

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Л.М. Левченко, вед. научн. сотр. ИНХ СО РАН, д-р хим. наук, luda@niic.nsc.ru

А.А. Галицкий, научн. сотр. ИНХ СО РАН, канд. техн. наук, galizky@niic.nsc.ru

В.В. Косенко, ген. дир. ООО «СИБРТУТЬ», kw@ngs.ru

А.К. Сагидуллин, инж. ИНХ СО РАН, sagidullin@niic.nsc.ru

В работе проведен анализ литературных данных по проблеме демеркуризации твердых отходов, в том числе компактных люминесцентных ламп нового поколения. Рассмотрены технологии демеркуризации и промышленные установки существующие в настоящее время. Описаны их достоинства и недостатки. Рассмотрена новая технология демеркуризации компактных люминесцентных ламп с применением окислителей и нанопористого модифицированного углеродного сорбента (НУМС-Ж). Показаны возможности применения различных технологий демеркуризации твердых отходов.

Ключевые слова: технологии демеркуризации, компактные люминесцентные лампы, установки по утилизации ртутьсодержащих твердых отходов, демеркурирующие растворы, нанопористые углеродные материалы как сорбенты для извлечения ртути.

MODERN TECHNOLOGIES OF DEMERCURIZATION OF SOLID WASTES

L.M. Levchenko, Leading Researcher, NIIC SB RAS, Ph. D. of Chemistry, luda@niic.nsc.ru

A.A. Galitsky, Researcher, NIIC SB RAS, Doctor of Engineering, galizky@niic.nsc.ru

V.V. Kosenko, General Director, OOO «SIBRTUT», kw@ngs.ru

A.K. Sagidullin, Engineer, NIIC SB RAS, sagidullin@niic.nsc.ru

In the work the analysis of literature data on the problem of demercurization of solid wastes, including fluorescent lamps. The technologies of demercurization and industrial installations existing at the present time. Their advantages and disadvantages. A new technology of demercurization of compact fluorescent lamps with the use of oxidizing agents and nanoporous modified carbon sorbent (NUMS-J). The possibilities of application of various technologies of demercurization of solid wastes.

Keywords: Technologies of demercurization fluorescent lamps, plant for disposal of mercury-containing solid waste, demercurizing solutions, porous carbon materials as sorbents to remove mercury.

Хорошо известно, что ртуть является суперэкоотоксикантом и согласно действующим в нашей стране экологическим и гигиеническим нормативам ПДК ртути в воздухе составляют $0,0003 \text{ мг/м}^3$, в воде $0,0005 \text{ мг/л}$, в почве – $2,1 \text{ мг/кг}$ [1–2].

Ртутное загрязнение имеет особое значение для России и ассоциируется, в первую очередь, с деятельностью промышленных предприятий, производящих ртуть и ее соединения, использующих ртуть в производственных циклах и как следствие с утилизацией ртутьсодержащих отходов. В настоящее время загрязнение ртутью связано с накоплением многочисленных отходов с малым содержанием ртути (люминофор, стеклобой люминесцентных ламп).

Анализ литературных данных (2005–2015 гг.) показал, что переработкой ртутьсодержащих отходов (PCO) активно занимаются в настоящее время в России, Китае, Японии, США, Италии [1–15].

В России разработаны и совершенствуются технологии переработки и утилизации ртутьсодержащих твердых отходов, исследуются различные подходы к разработке параметров технологии и созданию установок по демеркуризации, исходя из свойств ртути, это методы амальгамирования, термические, в том числе высокотемпературный обжиг, гидрометаллургические, химические (реагентные).

Методы амальгамирования применяют для извлечения элементарной ртути или солей ртути, загрязненных различными примесями, с помощью меди, цинка, никеля, серебра, золота, серы и др. с целью превращения ее в полутвердые амальгамы, в результате чего снижается выделение паров металлической ртути в воздушную среду и переход ртути в водную среду. Метод используют для подготовки отходов к транспортированию и складированию для последующей переработки.

Метод высокотемпературного обжига состоит в обжиге отходов, содержащих ртуть и органические компоненты, проводимом в соответствии с требованиями ГОСТ 12.3.031 [12]. Все получаемые в результате этого процесса продукты проверяются на соответствие требованиям ГОСТ 12.3.031 для отнесения их к соответствующей группе.

Термические методы заключаются в прогревании или прокаливании в установке, приспособленной для испарения ртути и, соответственно, для конденсации паров ртути, либо прямой ректификации ртути с целью ее регенерации. Подобная установка должна соответствовать требованиям ГОСТ 17.2.3.02, ГОСТ 12.1.005 в части обращения с ртутью и ее соединениями.

Метод термической демеркуризации РСО положен в основу установок УДЛ (ВНИИВМР, г. Москва), установок типа УДМ, УДМП (НПК «Меркурий», Чебоксары), УДМ-3000 (ООО «Региональный экологический центр демеркуризации» г. Амурск), который основывается на возгонке ртути из смеси стеклянного и металлического лома под воздействием высоких температур с последующим улавливанием и конденсацией ее паров, малогабаритные вакуумные термодемеркуризационные установки УДЛ-100, УДЛ-150, НПК «Меркурий» также работают по принципу зависимости давления насыщенного пара ртути от температуры [15,17–19].

Предлагаемая технология направлена на полную утилизацию всех компонентов. Для реализации предлагаемого способа была создана на предприятии ООО «Автоэко» в г. Рязань экспериментальная технологическая линия, состоящая из следующих узлов и агрегатов: дробилки, которая представляет собой герметизируемый стальной объем с трубой для подачи люминесцентных ламп, где внутри расположено устройство для разрушения люминесцентных ламп, которое приводится в действие электродвигателем, расположенным снаружи; сепаратора, который обеспечивает разделение колпачков, стеклобоя и ртутьсодержащего люминофора (частота вибрации при сепарации обеспечивается электродвигателем с эксцентриком и составляет 50 Гц и согласована с элементами конструкции); циклон для улавливания ртутьсодержащего люминофора; система воздухоочистки, содержащая фильтры для поглощения пыли и фильтры с активированным углем для поглощения остатков паров ртути; устройство для создания разрежения (разрежение 1000 Па) и воздушного потока, которое представляет собой крыльчатку с электродвигателем; емкости для колпачков, стеклобоя, люминофора; печь, представляющая собой герметичный объем, в котором может быть размещена емкость с люминофором массой 50 кг. Температура внутри печи может достигать 900 °С и создается электрическими нагревателями. Печь содержит также ловушку с системой охлаждения. Контроль содержания паров ртути обеспечивается прибором АПП-1. Оказалось, что в исходном материале (люминофоре) содержание ртути составляло 200 (0,02%) ppm, а после проведения демеркуризации содержание ртути снизилось ниже чувствительности масс-спектрометра ниже 3 ppm (ниже 0,0003%). Все компоненты ртутьсодержащих приборов могут быть повторно использованы и не загрязнят окружающую среду ни веществом повышенной опасности (ртутью), ни мусором.

