УДК 628.33

Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент
(Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ ДЕМЕРКУРІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ РТУТЬВМІСНИХ ВИРОБІВ ТА СТОКІВ

Розглянуті існуючи методи демеркуризації твердих відходів ртуть-вмісних виробів, вентиляційних газів та стоків різних виробництв. Запропонована принципова схема очищення стічних вод від сполук меркурію сульфідним способом.
***Ключові слова*: відпрацьовані ртутьвмісні лампи, демеркурізація, люмінофор, вентиляційні гази, стічні води.**

Антропогенне навантаження на навколишнє середовище невпинно збільшується із року в рік. Одним з важливих питань охорони навколишнього середовища та раціонального використання ресурсів є утилізація відходів ртутьвмісних виробів (люмінесцентних і ртутних ламп, термометрів, гальванічних елементів та інших приладів) на підприємствах, побуті, в об'єктах охорони здоров'я, транспорті, в дошкільних, учбових на наукових закладах. Це пов'язано, з одного боку широким використанням і періодичним виходом з ладу таких приладів, а з іншого боку дуже високої токсичності ртуті.

Ртутні лампи (РТЛ) представляють собою газорозрядні джерела світла, принцип дії яких полягає в тому, що під дією електричного поля в парах ртуті, закачаної в герметичну скляну трубку, виникає електричний розряд, який супроводжується ультрафіолетовим випромінюванням. Нанесений на внутрішню поверхню люмінофор перетворює УФ-випрмінювання у видиме світло. Ртуть – речовина I класу небезпеки. Одна розбита лампа, яка містить ртуть в кількості 0,1 г, робить непридатним для дихання повітря в приміщенні об'ємом 5000 м^3. Ртуть має негативний вплив на нервову систему організму людини, викликаючи емоційну нестійкість, підвищену втомленість, зниження пам'яті, порушення сну. Інколи спостерігаються болі в кінцівках (ртутні поліневрити). Крім того, рідкому металу властива токсична дія на ендокринну залозу, на зоровий аналізатор, на серцево-судинну систему, органи травлення. Ртуть – єдиний метал рідкий за звичайній температурі, в природі зустрічається дуже рідко і є дороговартісним у видобутку. Видобуток ртуті з кіноварі HgS відрізняється працевмісною технологією, яка призводить до порушення ґрунту

по формі рельєфу, тобто до порушення екологічної рівноваги. ГДК ртуті складає у повітрі 0,0003 мг/м^3, у ґрунті – 2,1 мг/кг згідно СН245-71, що свідчить про надзвичайну небезпечність цієї речовини.

Кожна люмінесцентна лампа містить 60–120 мг ртуті. Приблизно 100 г ртуті можна одержати з 1000 ламп. Випаровування такої кількості ртуті з розбитих ламп призводить до забруднення 10 млн м^3 повітря по ГДК. Переробка використаних люмінесцентних ламп виключає цю пагубну дію, повертає дороговартісний метал у виробництво нових виробів.

досить актуальним. Основними методами обробки є: термічний, термовакуумний, гідрометалургійний.

Термічний метод демеркурізації люмінесцентних ламп оснований на возгонці ртуті з суміші скляного і металургійного лому с наступним уловлюванням і конденсацією її парів. Подрібнені ртутьвмісні вироби подаються в електропіч на термообробку протягом 20-30 хвилин. Демеркурізований склобій охолоджується до 20° С, вміст ртуті в ньому менший ГДК. Технологічні гази містять, крім ртуті, ряд органічних сполук, скляний пил і люмінофор. У фільтрі-спалювачі вони очищуються від скляного пилу і люмінофору, а органічні речовини розкладаються до вуглекислого газу і води. Ртутьвмісний шлам (ступпа), який містить до 70% ртуті, стікає на піддон конденсатора і періодично (1 раз на рік) вміщується в герметичний металевий контейнер. Але вміст ртуті після очищення технологічних газів більший ГДК [1].

