ДЕКОНТАМИНАЦИЯ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

УДК 615.91

Аннотация. Рассмотрены технологии и оборудование для утилизации ртутьсодержащих ламп, относящихся к отходам 1 класса, реализуемые в промышленности (вакуумная дистилляция отходов с криогенной конденсацией паров ртути, термовакуумная технология, наиболее пригодная для «чистых» отходов, реагентная демеркуризация). Проанализированы их достоинства и недостатки. Предложена холодная технология обработки битых люминесцентных ламп с использованием озона, для чего рекомендовано оборудование. Данная технология позволит обеспечить управление ртутьсодержащими отходами в соответствии с Минаматской конвенцией.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, озон, деконтаминация.

Для цитирования: Горовых О., Канина М. Деконтаминация ртутьсодержащих отходов с использованием озона // Наука и инновации. 2020, №11. С. 67–72. <https://doi.org/10.29235/1818-9857-2020-11-67-72>

Ольга Горовых,

профессор кафедры специальной подготовки филиала «Институт переподготовки и повышения квалификации» Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, кандидат технических наук, доцент; olgrede@tut.by

Мария Канина,

преподаватель кафедры специальной подготовки филиала «Институт переподготовки и повышения квалификации» Университета гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, магистр технических наук; Mmash004@mail.ru

Беларусь подписала Минаматскую конвенцию о ртути в 2014 г. [1], что явилось важным шагом, свидетельствующим о том, что наша страна не находится в стороне от данной проблемы и предпринимает меры для предотвращения неблагоприятного воздействия данного элемента на здоровье людей и окружающую среду. Для ратификации данной конвенции было необходимо провести его инвентаризацию в республике, что было сделано в рамках Программы развития ООН в соответствии с Методологией определения

и количественной оценки поступлений ртути в окружающую среду ЮНЕП. Источниками информации являлись национальные статистические данные, официальные сайты предприятий, различные бюллетени, сборники, отчеты государственных органов, интернет-ресурсы, а также сообщения по ртутному загрязнению от национальных экспертов.

В результате проделанной работы были определены проблемы, среди которых основная – места хранения и утилизации ртутьсодержащих отходов, которые являются значимыми источниками поступления ртути в окружающую среду. В частности, было выяснено, что не во всех населенных пунктах организована система сбора этих опасных веществ у населения, и в большинстве случаев это приводит к попаданию их на случайные стихийные полигоны или на полигоны твердых бытовых отходов.

К ртутьсодержащим, в соответствии с нормативными документами, в Беларуси относятся отходы с массовой долей ртути и ее соединений 0,00021% и более [2]. Это, в частности, отработавшие люминесцентные лампы, ртутьсодержащие электрические батареи, электрические выключатели и реле, выпрямители, медицинские термометры и т.д. В общем объеме потребления товаров, содержащих ртуть, наибольшая доля приходится на ртутьсодержащие источники света и ртутные термометры [3]. Массовое применение небезопасных ламп во многом обусловлено их высокой световой отдачей и большим сроком службы. Однако, выходя из строя, такие электроприборы являются потенциальным источ-

ником поступления токсичной ртути и других вредных веществ в окружающую среду, что вызывает необходимость их селективного (специального) сбора и переработки. От люминесцентных ртутных ламп в окружающую среду поступает 0,025 г/лампу опасного вещества [4], в то время как по только в 2010 г. в Республику Беларусь было импортировано 10,5 млн этих осветительных приборов [3]. Из приведенных данных видно, что суммарное содержание ртути в лампах внушительное (262,5 кг), и вопросы с их хранением и утилизацией, равно как и других ртутьсодержащих отходов, являются значимыми. Тем более что отслужившее свое осветительное оборудование достаточно часто не сразу сдается на утилизацию, а какое-то время складывается во временных пунктах хранения. Это связано, в первую очередь, с непростым порядком (системой) сдачи ртутьсодержащих отходов на переработку и утилизацию. В то время как относящиеся к 1 классу опасности по степени токсичности, они представляют собой, по образному выражению журналистов, «химическую бомбу замедленного действия». Следовательно, обращение с такими отходами должно осуществляться в соответствии с Положением о порядке учета, хранения и сбора ртути и ртутьсодержащих отходов, где говорится, что согласно национальному законодательству, захоранивать можно только отходы, относящиеся к 3–4 классам опасности, а также вовсе не опасные. Небезвреженные отходы 1 класса захоранивать строго запрещено. Хотя часто можно наблюдать картину, как население выбрасывает отработанные лампы вме-

сте с обычным мусором, а далее они попадают на полигоны твердых бытовых отходов.

