

Косорукова Н.В., Янин Е.П. Утилизация отходов ртутьсодержащих изделий: состояние и проблемы // Светотехника, 2002, № 3, с. 25-29.

Ртутьсодержащие отходы потребления (отработанные люминесцентные и другие ртутные лампы, различные приборы и устройства, гальванические элементы) являются существенным источником загрязнения окружающей среды токсичной ртуть [1, 2, 4, 5, 9-11]. С этой точки зрения принципиальны следующие факты.

Прежде всего, ртуть занимает одно из первых мест в так называемых «черных списках» веществ, подлежащих особому экологическому и гигиеническому контролю. Это обусловлено ее эколого-геохимическими и эколого-токсикологическими свойствами, проявляющихся в широком спектре негативных воздействий на живые организмы, в разнообразии форм миграции и специфике их поведения, а также в наличии природных механизмов, способствующих образованию в окружающей среде метилртути. Именно поэтому вышедшие из строя ртутьсодержащие изделия и приборы должны изыматься из общего потока образующихся отходов и перерабатываться (утилизироваться) на специальных предприятиях с целью максимального извлечения из них ртути. Причем самым надежным способом предотвращения ртутного загрязнения является именно полный рециклинг металла из отходов.

Масштабы использования и экономическая значимость ртутьсодержащих изделий по-прежнему очень велики. Например, во многих странах ртутные (люминесцентные) лампы обеспечивают от 50 до 80% световой энергии, генерируемой искусственными источниками света. В России изделия, содержащие ртуть, широко применяются в народном хозяйстве и в быту. В стране ежегодно используется порядка 100 млн. люминесцентных ламп, что при захоронении их на свалках обуславливает поставку в среду обитания до 10 т ртути [11]. Существенное количество ее поступает с отработанными термометрами, гальваническими элементами, приборами. Во многих российских регионах вышедшие из строя ртутьсодержащие изделия часто являются наиболее существенным техногенным источником загрязнения окружающей среды этим металлом.

В то же время, отработанные ртутьсодержащие изделия при создании соответствующих систем их учета и сбора могут быть практически полностью изъяты из общего потока отходов, образующихся в городах и других населенных пунктах, и обезврежены на специальных установках. Это позволит не только снизить уровень загрязнения среды обитания ртутью, но и увеличить экологическую безопасность и экономическую эффективность известных методов утилизации основной массы бытовых отходов (отходов потребления).

В России в начале 1990-х гг. активно стали создаваться демеркуризационные предприятия, призванные обеспечить сбор и переработку вышедших из строя ртутьсодержащих изделий, прежде всего, люминесцентных ламп (ртутные лампы низкого давления). Главной особенностью таких предприятий (часто называемых станциями демеркуризации) является наличие той или иной уста-

новки демеркуризации (т. е. «обезртучивания»). В последние годы они также стали принимать на утилизацию ртутные лампы высокого давления, ртутьсодержащие контрольно-измерительные приборы, другие изделия; некоторые из них осуществляют работы по демеркуризации различных помещений, изготавливают демеркуризационное оборудование, проводят исследовательские работы в области демеркуризации и разработки систем ртутной безопасности [2-5]. В настоящее время в стране функционируют не менее 50-60 предприятий, так или иначе связанных со сбором и переработкой ртутьсодержащих отходов потребления, с демеркуризацией среды обитания и ртутным мониторингом.

Достаточно активная деятельность демеркуризационных предприятий привела к тому, что в обществе, в том числе у представителей экологических и санитарных служб, сложилось представление, что проблема переработки ртутьсодержащих отходов потребления относительно проста в своем решении. Для этого необходимо приобрести установку демеркуризации, создать соответствующее предприятие и организовать сбор отходов. Однако, к сожалению, многие аспекты данной проблемы и специфические особенности функционирования станций демеркуризации не учитываются ни службами экологического и санитарного контроля, ни, судя по всему, пользователями демеркуризационных установок. Более того, анализ ситуации, сложившейся в нашей стране в сфере переработки ртутьсодержащих отходов потребления, показывает, что, к сожалению, она не отвечает главному требованию Закона РФ «Об отходах производства и потребления» - предотвращению вредного воздействия их на здоровье человека и окружающую природную среду и вовлечению отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья.

Так, станции демеркуризации, являясь с экологической точки зрения объектами повышенной опасности, обязаны осуществлять свою деятельность в соответствии с существующими требованиями, которых, при всем их несовершенстве, для ртутной отрасли известно более чем достаточно [6-8]. Такие предприятия должны функционировать с соблюдением экологических, санитарных и технологических норм, с проведением регулярного аналитического контроля (сырья, производственной и окружающей среды) на ртуть и другие ингредиенты, с ведением паспортов на конечную продукцию и образующиеся отходы, а также статистической отчетности, в том числе, по балансу сырья, материалов, ртути, других поллютантов. Представляется, что на них в обязательном порядке должен проводиться регулярный экоаудит. Тем не менее, как правило, все названные условия и требования на практике не выполняются.