Термовакуумний метод включає дистиляцію ртуті із заморожуванням її парів на поверхні кріогенного уловлювача. При зниженні температури нижче температури кристалізації ртуті ($t_{кр.}$=-39° С) ртуть буде перетворюватися в тверде тіло і її легко можна зібрати в спеціальний резервуар. Така низька температура може бути досягнута, наприклад, при зануренні лампи в рідкий азот, температура якого складає -190° С. За 1-3 хвилини ртуть з пари переходить в твердий кристалічний стан [2]. Ці методи досить складні в експлуатації, енергозатратні, потребують високих температур не виключають ймовірності викидів газів в атмосферу при порушенні герметичності в стиках технологічних трактів і локального забруднення навколишнього середовища.

Переробку відпрацьованих люмінесцентних та інших ртутних ламп сьогодні здійснюють так званим «холодним і сухим» методом, що базується на наступних головних принципах:

- на відмові від застосування високотемпературних і мокрих технологій (в цьому випадку в ході переробки ламп не утворюються вики-

ди і стоки, які потрапляють в навколишнє середовище);
- на одержанні як можна меншої кількості кінцевих продуктів переробки, що різко зменшує ймовірність «розпилення» ртуті;
- на врахуванні того факту, що ртуть у відпрацьованих лампах пов'язана з люмінофором. Це обумовлює необхідність відділення меркуровмісного люмінофору і застосування його як сировини для одержання вторинної ртуті;
- на використанні складових матеріалів ламп як вторинної сировини.

За цим методом лампи із спеціальних контейнерів (бочки із оцинкованого заліза з чохлами) подаються в вузол завантаження. За рахунок високого розрядження в пневмо-вібраційному сепараторі лампи одна за одною безперервно подаються в пришвидчуючу трубу, попадають в подрібнювач і подрібнюються до крупності скла до 8 мм. Цоколі відділяються від скла на вібруючій решітці і віддаляються в приймач – технологічний контейнер. Заповнений цоколями технологічний контейнер спрямовується в демеркуризаційно-паливну електричну піч, газові викиди з якої поступають в систему очищення. В результаті термічної обробки цоколі повністю очищуються від остаточних забруднень ртуттю. Відділення люмінофору – головного носія ртуті вид скла здійснюються за рахунок видування його в системі «склобій – повітря», що рухається проти течії, в умовах вібрації. Очищене від люмінофору скло поступає в бункер-накопичувач. Конструкція пнемо-вібраційного сепаратору з подрібнювачем забезпечує в процесі роботи очищення скла від ртуті до величин значно менших ГДК ртуті у ґрунті. Основна маса люмінофору вловлюється в циклоні і попадає в збірник люмінофору (транспортну металеву бочку з поліетиленовим мішком-вкладишем і спеціальною кришкою). Решта 3-5% люмінофору осаджується в приймачі рукавного фільтру і в подальшому також упаковуються в транспортні металеві бочки. Повітряний потік послідовно очищується від люмінофору в циклоні, рукавному фільтрі і адсорбері. Очищення повітря від парів ртуті відбувається в адсорбері до ГДК [2].

У відповідності до гідрометалургійного (рідкофазного) методу демеркуризації відпрацьовані ртутні лампи піддаються мокрому подрібненню з одночасної відмиванням у два етапи ртуті і люмінофору зі скла і цоколів. Відмивання здійснюється в спеціально розробленому розчині. Після цього відбувається механічне розділення скла і цоколів. Лампи загружають в кульовий млин і піддають в ній сухому подрібненню, після чого в млин додають рідкий реагент наступного складу, г/л: калію йодид 5-10; йод 1-23; натрію гідроксид 1-5; натрію хлорид 5-16. Лампи в кульовому млині піддають подрібненню протягом 30-18- хв в інтервалі температур 20-60° С. При цьому відбуваєть-

ся демеркурізація ламп. Після закінчення процесу переробки ламп реагент, який містить солі меркурію, зливають з кульового млину і спрямовують на вилучення ртуті відомими способами (наприклад, цементацією алюмінієм). Апаратурне оформлення технічної схеми включає три установки. Перша побудована на основі кульового млину, друга – на базі стандартного барабанного грохоту, третя – на основі стандартного хімічного реактору.

Однак представлені методи мають ряд **суттєвих недоліків**:

- при термічних методах – вакуумні апарати, періодичність процесу, небезпека обслуговування, складні системи конденсації ртутьвмісних парів, утилізація сорбентів, наявність технологічних стоків;
- при гідрометалургійних способах – наявність технологічних стоків, які потребують очищення від ртуті та інших отруйних речовин, проблеми зберігання і переробки ртутьвмісних продуктів і, головне, неможливість вилучення ртуті із склобою до норм ГДК.