В ст. 1 Закона Республики Беларусь «Об обращении с отходами» обезвреживание их определяется как деятельность, связанная с обработкой, сжиганием либо уничтожением другими методами, включая способы, способствующие уменьшению их объема либо нейтрализации опасных характеристик. Отработанные ртутные лампы, в частности, относятся к опасным отходам и подлежат обезвреживанию и переработке с использованием высокопроизводительных и экологически безопасных технологий. Но достаточно ли у нас хорошо оснащенных предприятий по утилизации и переработке ртутьсодержащих ламп? И достаточно ли эффективны их методы?

Ртутьсодержащие лампы без повреждения целостности стеклянной колбы разрешается временно хранить в заводской таре в отдельно стоящих неотапливаемых помещениях с естественной вентиляцией. Кроме того, они не должны подвергаться воздействию атмосферных осадков [6, 7]. При замене ламп новыми хранение отработанных в действующих помещениях запрещается. Они немедленно, в течение не более одного часа, должны быть помещены в места, отведенные для сбора. Последующую транспортировку люминесцентных ламп с целыми стеклянными колбами нужно осуществлять в специальных транспортных контейнерах, а при их отсутствии – в картонных коробках (упаковках) завода-изготовителя. Достаточная жесткость правил объясняется опасным действием ртути и ее соединений: возможно возникновение как

острых, так и хронических отравлений работников предприятий парами ртути при механическом повреждении ламп вследствие их небрежного использования, складирования, хранения и перевозки, в том числе и на утилизацию. Кроме того, возможно ртутное загрязнение помещений, территории, воздуха, почвы, воды, иными словами среды обитания человека. Ртутьсодержащие лампы представляют собой опасность и с позиции локального загрязнения среды обитания. Так, при разбивании такого осветительного прибора, содержащего 52 мг металла, образуется свыше 11 тыс. шариков с общей суммарной поверхностью 3,5 см². Этого количества ртути достаточно, чтобы загрязнить свыше уровня ПДК (300 нг/м³) помещение объемом 300 тыс. м³ [8,9].

Предприятия по утилизации ртутных ламп используют следующие технологии:

- *демеркуризацию растворами хлорного железа, перманганата калия, препаратами на основе йода, сульфида натрия и др.;*
- *вакуумную дистилляцию отходов с криогенной конденсацией паров ртути с получением металлической ртути;*
- *термическую демеркуризацию отходов с возникновением ступпы;*
- *метод противоточной продувки с образованием концентрата ртути.*

Так, в частности, технология вакуумной дистилляции ртутьсодержащих отходов включает загрузку их в камеру; нагрев под вакуумом; криоконденсацию паров ртути; выгрузку демеркуризованных отходов.

Эта технология реализована фирмой ФИД-Дубна (РФ) на установке УРЛ-2М (рис. 1). Сочетание вакуумного принципа отгонки

с криогенной технологией конденсации паров ртути на поверхности ловушки позволяет достичь высокой скорости деkontаминации отходов и незначительной остаточной концентрации ртути при очень низком уровне концентрации ее паров в выхлопных газах установки (на уровне ниже ПДК для жилой зоны).

Продуктом технологии демеркуризации является металлическая ртуть чистотой не менее 95%, которая может быть повторно использована в промышленном производстве. Оставшийся стеклобой разрешено утилизировать на полигонах твердых бытовых отходов или промышленных отходов (в зависимости от остаточного содержания ртути).

Температура демеркуризации в установке достигает 450 °С. Поскольку обрабатываемые лампы содержат кроме ртути

большое количество органических материалов (мастика, текстолит, загрязнения), скорость выделения из них газов термодеструкции сильно возрастает с увеличением температуры. При этом суммарный газовый поток нагружает вакуумную систему установки и повышает остаточное давление газа в демеркуризационной камере, что снижает эффективность процесса. Кроме того, при снижении температуры ограничиваются возможности установки, поскольку качество демеркуризации стекла пропорционально произведению температуры в камере на время демеркуризации, так как основная часть ртути (97–99%) в отработавших срок лампах находится не в виде металла, а в виде атомов, сорбированных люминофором, а скорость процесса десорбции примерно пропорциональна

Рис. 1. Установка УРЛ-2М, реализующая технологию вакуумной дистилляции ртутьсодержащих отходов

Рис. 2. Установка, реализующая термовакуумную или термохимическую технологию

температуре. С учетом указанных недостатков установку необходимо доукомплектовать системой очистки газов от продуктов деструкции полимеров и использовать достаточно дорогое оборудование, в частности, вакуумные насосы, создающие давление не выше 240 Па.

