe, Zn, Ca) had only very small effects on Hg-sorption. Mercury adsorbed on such sorbents converts relatively quickly into a non-toxic form (HgS). Reactive sulfides and SH-groups present on the surface of the sorbent particles

contribute to a faster sorption of mercury and its conversion to HgS. Leaching of zinc from the catalyst (Zn-diethyldithiocarbamate) present in the vulcanized sorbents is negligible at neutral conditions and small (about 10 %) at acidic conditions (pH = 1.5)

Keywords: inverse vulcanization of vegetable oils, sorbents for mercury, acidic solutions of Hg²⁺, effects on sorption, mercury sulfide

- Svoboda K., Ružovič T., Pohořelý M., Hartman M., Šyc M.: Chem. Listy 116, 48–55 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220048>

Acknowledgements

The authors appreciate financial support from the Project of the MEYS of CR “Strategic Partnership for Environmental Technologies and Energy Production” (SPETEP), Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008413.

DOPLŇEK

Laboratorní syntéza polymerního sorbentu pro rtuť pomocí katalyzované reakce síry s lněným olejem

Síra (40 g v podobě prášku) byla tavena v kádince ponořené v lázni ze silikonového oleje zahřáté na 145–155 °C. Při tavení síry byl postupně přidán 1 g Zn-DDTC. Po roztavení se barva taveniny začala postupně měnit. Katalyzovaná depolymerizace síry a rozbití jejích cyklických molekul probíhalo asi 25 min při stálém míchání. Potom byl do kádinky zaváděn dusík pro vytvoření ochranné atmosféry a postupně, během asi 2 min, byl za stálého míchání přidáván přehřátý lněný olej (145 °C). Vytvořily se postupně dvě fáze (sírová a olejnatá). Po asi 7 min se tyto fáze spojily a barva kapaliny se změnila na hnědou. Za stálého míchání při teplotě mezi 150 a 160 °C pokračovala reakce oleje se sírou a po dalších asi 17 min začala viskozita taveniny relativně rychle růst. Za další asi 3–4 min bylo míchání vlivem vysoké viskozity již obtížné, barva se změnila na tmavě hnědou a po dalších 10 min byla syntéza ukončena. Směs už byla prakticky nemíchatelná, ztuhlá. Kádinka byla vyjmuta ze silikonové lázně a pomalu chlazená v dusíkové atmosféře na teplotu okolo 90 °C. Další chlazení pokračovalo na vzduchu. Desintegrace vychlazeného sorbentu byla obtížná, protože produkt připomínal vlastnostmi tvrdý kaučuk. Povrchy kusů sorbentů vystaveného vzduchu postupně měnily barvu z tmavě hnědé na šedou. Ochlazení připraveného sorbentu v mrazničce na –16 °C potvrdily, že kusy sorbentu se vlastnostmi stále podobají tvrdé gumě, takže jakékoliv rozdrčení a mletí větších kusů bylo problematické. Testy rozpustností vulkanizovaného produktu v organických rozpouštědlech ukázaly na velmi nízkou rozpustnost v toluenu a v dichlormethanu.

Laboratorní syntéza polymerního sorbentu pro rtuť pomocí katalyzované reakce síry se slunečnicovým olejem

Sírový prášek (40 g) byl roztaven v kádince ponořené do olejové lázně ze silikonového oleje při teplotě 145–150 °C. Podobně jako v případě přípravy sorbentu na bázi lněného oleje byl postupně přidáván katalyzátor (1 g Zn-DDTC). Po roztavení začala síra měnit barvu. Při stálém míchání jsme nechali pokračovat proces katalytické depolymerizace síry po dobu cca 25 min. Poté byl přehřátý slunečnicový olej (40 g, 145 °C, ohřev na vzduchu) postupně během 1 min přidáván při stálém míchání k roztavené síře. Byly vytvořeny dvě fáze (olejová a sírová) a přibližně za 10–12 min se fáze sjednotily do jedné společné fáze a obsah změnil barvu na hnědou. Při kontinuálním míchání a za teplot 155–165 °C probíhala katalyzovaná reakce slunečnicového oleje se sírou ve vzdušné atmosféře. Po cca 20 min směs začala houstnout a měnit barvu na tmavě hnědou. Po dalších 10 min bylo míchání směsi obtížné a po dalších 5 min byla příprava

sorbentu ukončena, protože velmi viskózní, tuhnutí kapalina už vůbec neumožňovala míchání. Poté byla kádinka ponechána v olejové lázni po dobu asi 20 min při teplotě kolem 160 °C. Následně byla kádinka vyjmuta z termostatické lázně a ochlazená pomalu na vzduchu na teplotu kolem 100 °C. Při chlazení velkých kusů sorbentu na vzduchu byla pozorována pouze mírná změna barvy povrchu částic (z tmavě hnědé na nahnědlou). Reakční a polymerační postupy trvaly přibližně 1 hodinu. Výsledné kusy polymeru/sorbentu byly jen nepříliš vhodné pro drčení/mletí, nebyly ovšem tak tvrdé a přitom kaučukově-elastické jako polymer vyrobený z lněného oleje. Polymerní produkt ze slunečnicového oleje byl opět jen velmi málo rozpustný v toluenu a v dichlormethanu. Inverzní vulkanizace slunečnicového oleje je pomalejší než vulkanizace lněného oleje.

Rozpustnost produktu z vulkanizace olejů v toluenu a dichlormethanu, která je velmi nízká, závisí nejen na stupni vulkanizace, ale i na obsahu volné molekulární síry. Při hmotnostním poměru olej/síra ≈ 1 je obsah nezreagované síry v produktu vulkanizace asi 10–16 hm.%. Při drčení a mletí větších kusů sorbentu se uvolňují také krystalky nezreagované síry obsažené uvnitř větších částic. Molekulární (volná) síra se mírně rozpouští v toluenu i v dichlormethanu.