Серед відомих методів одержання каустичної соди в промислових масштабах є електроліз з **ртутним катодом** з утворенням отруйних відходів, які є найбільш небезпечними для навколишнього середовища [3]. При одержанні NaOH електролізом розчину NaCl водень, що виділяється, насичений парою та бризками ртуті і води, його температура коливається від 95 до 125° С. Найбільш простим методом очищення водню від ртуті є багатоступінчасте охолодження газу до 5-15° С, при цьому пара ртуті і води конденсується і повертається в розкладач амальгами. Для покращення відділення ртуті можна застосувати стискання газу до 0,15-0,2 МПа. При охолодженні водню до 15° С вміст в ньому ртуті складає 15 мг/м^3.

Подальше очищення вентиляційних газів проводять або абсорбційними або адсорбційними методами. При абсорбційному очищенні в якості абсорбента застосовують рециркулярний розчин, який містить близько 250 г/л NaCl і 0,6-0,9 г/л Cl_2. При взаємодії розсолу з парою і краплями ртуті остання утворює з вбиральним розчином розчинні комплекси. Регенерація ртуті з адсорбенту відбувається в електолізері, куди подається насичений розчин. Концентрація остаточної ртуті в газі знижується до 0,1 мг/м^3.

Іншим ефективним абсорбентом пари ртуті є розведений розчин натрію гіпохлориту із залишковою кількістю NaCl. При дотриманні оптимальних значень pH і температури може бути досягнутий ступінь вилучення ртуті до 95-99%, остаточний вміст її в газі знижується з 15 до 0,75 мг/м^3 [3]. Серед абсорційних методів очищення газів від пари ртуті слід також відмітити промислові способи, які засновані на вилученні її розчинами з йонами мангану. Так, японські фірми

«Сева денко» і «Ніккей како» обробляють ртутьвмісний газ в колоні насадочного типу 20%-им розчином сульфатної кислоти, який містить 1,6 г/л $KMnO_4$, з наступним відмиванням в іншій колоні. При цьому ртуть виділяється в чистому вигляді, розчин не потребує регенерації, а замінюється через кожні 6-12 місяців [4].

Японські дослідники також знайшли високоефективний сорбент пари ртуті, в склад якого входять меркапто-групи SH або лужні солі – меркаптиди, які здатні утворювати меркаптиди ртуті або тіокарбонільні групи з радикалами =N-, -S-, -NH-, -N=N-, -NHNH- в складі комплексів з ртуттю [5]. Наприклад, при обробці водню з вмістом ртуті 20 мг/м^3 розчином, який містить 400 г/л натрію диетилтіокарбамату і 250 г/л амонію гідроксиду і амонію хлориду, концентрація ртуті в відходячому потоці знижується до 4 мкг/м^3.

Серед адсорбційних методів очищення газів слід відмітити процеси вилучення ртуті шаром активованого вугілля або синтетичними цеолітами. При адсорбції на активованому вугіллі останній попередньо обробляють мінеральними кислотами, сіркою, йодом, розчинами Na_2S, NaHS, тіоціанатами і тіосемікарбазидами. При цьому пара ртуті адсорбується на активованому вугіллі і хімічно зв'язується з просочуючими сполуками. Сорбенту властива висока адсорбційна ємкість по ртуті (10-20% від маси сорбенту), причому кінцева концентрація ртуті в газі, що відходить, складає 5-10 мкг/м^3. Регенерація сорбенту здійснюється шляхом дистиляції ртуті в ретортах за високої температури.

Ефективним твердим сорбентом пари ртуті є також молекулярні сита (цеоліти типу X, які містять катіони Na^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+), які дозволяють проводити очищення газів, що відходять, і водню і знижувати вміст ртуті в газах до 0,5 мг/м^3. Для покращення адсорбційних властивостей цеолітів проводять просочення їх сульфідами або йодидами металів. Для цього водень після охолодження і відділення основної кількості пари ртуті і води пропускають через один чи два шари цеоліту, потім 80-90% його поступає споживачу або спалюється (кінцевий вміст ртуті у водні 0,5 мг/м^3). Залишкову кількість водню після нагрівання до 320° С використовують для регенерації другого шару сорбенту. Насичений парою ртуті водень потім охолоджують (пара ртуті відділяється) і приєднують до основного потоку водню, який йде з електролізера після охолодження його в теплообмінниках. Регенерація і насичення шару цеоліту відбувається почергово: один шар знаходиться на регенерації, в той час як інший насичується. Мінімальна концентрація ртуті в газі, що відходить, складає 0,002 мг/м^3 [6].