Термовакуумная технология наиболее пригодна для «чистых» отходов – термометров, тонометров, игнитронов (ртутных вентилей) и т.п. Еще один ее недостаток – периодичность действия, а также невысокая надежность узлов уплотнения камеры демеркуризации [10].

Оборудование для термических способов демеркуризации отработанных ртутных ламп, основанных на нагреве стеклобоа до 45–550 °С в шнековых трубчатых печах при атмосферном давлении с последующей отгонкой ртути и улавливанием с конденсацией ее паров, дополнительно оснащают системами дожигания выделяющихся газов при температуре 800–900 °С, что обеспечивает сгорание органических

соединений до CO_2 и H_2O . Конечная продукция при использовании данной технологии: ступпа с содержанием не менее 75% ртути и сорбент с включением около 5% ртути, а также отходы, которые в зависимости от применяемого технологического режима, вида ламп и времени их эксплуатации, имеют различное содержание ртути, часто не даю-

щее возможности отнести ее к 4 классу опасности.

Разработана также термохимическая технология периодического действия, согласно которой целые (небитые) лампы нагревают, выдерживают 25 мин. при температуре, обеспечивающей десорбцию ртути из стекла колбы, а затем резко охлаждают в смесителе с холодным обратным раствором демеркуризатора, в качестве которого используют серо- или йодсодержащие реагенты; при этом происходит термическое разрушение колбы, а ртуть связывается в нерастворимые малотоксичные соединения. Главный недостаток этой технологии – появление сточных вод.

Для снижения выброса в атмосферу продуктов термодеструкции целые лампы предварительно разбивают на компоненты (колба, горелка, арматура, цоколь, резистр). Отсекающие клапаны обеспечивают разобщение газового пространства печи, дробилки и разгрузочного конвейера. В печи бой ламп нагревают до 550 °С, и он пере-

Рис. 3. Установка демеркуризации линейных люминесцентных ртутных ламп «Сэлта-1»

мещается шнеком к выгрузочному окну. При этом ртуть, перешедшая в парообразное состояние, в потоке газов поступает в фильтр-дожигатель, где происходит очистка от пыли и разложение органики на углекислоту, газ и воду при 800–900 °С. Очищенный газ поступает в водоохлаждаемый конденсатор, где ртуть конденсируется в шлам (стужу), который вместе с адсорбером по мере накопления в нем вредного вещества направляют на утилизацию.

Технология реагентной демеркуризации ртутьсодержащих ламп включает:

- подачу ламп в ванну с рабочим раствором;
- разрушение;
- демеркуризацию в течение 6 ч;
- промывку отходов;
- выгрузку отходов.

Конечная продукция – ртутьсодержащий шлам и стеклобой.

Технология реагентной демеркуризации позволяет избежать термической обработки ламп, использования вакуумной аппаратуры, сложной системы конденсации ртутьсодержащих паров, периодичности процесса и т.д. При реагентной демеркуризации повышается безопасность обслуживания.

Следующий способ обезвреживания отработавших ртутьсодержащих ламп реализуется в так называемой холодной и сухой вибропневматической установке «Экотром-2» и основан на разделении ртутных ламп на главные составляющие: стекло, металлические цоколи и ртутьсодержащий люминофор. Очищенные от вредного вещества стеклобой и металлические цоколи (алюминиевые и стальные) используются как вторичное сырье.

Необходимо отметить, что все представленные технологии

Рис. 4.
Устройство
озонирующее

утилизации ртутьсодержащих ламп при нарушении герметичности в стыках технологических трактов не исключают вероятности выброса газов в атмосферу, а также локального загрязнения окружающей среды из-за постоянного выделения технологического газа. Кроме того, они не дают уверенности, что деконтаминация отходов прошла в полном объеме.

Одним из направлений по созданию установки и технологии, позволяющей избежать многих проблем, существующих на сегодняшний день, является холодная реагентная технология с использованием в качестве демеркуризатора озона. Окислительный потенциал этого вещества составляет

2,07 В и уступает только фтору $E(F)=2,87В$, поэтому оно более сильное, чем рассмотренные выше окислители. Озон эффективно и достаточно быстро переводит металлическую ртуть в окисленное состояние по уравнениям:

Холодная озоновая технология включает загрузку ламп в рабочую камеру; разрушение их; обработку стеклобоя озоном в течение 30 мин; промывку отходов раствором аммиака; осаждение ртути из раствора аммиака в форме гидроксокомплекса основания Миллона ($Hg_2NOH \cdot 2H_2O$); слив раствора; выгрузку отходов.