Анализ известных материалов, особенно публикуемых в средствах массовой информации, показывает, что, с одной стороны, службы экологического и санитарного контроля очень часто исходят из «безотходности» процесса демеркуризации или, по крайней мере, из того, что демеркуризационные предприятия получают товарную ртуть, полностью «уничтожая» прочие «обезртученные» компоненты отходов. К сожалению, практически ни одна из отечественных станций демеркуризации технологически не готова получать из отходов потребления вторичную ртуть. Хорошо известно, что вся масса вещества (в нашем случае отходов), поступающего в какую-либо систему (демеркуризации-

онную установку), либо накапливается в ней, либо покидает ее (в той или иной форме). Отсюда следует, что демеркуризационное предприятие, как и любое другое, деятельность которого основана на переработке какого-либо сырья, должно производить некую материальную продукцию. В данном случае речь может идти о «концентрате», максимально аккумулирующим ртуть, ранее содержащуюся в отходах, и о каких-то материалах, свободных от ее опасных количеств. Концентрат в обязательном порядке должен отправляться на ртутный комбинат для получения вторичной ртути; прочие уже экологически безопасные материалы либо захороняются либо вторично используются (как сырье и т. д.). Между прочим, несмотря на многолетнюю деятельность нескольких десятков станций демеркуризации лишь единицы из них поставляли подобный концентрат на «Краснодарский рудник» (переориентированный на получение вторичной ртути, в том числе из продуктов переработки ртутьсодержащих отходов потребления).

С другой стороны, деятельность многих российских демеркуризационных предприятий основана на не совсем верном представлении, что вся ртуть в отработавших свой срок люминесцентных лампах находится в элементарной форме (что типично лишь для «новой» лампы). Исследования, выполненные за рубежом и у нас в стране, показали, что до 95% ртути в лампе, бывшей в эксплуатации, связывается с люминофором и примерно 3-5% металла от общего его количества - со стеклом [9, 12]. В данном случае люминофор выполняет функцию своеобразного барьера в отношении ртути, концентрируя ее, по крайней мере, в шести разнообразных и сложных формах (соединениях), некоторые из которых прочно связываются его веществом. В стекле ртуть также фиксируется в сложной форме. Такое поведение ртути объясняется электрохимическими эффектами и наличием в колбе работающей лампы плазмы «ртуть/разряженный газ».

С экологической точки зрения эффективность работы станций демеркуризации оценивается с позиций предотвращения возможного ртутного загрязнения среды обитания. Однако, например, люминесцентная лампа представляет собой многокомпонентное изделие, содержащее в том числе и изоляционные материалы, которые изготавливаются с использованием фенолоформальдегидной смолы, полихлорированных бифенилов, т. е. органических веществ, которые при использовании термических, термовакuumных и гидрометаллургических методов демеркуризации способны поступать в окружающую среду. Некоторые из таких веществ в условиях высоких температур могут генерировать токсичные диоксины. Хорошо известно, что контроль выбросов и сбросов органических загрязнителей на станциях демеркуризации, часто расположенных практически в пределах жилой зоны, не проводится.

Необходимо особо подчеркнуть, что для демеркуризации всей номенклатуры отходов необходимо создавать многофункциональное производство, оснащенное комплексом установок и имеющее необходимые лаборатории и вспомогательные службы. Хорошо известно, что невозможно в одной и той же демеркуризационной установке одновременно утилизировать ртутные лампы разного типа-размера, ртутные термометры, загрязненные ртутью почвы, шламы и т. д. (что, кстати, декларируется

изготовителями наиболее распространенных в России установок [3]), поскольку в каждом случае требуются особые условия для технологического процесса.

На большинстве отечественных демеркуризационных предприятиях используют установки, в основу которых положены термический или термовакуумный методы демеркуризации; на некоторых из них применяется гидрометаллургический способ утилизации отходов потребления (главным образом, люминесцентных ламп).