Научно-исследовательский центр по проблемам управления ресурсосбережением и отходами (ЦНИПУРО) Госкомэкологии России г. Мытищи Московской области разработана технология для термической демеркуризации ртутьсодержащих люминесцентных и дугоразрядных ламп предусматривает измельчение ламп и горелок ламп типа ДРЛ, нагрев полученного стеклобоя для перевода ртути в парообразное состояние, удаление технологического газа в конденсационную систему и очистку его от паров ртути до санитарной нормы.

Продукты переработки: – ртутный концентрат с содержанием ртути до 70%, соответствующий ГОСТу на вторичную ртуть, который принимается ртутными заводами для извлечения ртути. Сбросной газ с содержанием ртути менее $0,0003 \text{ мг/м}^3$. Стеклобой, пригодный для использования на универсальной установке ОДС-1 для обогащения отходов термической демеркуризации, которая позволяет удалить из стеклобоя на 95% люминофор и выделить 5 самостоятельных концентратов для вторичной металлургии: алюминиевый (цоколи), медно-никелевый (выводы), медно-цинковый (латунные штырьки), оловянно-свинцовый (припой) и свинцовый (ножки). Эти концентраты соответствуют требованиям Госстандарта на вторичные цветные металлы и сплавы и могут быть направлены на предприятия цветной металлургии. В обезвреженном стеклобое содержание ртути составляет менее 2,1 мг/кг, металлических компонентов – менее 0,1%, люминофора – менее 0,1%. Стеклобой пригоден для использования в производстве стеклогранулята, керамических изделий или для добавки к стекломассе при производстве стекла, а также для дорожного строительства и др.

Следует выделить и метод вакуумной дистилляции ртутьсодержащих отходов (термовакuumный метод), который основан на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием ее паров на поверхности низкотемпературной ловушки. Метод реализован в малогабаритных вакуумных термодемеркуриционных установках типа УРЛ-2М (ФИД – Дубна) [18]. Установка УРЛ-2М предназначена для термической демеркуризации (удаления ртути) из люминесцентных ламп всех типов, а также горелок ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ. Оставшийся после удаления ртути стеклобой можно использовать в производстве строительных и дорожных работ либо утилизировать на полигоне твердых бытовых отходов (ТБО) или промышленных отходов (при 4-ом классе опасности отходов по заключению ГК РФ по ООС). Технологический процесс демеркуризации запатентован [15].

Особенность термовакuumной технологии – применение термической возгонки ртути, ее органических и неорганических соединений в печи с незначительным разрежением. Возгонка – переход из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. В ней при температуре 300–400 °С ртуть и ее соединения возгоняются и улавливаются в системе газоочистки. Термовакuumный способ пригоден также для отходов ртутьсодержащих батарей.

Однако в процессе реализации этого метода есть недостатки, которые мешают в полной мере использовать достоинства метода.

Во-первых, вакуумная технология не приспособлена к переработке грязных, битых ламп, к переработке влажных отходов, к переработке отходов с содержанием пластмасс, так как вакуумная система выходит из строя, как от воды, так и при нагреве пластмасс, и от других веществ, компоненты которых засоряют вакуумную систему.

Во-вторых, вакуумная технология позволяет нагревать РСО до температур не более 170 °С, выше которых компоненты текстолита и компаундов засоряют вакуумную систему, а наиболее устойчивые соединения ртути, в частности киноварь, каломель, сулема и др., не разлагаются и ртуть не испаряется целиком из демеркуризуемых материалов.

Кроме того, производительность такой технологии и оборудования ограничена, технология энергоемка, требует для реализации большое количество электроэнергии, применения дорогостоящего жидкого азота. Такой способ имеет значительные удельные затраты на утилизацию.

Хотя термические методы демеркуризации обладают высокой производительностью и ртуть сразу получают в виде металла, однако они требуют высоких капитальных затрат,

энергоемки, аппаратура требует сложной системы герметизации и защиты от аварийных выбросов паров и ртути. Этим методом наиболее выгодно перерабатывать только материалы с высоким содержанием ртути.

Наиболее эффективной можно считать установку ЭКОТРОМ [20] для утилизации ртути, которая представляет собой сочетание пиро- и гидрометаллургических приемов и состоит из комплекса независимых модулей, предназначенных для переработки различных типов ламп и твердых отходов. На модуле для демеркуризации ламп низкого давления реализуется термохимический способ, по которому отработанные лампы нагревают до заданной температуры с целью десорбции ртути из стекла колбы, а затем резко охлаждают контактом горячей лампы с оборотным раствором демеркуризатора.

В ходе термического разрушения колбы на куски размером 5–20 мм ртуть связывается демеркуризатором в сульфидное соединение. Образовавшийся тонкодисперсный сульфид ртути и люминофор с внутренних стен колбы, стеклобой крупностью менее 1 мм выделяются из раствора при отстаивании в ртутнолюминофорный шлам.

Для демеркуризации отходов с низким содержанием ртути наиболее эффективны химико-металлургические методы. Для очистки РСО от органических веществ используют органические растворители, мыльные растворы или концентрированные растворы едких щелочей, например 10–30%-ные растворы NaOH или иные растворители. При необходимости очищенную таким образом ртуть подвергают последующей ректификации или электролитическому рафинированию. Обращение с образующимися в этих процессах растворами должно соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.3.031. запатентован способ [21] демеркуризации люминесцентных ламп, в которых использованные лампы подвергаются мокрому измельчению с одновременной отмывкой в два этапа ртути и люминофора со стекла и цоколей. Отмывка осуществляется в специально разработанном растворе. После этого производится механическое разделение стекла и цоколей.