Розглянуті методи очищення ртутьвмісних газів дороговартісні і багатостадійні.

Вміст ртуті в відходячих рідких потоках виробництва NaOH складає 0,08-2 мг/л, а її концентрація в частинках суспензії – 14 мг/кг сухої речовини. Одним із зручних методів виділення ртуті з стоків є іонообмінне очищення. В якості іонообмінної смоли застосовують стирендивінилбензенові смоли, які містять – SO_3H-групу, або смоли, які містять –SH-групу. Ємність перших по ртуті складає 100-200, а других 240 г/л смоли. Йонообмінний спосіб очищення стічних вод застосовують в Японії (Осака сода) і в Нідерландах (AKZO zout Chemie). Процес відбувається наступним чином. Промивні і стічні води збирають в ємність і відстоюють, при цьому вміст ртуті зменшується, тому що металева ртуть переходить в шлам. Далі освітлений розчин пропускають крізь іонообмінну установку у вигляді колони з іонообмінною смолою марки «IE». При певному pH (4-8) відбувається селективне вилучення ртуті із стічних вод до концентрації 10 мг/л. Потім воду спрямовують на другу ступінь іонообмінного очищення (смола «MR»), де концентрація ртуті знижується до 2-5 мкг/л. Першу смолу регенерують, другу не відновлюють, а замінюють декілька разів на рік. Шлам із відстійників обробляють натрієм гіпохлоритом, піддають двохкратної фільтрації, і одержаний фільтрат обробляють так само як і стічні води [7].

Практичне застосування знайшов також відновлювальний спосіб очищення стічних вод вид сполук меркурію. Як відновник застосовують натрію боргідрид, гідразин, натрію сульфіт, формальдегід та ін. Найбільш ефективним відновником є натрію боргідрид. Кінцева концентрація ртуті у воді після її очищення відновленням і пропусканням крізь активоване вугілля складає 0,5 мг/л [8].

Аналіз існуючих методів демеркуризації показує, що менш небезпечними для навколишнього середовища є очищення і утилізація стічних вод ніж газових викидів.

В лабораторних умовах **були проведені дослідження** очищення стічних вод від сполук ртуті й утилізації ртутьвмісних шламів. Пропонується сульфідний спосіб очищення стічних вод від сполук меркурію осадженням її йонів у вигляді важкорозчинних сульфідів меркурію:

$$Hg^{2+} + Na_2S \rightarrow HgS\downarrow + 2Na^+$$
$$Hg^{+} + Na_2S \rightarrow Hg_2S\downarrow + 2Na^+ .$$

Розчинність HgS дуже низька ($ДР_{HgS}=1{,}6\cdot10^{-52}, ДР_{Hg_2S}=1\cdot10^{-47}$), тому вдається досягти концентрації ртуті в очищеної воді 0,07 мг/л і нижче. Після осадження сульфідів меркурію їх вилучення здійснюють шляхом пропускання розчину крізь фільтруючий шар вугілля, торфу або пемзи, який також просочений розчином натрію сульфіду. Прин-

ципова схема такого процесу представлена на рисунку.

Стічна вода, яка містить солі меркурію і металеву ртуть, поступає в осадовий бак 1, звідти подається в чан 2 з торфом, просоченим 1% розчином Na_2S. Сюди ж додатково поступає розчин Na_2S і відбувається утворення сульфідів меркурію з подальшим осадженням їх на торфі. Далі торф віджимають і спалюють для регенерації ртуті шляхом конденсації її з газів випалювання. Вихід ртуті складає 74%. Кінцевий вміст Меркурію в стічній воді після озонування складає 0,1 мкг/л.