Гидрометаллургический метод предусматривает промывку предварительно раздробленных люминесцентных ламп водным раствором и основан на реакциях окисления-восстановления, теоретически обуславливающих перевод элементарной ртути в труднорастворимые соединения или в соединения, легко поддающиеся дальнейшей утилизации. На практике для этих целей чаще всего используется раствор хлорного железа. С точки зрения химии в данном случае должна образовываться труднорастворимая каломель. Однако раствор хлорного железа эффективно «работает» в отношении именно только элементарной ртути, тогда, как уже отмечалось, ртуть в отработанных люминесцентных лампах находится в разнообразных соединениях, фиксируясь преимущественно люминофором и отчасти стеклом. Это и определяет тот факт, что методам, основанным на водной отмывке (которую, кстати, следует осуществлять в строго герметичных условиях, что, судя по всему, не соблюдается), присущи небольшие скорости реакции и невысокая степень очистки люминофора и так называемого стеклобоя от ртути. В связи с этим рекомендуют осуществлять многократную промывку отходов растворами, что, однако, не исключает вероятности перераспределения ртути между тремя ее окислительными состояниями (Hg^0 , Hg_2^{2+} , Hg^{2+}). Даже если предположить, что в люминесцентных лампах подавляющая часть ртути представлена элементарной формой (Hg^0), то в случае не соблюдения герметичности процесса, особенно при многократной промывке, ртуть способна окисляться до двухвалентной формы (Hg^{2+}), в заметных количествах переходить в раствор и образовывать устойчивые комплексы, в том числе хлорид двухвалентной ртути (т. е. сулему, ядовитые свойства которой были хорошо известны еще алхимикам раннего средневековья). Все это определяет необходимость создания дорогостоящих систем очистки промывных вод с целью получения шлама, концентрирующего извлеченную из ламп ртуть. Этот шлам (вместе с труднорастворимым осадком) должен отправляться на дальнейшую переработку. Однако на практике, как правило, никаких дорогостоящих систем очистки не применяется, а промывочные воды, содержащие ртуть и другие компоненты (включая часть люминофора), выделенные из ламп, судя по всему, просто сбрасываются в городскую канализацию. Остатки плохо отмытой от ртути смеси стекла, люминофора и металлических деталей вывозятся - в лучшем случае - на свалку. На этом процесс, в сущности лишь имитирующий демеркуризацию, завершается. Естественно, что подобная «технология» демеркуризации, мягко говоря, вряд ли пригодна для утилизации ртутьсодержащих отходов потребления.

Термический метод демеркуризации люминесцентных ламп основан на возгонке ртути из смеси стеклянного и металлического лома с последующим улавливанием и конденсацией ее паров. Он положен в основу отечественных установок УДЛ-100, УДЛ-150, УДЛ-750 (ВНИИВМР) и УДМ-3000,

УДМП-630 (НПК «Меркурий»). Термовакuumный метод реализован в установке типа УРЛ-2м (фирма «ФИД-ДУБНА»). Принцип действия установки основан на вакуумной дистилляции ртути с вымораживанием ее паров на поверхности криогенной ловушки. Изготовители утверждают, что установки предназначены для демеркуризации ламп всех типов, промышленных отходов, различных приборов и устройств, загрязненных почв и строительных материалов, отгонки ртути из амальгам и пород. Однако, как отмечалось выше, для переработки каждого из указанных видов отходов требуются специфические условия, поэтому, в частности, демеркуризация на таких установках загрязненных почв или отгонка ртути из амальгам вряд ли эффективны. Несмотря на определенные достоинства обоих широко используемых на российских предприятиях методов, например, по сравнению с гидрометаллургическими, и на декларируемые разработчиками «высокую скорость и эффективность процесса демеркуризации, низкую остаточную концентрацию ртути в выхлопных газах, экологическую чистоту технологического процесса и установок в целом», последние, тем не менее, сложны в эксплуатации. Они достаточно энергоемки, требуют высоких температур, надежных систем сорбции ртути из отходящих газов, не исключают вероятности выброса газов в атмосферу при нарушении герметичности в стыках технологических трактов и локального загрязнения среды обитания из-за постоянного выброса технологического газа в атмосферу, при сбросе промывочных вод и т. д. Но, пожалуй, главный их недостаток заключается в образовании множества конечных продуктов при демеркуризации даже одного вида отходов, например люминесцентных ламп, что обуславливает рассеивание извлекаемой из них ртути и ее поступление в среду обитания.

В частности, анализ материалов, приводимых разработчиками термического метода и пользователями соответствующих установок, показывает, что в данном случае конечными продуктами обезвреживания люминесцентных ламп являются [2-5]:

1) Ртутный концентрат (ступпа), содержащий металлическую ртуть, стеклянную пыль, люминофор. Эту ступпу якобы собирают в особые контейнеры и перед отправкой на ртутный комбинат хранят в специальных хранилищах. Выше говорилось, что на ртутные комбинаты, в частности на «Краснодарский рудник», поступили лишь единицы подобных контейнеров. Возможно, что они все еще хранятся в тех самых «специальных хранилищах»,

2) Выбросы газа в атмосферу с содержанием паров ртути менее $0,0003 \text{ мг/м}^3$. Указываемая разработчиками и пользователями предельная концентрация ртути не случайна. Это ПДК паров ртути в воздухе населенных мест, соблюдение которой требуют органы экологического и санитарного контроля. Отсюда следует, что выброс газов с содержанием паров ртути в $0,000299 \text{ мг/м}^3$ уже не вызовет возражений с их стороны. В любом случае, определенная часть ртути, находящейся в лампе, в условиях высокотемпературного процесса способна улетучиваться в среду обитания. Наличие других поллютантов в отходящих газах обычно не учитывается, тогда как выбрасываемые в атмосферу газы содержат также высокие концентрации органических веществ, образующихся, например, при разложении изоляционных материалов.