Реагентный метод демеркуризации твердых отходов основан на обработке измельченных РСО химическими демеркуризаторами с целью перевода ртути в трудно растворимые соединения. Как правило, реагентные методы включают стадию окисления металлической ртути или соединений одновалентной ртути до двухвалентной, дающей хорошо растворимые соли. Затем растворы очищают от ионов Hg^{+2} путем осаждения в виде труднорастворимого соединения, ионного обмена или электролиза. Реагентные или гидрохимические методы требуют значительно меньших затрат капитальных и эксплуатационных с использованием стандартных химических аппаратов. Возможна переработка отходов с любым, в том числе малым содержанием ртути.

Основной составляющей реагентной технологии демеркуризации является целенаправленный выбор реагентов. Различными авторами [11, 22–25] было установлено, что в качестве наиболее перспективных демеркуризационных реагентов были использованы полисульфидные препараты, персульфаты, соединения, содержащие ионы галогенов, комплексообразующие реагенты и поверхностно-активные вещества. В ряде случаев оптимальный результат достигается при комплексном использовании указанных выше препаратов. Высокой эффективностью отличается способ демеркуризации, позволяющий преобразовать ртуть в сульфид ртути – наиболее устойчивое, практически нерастворимое соединение этого элемента, отвечающее ее природной форме [22].

В связи с резким ростом выпуска компактных люминесцентных ламп (КЛЛ) возникла новая задача разработки новой эффективной технологии демеркуризации КЛЛ с привлечением известных методов демеркуризации, а именно, реагентных, где не требуется дорогостоящего оборудования и утилизация такого рода отходов основывается на преобразовании ртути в малодиссоциируемое соединение сульфид ртути.

Составной частью ККЛ является стеклянная колба, по обоим концам которой впаяны ножки с катодами. Катод обычно представляет собой биспираль из вольфрамовой проволо-

ки, покрытый тонким слоем оксидов щелочноземельных металлов. Цоколь ламп изготавливается, как правило, из алюминия; в лампах присутствуют также медь (выводы, латунные штырьки), никель (выводы), цинк (латунные штырьки), олово (припой), свинец (припой и ножка) и другие химические элементы. Устройство КЛЛ приведено на рис. 1. Вес компактных люминесцентных ламп приведен в табл. 1.



Рис. 1. Устройство КЛЛ

Таблица 1

Содержание ртути в компактных люминесцентных лампах

	Лампа	Вес, г		Кол-во Hg, мг
		лампы	стеклобой	стеклобой
1	Phoenix Light 25W	106,54	44,06	1,72
2	Phoenix Light 25W	84,34	38,48	1,48
3	Compact Electronic 20W	107,32	37,04	1,07
4	Compact Electronic 20W	105,8	35,87	0,50
5	Compact Electronic 23W	109,62	52,19	1,64
6	Compact Electronic 23W	103,13	47,75	1,27
7	Compact Electronic 26W	112,67	55,88	2,09
8	Compact Electronic 26W	112,9	55,47	1,75
9	Svetlon 30W	102,34	42,38	3,21
10	Svetlon 30W	102,44	38,46	2,86
11	Happy Light 28W	73,07	29,47	2,23
12	Космос SP 26W	117,88	55,50	3,25

Содержание ртути (табл. 1) в различных марках КЛЛ определяли следующим образом: стеклянную трубку с люминофором разбивали и перетирали до состояния стеклянной крошки в эксикаторе под слоем раствора (400 мл) (на 1 л воды – 50 мл HNO_3 конц. + 0,2 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Раствор сливали в мерную колбу на 500 мл. Стеклобой 3 раза промывали малыми порциями раствора. Раствор в мерной колбе доводили до метки и затем разбавляли в 1250

раз (последовательно 1 мл в 50 мл, затем снова 2 мл в 50 мл). Разбавленный раствор анализировали на содержание ртути методом ААС. Для проведения разработки реagentной технологии ККЛ и выбора демеркуризирующего reagentа, было исследовано действие следующий демеркуризирующих растворов: 5% раствора сернистого натрия, 10% раствора сернистого натрия, 5–10% раствора полисульфида кальция, 5–10% раствора полисульфида натрия и раствор йода в 30%-ном растворе КJ.

На рис. 2 представлена эффективность растворов, которую определяли после проведения процесса демеркуризации и последующей отгонки ртути в демеркурированном образце и ртути после выщелачивания в этом же образце. Показано, что наиболее эффективными демеркуризаторами являются растворы 3% йода в 30%-ном растворе КJ, 5% раствор полисульфида кальция и 5% раствор полисульфида натрия.