Рис. 5.
Рабочая
установка для
деконтаминации
отходов

- 1 – входной патрубок для подачи озона;
- 2 – обрабатываемые отходы;
- 3 – конц. р-р NH_3 ,
- 4 – внутренняя камера;
- 5 – внешняя камера;
- 6 – сетчатая подставка

Для реализации данной технологии необходимы озонатор со скоростью генерации озона не менее 4 г/мин. (рис. 4) и рабочая установка для деконтаминации отходов (рис. 5). В Университете Гражданской Защиты МЧС Республики Беларусь создано озонирующее устройство, позволяющее генерировать не менее 4 г/мин. озона, что дает возможность использования его в разрабатываемой технологии.

Данная технология позволяет:

- полностью исключить попадание паров ртути в атмосферу, так как при холодной обработке давление насыщенных паров ртути невелико, кроме того, двойные стенки рабочей камеры, заполненные демеркуризирующим раствором, предотвратят проникновение даже незначительных выделений через ее стенки;
- не использовать дорогостоящие демеркурирующие реагенты;
- сократить время обработки с 6 ч до 30 мин;
- улучшить санитарное состояние помещений по утилизации ртутьсодержащих отходов;
- избежать выбросов в атмосферу продуктов термической деструкции полимерных элементов ламп;
- получать обработанные отходы с содержанием ртути, позволяющим отнести их к неопасным и захоранивать на полигонах ТБО;
- обеспечить установку оборудования по деконтаминации стеклосодержащих отходов в каждом районе;
- соблюдать установленные требования при обращении с ртутьсодержащими отходами как со стороны юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, так и со стороны населения.

Предлагаемая холодная технология с использованием озона не требует больших производственных площадей и в полной мере позволяет обеспечить

деконтаминацию ртутьсодержащих ламп – одного из тоннажных ртутьсодержащих отходов в соответствии с Минаматской конвенцией. ■

■ **Summary.** Technologies and equipment for the disposal of mercury containing lamps related to class 1 waste sold in industry are considered (vacuum distillation of waste with cryogenic condensation of mercury vapor, thermal vacuum technology most suitable for "clean" waste, reagent demercurization. Their advantages and disadvantages are analyzed. A cold technology is proposed for decontamination of mercury-containing materials - treatment of the battle of fluorescent lamps using ozone. Recommended equipment for the implementation of this technology. Cold technology using ozone will allow for the management of mercury-containing wastes in accordance with the Minamata Convention on Mercury.

■ **Keywords:** words: mercury-containing materials, ozone, decontamination.

■ <https://doi.org/10.29235/1818-9857-2020-11-67-72>

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Республика Беларусь подписала Минаматскую конвенцию о ртути // <https://news.un.org/ru/story/2014/09/1249881>
2. Закон Республики Беларусь от 20.07.2007 №271-3 «Об обращении с отходами» (в ред. от 13.07.2016) // <https://belzakon.net>.
3. Кузьмин С.И. Оценка воздействия ртути на окружающую среду в Республике Беларусь. / С.И. Кузьмин, А.В. Бобко, Н.А. Кульбеда, Г.И. Глазачева. – Минск, 2012.
4. Отчет по договору №2009/18–6 от 20.09.2018 о выполнении работ в рамках проекта международной технической помощи «Проведение первичной оценки условий для реализации Минаматской конвенции в Республике Беларусь». Исполнитель – национальный консультант Мелех Д.В.
5. Положение о порядке учета, хранения и сбора ртути, и ртутьсодержащих отходов. Утверждено приказом Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь от 03.08.1998 г., Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 29.09.1998 г. №263 // <https://belzakon.net/Законодательство/Положения/1998/109>.
6. Санитарные нормы и правила «Требования к условиям труда работающих и содержанию производственных объектов» // http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21631105p_1469739600.pdf.
7. ТКП 17.11–04–2011 (02120) Правила обращения с отходами, образующимися после проведения демеркуризационных работ // http://ecoinv.by/images/pdf/tkp_fond/_17.11–04–2011.pdf.
8. Ртуть – бомба замедленного действия // <https://www.ledsvet.ru/articles/rtut-bomba-zamedlennogo-deystviya>.
9. Постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 8.11.2016 г. №113 Об утверждении и введении в действие нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и ориентировочно безопасных уровней воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов и мест массового отдыха населения и признании утратившими силу некоторых постановлений // <http://www.svetlce.by/wp-content/uploads/2016/02/113.pdf>.
10. Яблокова М.А., Технология и оборудование для обезвреживания ртутьсодержащих твердых бытовых отходов / М.А. Яблокова, А.В. Гарабаджиу, Е.А. Пономаренко // Современные проблемы науки и образования. 2013. №5.

Статья поступила в редакцию 18.03.2020 г.

SEE <http://innosfera.by/2020/11/decontamination>