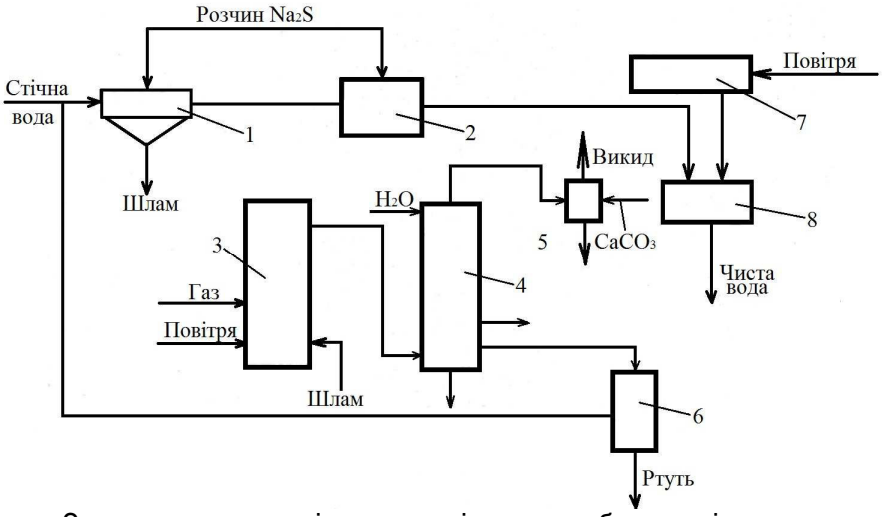

Рисунок. Схема очищення стічних вод різних виробництв від сполук меркурію сульфідним способом: 1 – осаджувальний бак; 2 – чан, наповнений торфом; 3 – піч; 4 – конденсатор; 5 – скрубер; 6 – збірник ртуті; 7 – генератор озону; 8 – озонатор

На основі проведених досліджень розроблена принципова схема очищення стічних вод різних виробництв від сполук меркурію сульфідним способом. Окремі елементи схеми апробовані в промислових умовах.

1. Пат. RU 2231856. Способ извлечения ртути из ртутных ламп и изделий, содержащих ртуть или пары ртути / Балико А. К., Королев А. Н., Морозов В. С., Мальцев В. А., Осипов В. Ф.; заявитель и патентообладатель акц.общество открытого типа «Кирово-Чипецкий химический комбинат». – № 9400061/26; заявл.10.01.1994; опубл.1008.1996. **2.** Шубов Л. Я., Технология отходов мегаполиса. Технические процессы в сервисе / Л. Я. Шубов, Е. М. Ставровский, Д. В. Шехирев. – М. : МГУС, 2002. – 213 с. **3.** Наркевич И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологи неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – М. : Химия, 1984. – 239 с. **4.** Степанов А. С. Промышленная и санитарная очистка газов / А. С. Степанов, А. И. Фадеев. – Львов – М., 1979. – С. 10. **5.** Кулясова А. С. Химическая промышленность за рубежом / А. С. Кулясова, Л. А. Лабаян, А. А. Карешнинникова. – М. : НИИ-

ТЭХИМ, 1981. – С. 40–51. **6.** Пат. 49-35504, 1974 г. Япония. **7.** Anastas V. Y. Molekular Sieve Mercury Control Process in Chlor-Alkali Plants. EPA/600/2-76/014,1976. – 74 p. **8.** Пат. 3922210, 1975 г. США.

Рецензент: к.т.н., професор Яцков М. В. (НУВГП)

Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

ANALYSIS OF EXISTING METHODS OF DEMERCURISATION FROM MERCURY-CONTAINING WASTE AND SEWAGE PRODUCTS

The existing methods of demercurisation of solid wastes of various mercury containing substances are under consideration. The principal scheme of sewage water purification from mercury containing wastes is proposed.
***Keywords*: mercury containing substances, demercurisation, luminophor, ventilation gas, sewage water.**

Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ОТХОДОВ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ИЗДЕЛИЙ И СТОКОВ

Рассмотрены существующие методы демеркуризации твердых отходов, вентиляционных газов и стоков различных производств. Предложена принципиальная схема очистки сточных вод от соединений меркурия сульфидным способом.
***Ключевые слова*: отработанные ртутьсодержащие лампы, демеркуризация, люминофор, вентиляционные газы, сточные води.**