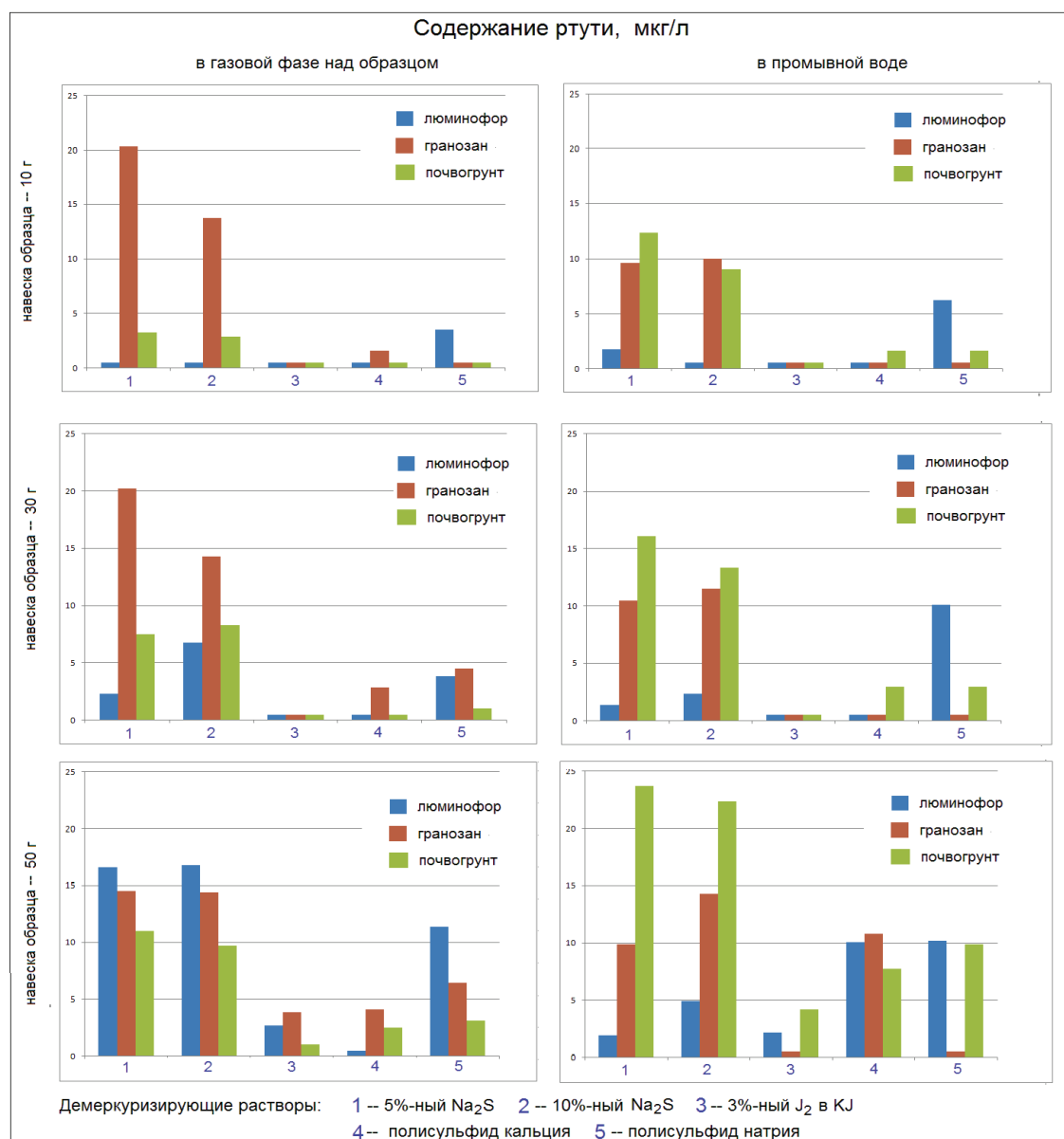


Рис. 2. Эффективность демеркурирующих растворов

На основании проведенных исследований был определен в качестве окислителя – 2 мас% раствора 4–5% дихлорамина, либо 0,5 мас% раствора 20% хлорной извести, в качестве иммобилизатора – 5% раствор полисульфида кальция.

Для проведения дальнейших исследований по разработке технологии демеркуризации ККЛ был выбран раствор полисульфида кальция, для которого был разработан полупромышленный синтез и созданы технические условия. Процесс получения демеркуризационного раствора полисульфида кальция CaS_n основывается на известной реакции взаимодействия оксида кальция, либо гидроксида кальция с серой $\text{CaO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (кипячение 2 часа) $\rightarrow \text{CaS}_n +$ осадок бледно-желтого цвета.

Раствор полисульфида кальция CaS_n получен при следующем мольном соотношении (Ca: S = 1 : 3.1). Было взято 50 г $\text{CaO} + 90$ г S и получено 500 мл раствора CaS_n . Раствор CaS_n анализировали на содержание серы (весовой анализ) и содержания кальция (атомно-абсорбционный метод). Найдено: концентрация кальция в растворе = 22 г/л (0,55М), содержание серы = 92 г/л (2,88 М). Следует отметить, что рабочие растворы долго не хранятся, даже будучи герметично закрытыми. Через 10 часов в них появляется осадок серы. Лабораторный метод синтеза раствора CaS_n был опробирован в условиях цеха ООО «СибРтуть». Была наработана партия раствора полисульфида кальция в количестве 100 л. Содержание сульфидной серы в рабочем растворе полисульфида кальция, определенное по 32 измерениям равно $26,2 \pm 2,4$ г/дм³ по разработанной фотоколориметрической методике. Метод основан на фотоколориметрическом определении оптической плотности раствора полисульфида кальция с использованием светофильтров $\lambda = 400$ и 540 нм. Содержание серы определялось по градуировочному графику (г/дм³) [26]. На раствор полисульфида кальция были созданы технические условия ТУ 1415-001-55481765-2009.

Для отработки технологии демеркуризации РСО было проведено изучение процесса демеркуризации люминофора в зависимости от количества сульфидной серы (S^{2-}) в растворе полисульфида кальция и времени демеркуризации. В табл. 2 приведены результаты содержания ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации при различном соотношении $\text{Hg}^{2+} : \text{S}^{2-}$.

Таблица 2

Определение ртути в растворах после проведения процесса демеркуризации

№ раствора	отношение $\text{Hg}^{2+} : \text{S}^{2-}$	С Hg, мкг/л после обработки раствором CaS_n
1	1 : 11.4	0
2	1 : 9.1	0.6
3	1 : 5.7	1.5
4	1 : 2.3	17.3 мг/л
5	1 : 1.1	45.8 мг/л

Показано, что ртуть отсутствует в растворе после проведения процесса демеркуризации раствором CaS_n при соотношении $\text{Hg}^{2+} : \text{S}^{2-} = 1 : 11.4$. Для оптимизации количества CaS_n и времени проведения процесса демеркуризации люминофора раствором CaS_n были проведены эксперименты на люминофоре КЛЛ, результаты представлены в табл. 3–4.

Результаты экспериментов показали, что промывные воды после проведения процесса демеркуризации люминофора содержат ртуть ниже уровня ПДК (2,1 мг/кг). Эти параметры технологии были проверены на гранозане, почвогрунте и строительных отходах. В результате был предложен упрощенный и эффективный способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов для их утилизации, при котором достигается снижение концентрации паров ртути в воздухе над отходами и водной вытяжке после промывки демеркуризованных отходов

до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределе – бессрочности) эффекта очистки от ртути, заключающийся в том, что перед обработкой 2,5–12% раствором полисульфида кальция отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, и выбранным из ряда: хлорная известь, белизна, хлорамин, при этом отходы смешивают с окислителем в количестве 0,15–10,0 мас.% от массы отходов, а соотношение раствора полисульфида кальция к смеси отхода и окислителя равно 1 – 4 : 10 мас.% соответственно, в смесь отходов и окислителя вводят также и воду в количестве 25–50 мас.% от массы отходов [11].

Отработав параметры технологии демеркуризации ККЛ нами была разработана экспериментальная установка утилизации и демеркуризации РСО (УУРО), создана аппаратурно-технологическая схема и разработана эскизно-конструкторская документация для процесса утилизации и переработки ртутьсодержащих отходов [27]. В качестве исходного материала использовали компактные ртутьсодержащие люминесцентные лампы нового поколения стандартов E14 и E27 различных типоразмеров.

Принципиальная схема приведена на рис. 3.

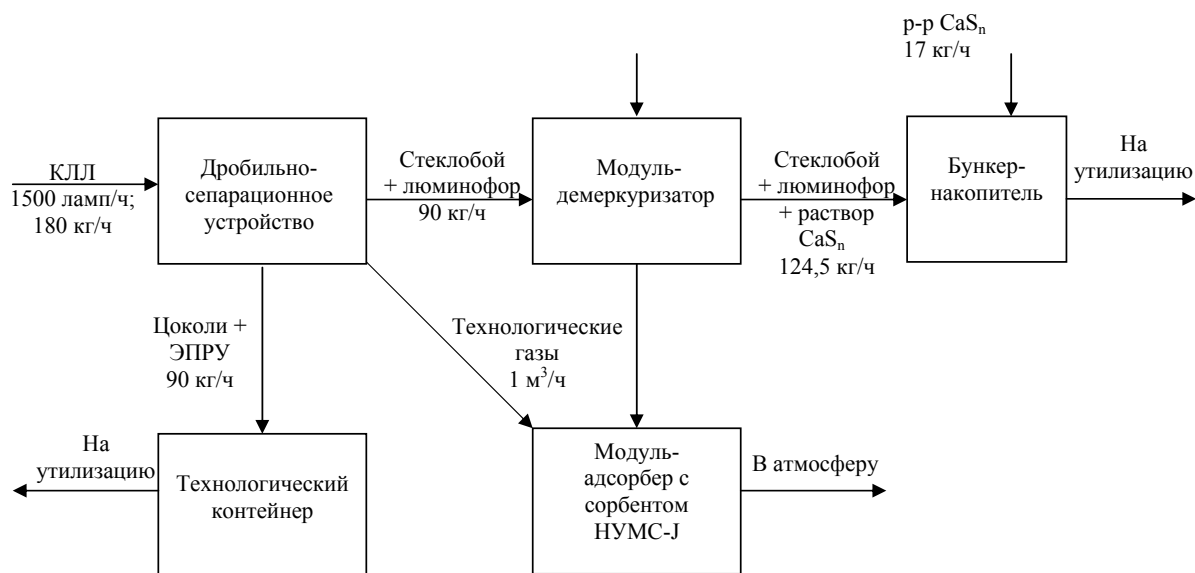


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема процесса утилизации компактных люминесцентных ламп

Как видно из рис. 3 весь процесс может быть разбит на три стадии: дробление и сепарация ККЛ; стадия демеркуризации люминофора в стеклобое ККЛ; стадия утилизации образовавшихся газообразных продуктов.

Как и принципиально-технологическая, принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса утилизации ртутьсодержащих отходов представлена тремя основными модулями: модуль дробления и сепарации ККЛ; модуль демеркуризации люминофора в стеклобое ККЛ; модуль утилизации образовавшихся газообразных продуктов [28–31].

В модуль дробления и сепарации, который представляет собой скошенный цилиндр через съемную металлическую трубу, стеклянной колбой вниз подается ККЛ. Вращающейся цепью, закрепленной на приводе происходит измельчение стеклянной колбы с люминофором до размеров частиц 1–5 мм. Привод крепится на приварной штанге. Другим решением может являться крепление привода на фланце с подшипником. После измельчения стеклянной колбы, ЭПРУ с цоколем выталкивается через отверстие в трубе, конструктивные разме-

ры которого подобраны по типоразмеру лампы и по наклонной металлической пластине попадают в технологический контейнер. Измельченный стеклобой с люминофором попадают в модуль демеркуризации. Через патрубок модуль заполняется 35 л раствора демеркуризатора. В модуле происходит реакция окисления и взаимодействия с раствором полисульфида кальция и образование сульфида ртути. Привод-редуктор вращает перфорированный шнек и полученная смесь стеклобоя, люминофора и сульфида ртути поднимаясь по модулю через выгрузное отверстие попадает в бункер-накопитель. Перфорация шнека позволяет избежать излишних потерь раствора демеркуризатора, а бункер-накопитель снабжен герметичной крышкой. Установка помещается на подвижную платформу на резиновом ходу. Конусная часть модуля демеркуризации снабжена подвижным креплением к платформе, что позволяет легко опустить установку и демонтировать шнек через крепление на фланце. Для слива остатков демеркурирующего раствора внизу модуля предусмотрен сливной кран с вентилем. Демеркурирующий модуль снабжен фланцем, к которому присоединяется модуль-адсорбер с сорбентом НУМС-Ж. Адсорбер представляет собой металлическую трубу, в нижней и верхней части которой находится перфорированная фторопластовая вставка. Адсорбер заполняется сорбентом НУМС-Ж [32]. Привод модуля – канальный вентилятор. На основании представленной эскизно-конструкторской документации на ЭО были разработаны чертеж общего вида в соответствии с ГОСТ 2.102-68 и спецификация в соответствии с ГОСТ 2.106, собрана экспериментальная установка УУРО и разработана программа и методика исследовательских испытаний экспериментального оборудования (УУРО) [27].



Рис. 4. Общий вид установки УУРО

Технологические характеристики установки: производительность – 1000–1500 ламп/час; класс опасности отходов – IV (малоопасные); виды перерабатываемых РСО: КЛЛ, трубчатые ЛЛ, твердые РСО; потребление эл/эн – 0,9 кВт·ч; расход рабочего раствора окислителя (20% ХИ) – 45 л/смена; расход рабочего раствора демеркуризатора (5% CaS_n) – 35–65 л/смена; количество обслуживающих работников – 1 чел. На созданной установке утилизации ртутисодержащих отходов (УУРО) были проведены испытания по утилизации КЛЛ (загрузка 90 кг/час) и обезвреживание ртутисодержащего стеклобоя путем обработки демеркуризационным раствором (CaS_n) (содержание ртути 0,0038% мас, количество раствора CaS_n – 30 л/час, время демеркуризации 1 час) с иммобилизацией ртути и переводом в нерастворимое соединение – сульфид ртути; обеспечение остаточного загрязнения соединениями ртути цоколей и ЭПРУ до величин менее ПДК ртути в почве 2,1 мг/кг.

В ходе испытаний контролировали процесс очистки воздуха от паров ртути в адсорбере, заполненным сорбентом НУМС-Ж, содержание ртути в атмосферном воздухе менее ПДК ($0,0003 \text{ мг/м}^3$) при максимальном содержании паров ртути в воздухе рабочей зоны не более $0,01 \text{ мг/м}^3$.

По завершении процесса демеркуризации, полученные твердые демеркуризованные продукты (стеклобой с люминофором) исследовали в ФГУ «ЦЛАТИ» на токсичность и содержание ртути в промывных водах. Получено заключение о безопасности отходов, которые можно отнести к твердым отходам IV класса опасности, согласно СанПиН 2.1.7.1322-03.

Таким образом, рассмотрены технологии демеркуризации твердых отходов. Анализ литературных данных показывает, что в известных и используемых в настоящее время установках демеркуризации люминесцентных ламп, как правило, используются комбинированные методы (термические, химические, термовакуумные), которые в целом приводят к получению безопасных отходов с выделением ценных компонентов, но предпочтение отдается РСО с большим содержанием ртути.

Отмечена актуальность разработка технологии демеркуризации твердых отходов с низким содержанием ртути, в частности отработанных ККЛ нового поколения, рост которых резко увеличился в связи с введением закона об энергосбережении. В связи с этим, было проведено исследование по выбору наиболее эффективного окислителя и демеркуризионного раствора для технологии демеркуризации КЛЛ. Показано, что наиболее перспективным окислителем является 20% раствор хлорной извести, а из ряда демеркуризионных растворов 5% раствор полисульфида кальция. Был разработан способ промышленного синтеза раствора полисульфида кальция и созданы на него технические условия. Для контроля технологического процесса демеркуризации РСО, была разработана методика определения сульфидной серы в растворе полисульфида кальция методом фотоколориметрии. Исследованы процессы окисления и демеркуризации КЛЛ, которые, что использование предлагаемого способа демеркуризации ртутьсодержащих отходов для их утилизации позволяет перевести металлическую ртуть в труднорастворимое соединение – сульфид ртути, при этом не требуется отделять сульфид ртути от отхода и получить преимущества: концентрацию ртути в водной вытяжке на уровне менее $0,000002 \text{ мг/л}$; содержание ртути в воздухе над пробами после демеркуризации $0,0022 \text{ мг/м}^3$ и перевести ртутьсодержащие отходы из I класса опасности в 4 класс опасности – безопасные [27].

Разработана принципиальная схема установки демеркуризации РСО и создана высокопроизводительная (более 1500 ламп/час) модульная установка по утилизации КЛЛ, где процесс демеркуризации осуществляется путем обработки окислителем, а затем демеркуризионным раствором полисульфида кальция с иммобилизацией ртути и переводом в нерастворимое соединение – сульфид ртути. Применение наиболее эффективного и дешевого в приготовлении демеркуризатора, раствора полисульфида ртути позволяет добиться минимально возможной себестоимости переработки компактных люминесцентных ламп, вплоть до 1–1,5 руб./шт.

Результаты НИР получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки, Госконтракт № 16.515.11.5022.

Список литературы

1. Неорганическая ртуть. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып 118. Пер. с англ. Женева: ВОЗ, 1994, 144 с.
2. Национальный стандарт РФ ГОСТ Р 52105-2003 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и методы переработки ртутьсодержащих отходов. Основные положения» (принят постановлением Госстандарта РФ от 3 июля 2003 г. N 235-ст). Дата введения 1 июля 2004 г.
3. Tsuda Shinji (Safety Land Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Device and method for distilling mercury from waste fluorescent powder. JP 2010058099 A 18 Mar 2010, 7 pp.

4. Shiokawa Takahiro (JFE Mineral Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Pretreatment for recovery of rare earth metals from waste fluorescent lamps and method for the recovery Hg by using solids obtained by the pretreatment. JP 2010042346 A, 25 Feb. 2010, 5 pp.
5. Oda Keigo; Shiromaru Nobuhiko; Ando Hiroki; Aoyama Kotaro (Hitachi Plant Technologies Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Apparatus and method for waste gas treatment with improved mercury removal efficiency. JP 2009291734 A, 17 Dec. 2009, 9 pp.
6. Bao Liangyu; Huang Lizun; Liu Minqiang (Peop. Rep. China). Dry method for recovering harmful gaseous substances by condensation during treating waste batteries CN 101623563 A 13 Jan 2010, 4 pp.
7. Qi Wukai; Sun Yanhui; Nan Junmin (School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, Peop. Rep. China) Progress in recovery and treatment of waste fluorescent lamp. Huanjing Wuran Yu Fangzhi, 31(9), 95–98, 102 (Chinese) 2009.
8. Navarro A., Canadas I., Martinez D., Rodriguez J., Mendoza J.L. (Department of Fluid Mechanics, ETSEIT, Polytechnic University of Catalonia (UPC), Barcelona 08222, Spain). Solar Energy, 83(8), 1405–1414 (English) 2009.
9. Fan Gansheng; Zou Zuqiao; Gui Biquan (Wuhan Iron and Steel (Group) Corp., Peop. Rep. China). Method for recovery of waste mercury. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 101701293 A 5 May 2010, 4pp. (Chinese).
10. Matsunaga Takehiro; Okada Ken; Akiyoshi Miyako; Usuba Shiyuu; Ueda Masaya; Hayashi Koichi; Asahina Kiyoshi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Kobe Steel, Ltd., Japan). Method of processing waste material. U.S. Pat. Appl. Publ. US 20100292525 A1 18 Nov 2010, 9 pp.
11. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Митькин В.Н. Способ утилизации ртутьсодержащих отходов / Патент RU 2400 545, опублик. 27.09.2010, бюл. № 27.
12. Ковалев В.Н., Горбенко А.Н., Тимофеев В.Н., Тен В.В. Способ термической демеркуризации ртутьсодержащих материалов и устройство для его реализации. Патент Номер заявки: RU20000123630 20000915.
13. Климов О.М., Голубин А.К., Мельниченко А.С. Способ очистки твердых отходов от ртути. Патент RU2148662. Дата публикации: 2000-05-10.
14. Бендер Х.Ю., Хольгер Ф., Гут Й. Способ удаления ртути из загрязненных ртутью растворов. Патент. RU 2323269.
15. Альперт В.А., Пикин А.И. Способ термической демеркуризации загрязненных ртутью материалов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 1838440.
16. Kharapunov V.E., Isakova R.A., Levintov B.L., Kalb P.D., Kamberov I.M., Trebukhov S.A. Demercuration of representative soil samples of the joint stock company Pavlodar Chemical Plant. (Inst. Metall. i Obogashch., MON RK, Almaty, Kazakhstan). Bayandamalary Kazakstan Respublikasy Ul'tyik Gylym Akademiyasynyn, (5), 84–90 (Russian) 2005.
17. Seo Sun Ja (S. Korea) (2010) Apparatus for collecting waste fluorescent lamps. . Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2010012547 A, 8 Feb., 11 pp.
18. Available at: <http://www.npk-mercury.ru/equipment>.
19. Available at: <http://www.metec.ru/udl200.html>.
20. Макаренченко Г.В., Тимошин В.Н. Установка утилизации люминесцентных ламп и способ их утилизации. Патент RU 2365432. Дата публикации: 27.08.2009.
21. Марковский Г.Е. Способ переработки люминесцентных ламп. Патент РФ № 2106421. Опубл. 1998.03.10.
22. Макаренченко Г.В.; Косорукова Н.В. Способ демеркуризации объектов, загрязненных ртутью, и состав для демеркуризации «Э-2000+». Патент РФ 2175664. Опубл. 2001.11.10.
23. Тимошин В.Н., Косорукова Н.В., Макаренченко Г.В. Способ обезвреживания ртутьсодержащего люминофора. Патент РФ 2280670. Опубл. 20.07.2006, 3с.
24. Гамаюнов С.Н. Способ демеркуризации люминесцентных ламп. Патент РФ № 2052527. Опубл. 1996.01.20.

25. Трунин Е.Б., Родионов С.В., Мамушкин А.А. Способ утилизации ртути содержащих люминесцентных ламп. Патент РФ № 2281311. Оpub. 2006.08.10.

26. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидуллин А.К. Разработка полупромышленного синтеза раствора полисульфида кальция и определение содержания сульфид-иона в растворе // Журнал прикладной химии, 2015, т. 88, вып. 9, с. 15–20.

27. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Сагидуллин А.К. «Способ утилизации твердых ртути содержащих отходов и устройство для его осуществления» Патент № 2522676. Оpubл.20.07.2014 г. Бюл. № 20.

28. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Громилов С.А., Сагидуллин А.К. Технология демеркуризации компактных люминесцентных ламп // Труды десятой Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» в сети Internet, октябрь, 2011.

29. Левченко Л.М., Косенко В.В., Галицкий А.А., Бадмаева Ж.О. Технологии демеркуризации твердых отходов // Журнал Химия в интересах устойчивого развития, 20, 2012, с. 125–132.

30. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A.K. and Shavinsky B.M. Adsorbents for mercury vapor recovery in demercuration technology // Adsorption Science and Technology. 2014, v. 32, № 8, p. 693–705.

31. Косенко В.В., Левченко Л.М. Демеркуризационный раствор для утилизации отработанных ртути содержащих ламп и других твердых отходов / Технические условия, ТУ 2153-002-5481766-0001. Утвержд.05.05.2009.

32. Левченко Л.М. Сорбент углеродный нанопористый марки НУМС-Ж. ТУ 2161-001-03533984-2012.

References

1. *Neorganicheskaya rtut'. Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushchey sredy. Per. s angl. VOZ* [Inorganic mercury. Hygienic Criteria of the Environmental Health. Trans. From English, World Health Organization], Zheneva. 1994, Vol. 118. 144 p.

2. *Natsional'nyy standart RF GOST R 52105-2003 «Resursosberezhenie. Obrashchenie s otkhodami. Klassifikatsiya i metody pererabotki rtut'soderzhashchikh otkhodov. Osnovnye polozheniya» (prinyat postanovleniem Gosstandarta RF ot 3 iyulya 2003 g. No. 235-st). Data vvedeniya 1 iyulya 2004 g.* [National Standard of the Russian Federation GOST 52105-2003 «Resource Saving. Waste management. Classification and processing methods for mercury-containing wastes. Basic Provisions» (adopted by the RF Gosstandard resolution No. 235-th of July 3rd, 2003) Implementation date – 1st of July 2004].

3. Tsuda Shinji (Safety Land Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Device and method for distilling mercury from waste fluorescent powder. JP 2010058099 A 18 Mar 2010, 7 pp.

4. Shiokawa Takahiro (JFE Mineral Co., Ltd., Japan) (2010) Pretreatment for recovery of rare earth metals from waste fluorescent lamps and method for the recovery Hg by using solids obtained by the pretreatment. JP 2010042346 A, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 25 Feb., 5 pp.

5. Oda Keigo; Shiromaru Nobuhiko; Ando Hiroki; Aoyama Kotaro (Hitachi Plant Technologies Co., Ltd., Japan) (2009) Apparatus and method for waste gas treatment with improved mercury removal efficiency. JP 2009291734 A, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 17 Dec., 9 pp.

6. Bao Liangyu; Huang Lizun; Liu Minqiang (Peop. Rep. China) (2010) Dry method for recovering harmful gaseous substances by condensation during treating waste batteries CN 101623563 A 13 Jan, 4 pp.

7. Qi Wukai; Sun Yanhui; Nan Junmin (School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, Peop. Rep. China) (2009) Progress in recovery and treatment of waste fluorescent lamp. Huanjing Wuran Yu Fangzhi, 31(9), 95–98, 102 (Chinese).

8. Navarro A., Canadas I., Martinez D., Rodriguez J., Mendoza J.L. (Department of Fluid Mechanics, ETSEIT, Polytechnic University of Catalonia (UPC), Barcelona 08222, Spain) (2009) Solar Energy, 83(8), 1405–1414 (English).

9. Fan Gansheng; Zou Zuqiao; Gui Biquan (Wuhan Iron and Steel (Group) Corp., Peop. Rep. China) (2010) Method for recovery of waste mercury. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu CN 101701293 A, 5 May, 4 p. (Chinese).
10. Matsunaga Takehiro; Okada Ken; Akiyoshi Miyako; Usuba Shiyuu; Ueda Masaya; Hayashi Koichi; Asahina Kiyoshi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; Kobe Steel, Ltd., Japan). Method of processing waste material. U.S. Pat. Appl. Publ. US 20100292525 A1 18 Nov 2010, 9 pp.
11. Levchenko L.M., Kosenko V.V., Galitsky A.A., Mitkin V.N. *Sposob utilizatsii rtut'soderzhashchikh otkhodov. Patent RU 2400 545, opubl. 27.09.2010, byul. No. 27* [Method for recycling of mercury-containing wastes. Patent RU 2400 545, published on 27.09.2010, bul. No. 27].
12. Kovalev V.N., Gorbenko A.N., Timofeev V.N., Ten V.V. *Sposob termicheskoy demerkurizatsii rtut'-soderzhashchikh materialov i ustroystvo dlya ego realizatsii. Patent Nomer zayavki: RU20000123630 20000915* [Method for thermal demercurization of mercury-containing wastes and device for its implementation. Patent RU20000123630 20000915].
13. Klimov O.M., Golubin A.K., Melnichenko A.S. *Sposob ochistki tverdykh otkhodov ot rtuti. Patent RU2148662. Data publikatsii: 2000-05-10* [Method for demercurization of solid wastes treatment. Patent RU2148662. Publication date 2000-05-10].
14. Bender H.I., Holger F., Gut J. *Sposob udaleniya rtuti iz zagryaznennykh rtut'yu rastvorov. Patent. RU 2323269* [Method of demercurization of mercury-contaminated solutions. Patent RU 2323269].
15. Alpert V.A., Pikin A.I. *Sposob termicheskoy demerkurizatsii zagryaznennykh rtut'yu materialov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya. Patent RF No. 1838440* [Method for thermal demercurization of mercury-contaminated materials and device for its implementation. Patent of the Russian Federation No. 1838440].
16. Kharapunov V.E., Isakova R.A., Levintov B.L., Kalb P.D., Kamberov I.M., Trebukhov S.A. (2005) Demercuration of representative soil samples of the joint stock company Pavlodar Chemical Plant. (Inst. Metall. i Obogashch., MON RK, Almaty, Kazakhstan). Bayandamalary Kazakstan Respublikasy Ul'tyik Gylim Akademiyasynyn, (5), 84–90 (Russian).
17. Seo Sun Ja (S. Korea) (2010) Apparatus for collecting waste fluorescent lamps. Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2010012547 A, 8 Feb., 11 pp.
18. Available at: <http://www.npk-mercury.ru/equipment>.
19. Available at: <http://www.metec.ru/udl200.html>.
20. Makarchenko G.V., Timoshin V.N. *Ustanovka utilizatsii lyuminescentnykh lamp i sposob ikh utilizatsii. Patent RU 2365432. Data publikatsii: 27.08.2009* [Installation for recycling of luminescent lamps and method for their recycling. Patent RU 2365432. Publication date 27.08.2009].
21. Markovsky G.E. *Sposob pererabotki lyuminescentnykh lamp. Patent RF No. 2106421. Opubl. 1998.03.10* [Method for recycling of luminescent lamps. Patent of the Russian Federation No. 2106421. Publication date 1998.03.10].
22. Makarchenko G.V., Kosorukova N.V. *Sposob demerkurizatsii ob"ektov, zagryaznennykh rtut'yu, i sostav dlya demerkurizatsii «E-2000+».* Patent RF 2175664. Opubl. 2001.11.10 [Method for demercurization of mercury-contaminated objects and chemical composition for demercurization «E-2000+». Patent of the Russian Federation 2175664. Publication date 2001.11.10].
23. Timoshin V.N., Kosorukova N.V., Makarchenko G.V. *Sposob obezvrezhivaniya rtut'soderzhashchego lyuminofera. Patent RF 2280670. Opubl 20.07.2006, 3 s.* [Method for neutralization of mercury-containing luminescent material. Patent of the Russian Federation 2280670. Publication date 20.07.2006, 3 p].
24. Gamayunov S.N. *Sposob demerkurizatsii lyuminescentnykh lamp. Patent RF No. 2052527. Opubl. 1996.01.20* [Method for demercurization of luminescent lamps Patent of the Russian Federation No. 2052527. Publication date 1996.01.20].
25. Trunin E.B., Rodionov S.V., Mamushkin A.A. *Sposob utilizatsii rtut'soderzhashchikh lyuminescentnykh lamp. Patent RF No. 2281311. Opub. 2006.08.10* [Method for utilization of mercury-containing luminescent lamps. Patent of the Russian Federation No. 2281311. Publication date 2006.08.10].
26. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Sagidullin A.K. (2015) *Razrabotka polupromyshlennogo sinteza rastvora polisul'fida kal'tsiya i opredelenie soderzhaniya sul'fid-ionov v rastvore* [Development of semi-

industrial synthesis of solution of calcium polysulfide and determination of sulfide ion content in the solution] *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry], No. 88, vol. 9, pp. 15–20.

27. Levchenko L.M., Kosenko V.V., Galitsky A.A., Sagidullin A.K. (2014) *Sposob utilizatsii tverdykh rtut'soderzhashchikh otkhodov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya*. Patent No. 2522676. Opubl. 20.07.2014 g. Byul. No. 20 [Method for utilization of solid mercury-containing wastes and device for its implementation. Patent No. 2522676. Publication date 20.07.2014 No. 20].

28. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Gromilov S.A., Sagidullin A.K. (2011) *Tekhnologiya demerkurizatsii kompaktnykh lyuminestsentnykh lamp* [Technology of demercurization of compact luminescent lamps] *Trudy desyatoy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Prioritetnye napravleniya razvitiya nauki i tekhnologii» v seti Internet* [Scientific works of the X All-Russian Scientific and Technical Conference «Priority directions of scientific and technological development» on the Internet].

29. Levchenko L.M., Kosenko V.V., Galitsky A.A., Badmaeva Zh.O. (2012) *Tekhnologii demerkurizatsii tverdykh otkhodov* [Technologies of demercurization of solid wastes] *Zhurnal Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development. Journal], 20, pp. 125–132.

30. Levchenko L.M., Galitsky A.A., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Sagidullin A.K. and Shavinsky B.M. (2014) Adsorbents for mercury vapor recovery in demercurization technology. *Adsorption Science and Technology*, v. 32, No. 8, p. 693–705.

31. Kosenko V.V., Levchenko L.M. (2009) *Demerkurizatsionnyy rastvor dlya utilizatsii otrabotannykh rtut'soderzhashchikh lamp i drugikh tverdykh otkhodov*. *Tekhnicheskie usloviya, TU 2153-002-5481766-0001*. Utverzhd. 05.05.2009 [Demercurization solution for utilization of exhaust mercury-containing lamps and other solid wastes. Technical specifications 2153-002-5481766-0001. Approved on 05.05.2009].

32. Levchenko L.M. (2012) Sorbent uglerodny nanoporisty marki NUMS-J. TU 2161-001-03533984-2012 [Nanoporous carbon sorbent NUMS-J. Technical Specifications 2161-001-03533984-2012].