3) Стеклобой, представляющий собой смесь раздробленного стекла, люминофора, металлического лома. Для утилизации смеси создателями термических установок была разработана «универсальная установка обогащения отходов термической демеркуризации» ОДС-1, которая, по задумке, должна была на 95% удалить из стеклобоя люминофор и выделить пять самостоятельных концентратов: алюминиевый, медно-никелевый, медно-цинковый, оловянно-свинцовый и свинцовый. При этом концентраты направляются на вторичную переработку, а так называемый «обезвреженный стеклобой» используется в производстве стеклогранулята, в дорожном строительстве и др. О судьбе «удаленного» из стеклобоя люминофора ничего не сообщается. Но, насколько известно, ни одно российское демеркуризационное предприятие не имеет подобной действующей установки. Причин этому много, но главная, пожалуй, в том, что на практике ее использование оказалось просто убыточным. Таким образом, в конечном счете получается не «пять самостоятельных концентратов» и «обезвреженный стеклобой», а некая смесь из стеклобоя, люминофора и металлических деталей, содержащая те или иные количества ртути. В лучшем случае обычно отделяют алюминиевые цоколи, которые, отправляются на вторичную переработку. Надо отметить, что если при обычных условиях алюминий не реагирует с ртутью, то при повышенных температурах происходит образование алюминиевой амальгамы. Основная масса «смеси стеклобоя», содержащая ртуть, видимо, вывозится на свалки.

4) Сорбенты из активированного угля, используемые для очистки технологических газов, выбрасываемых в атмосферу. Обычно сообщается, что сорбенты, обогащенные ртутью, либо регенерируются на месте (что мало вероятно), либо вывозятся на свалку (что ближе к истине), либо в особых емкостях хранятся в упомянутых выше «специальных хранилищах».

5) Катионит, используемый для очистки поливочно-мочных (сточных) вод. О его дальнейшей судьбе ничего не известно. Следует сказать, что на многих предприятиях такие воды не образуются. Из этого следует, что необходимая периодическая демеркуризация рабочих помещений здесь не проводится.

6) Отработанный и высушенный осадок из системы очистки сточных вод, который загружается в основную демеркуризационную установку для извлечения из него ртути, а затем вывозится на свалку. Если в последнем вряд ли можно сомневаться, то первое действие вызывает большие сомнения. К тому же в процессе «высушивания» (режим которого не сообщается) осадка определенное количество ртути дегазируется в атмосферу.

7) Очищенные сточные воды, сбрасываемые в городскую канализацию. В любом случае эти воды содержат то или иное количество ртути.

8) Различные материалы, образующиеся в ходе периодической демеркуризации помещений и содержащие ртуть. Их по массе, видимо, немного, но о том, куда они поступают, не сообщается (выбрасываются в мусор?).

Таким образом, при использовании термического метода демеркуризации содержащиеся в каждой лампе в среднем примерно 80 мг ртути рассеиваются, по крайней мере, по 8 видам различных

материалов (вещств), что, безусловно, не позволяет говорить об абсолютной эффективности данного метода демеркуризации.

В настоящее время известны более рациональные и главное более экологичные методы переработки ртутьсодержащих отходов потребления, в частности, отработанных люминесцентных и других ртутных ламп, нашедшие во многих странах широкое практическое применение. Эти методы основаны на трех главных принципах: 1) на полном отказе от применения высокотемпературных и «мокрых» технологий, т. е. в ходе переработки ламп не образуются выбросы и стоки, поступающие в окружающую среду, что существенно снижает вероятность вторичного загрязнения среды обитания ртутью и другими поллютантами; 2) на получении как можно меньшего числа конечных продуктов переработки, что резко уменьшает вероятность «распыления» ртути по различным материальным носителям; 3) на учете того факта, что ртуть в отработанных лампах в наибольшем количестве связана с люминофором, что обуславливает необходимость его отделения и перевода в своеобразное сырье для получения вторичной ртути.

В частности, подобные принципы были положены в основу разработок ведущих мировых фирм в этой сфере деятельности, например, шведской фирмы «MRT system», установки которой широко используются в США, в европейских странах, в Японии, Юж. Корее. Не вдаваясь в детали, отметим, что предложенная этой фирмой технология переработки ртутных (люминесцентных) ламп разных типов не использует ни высоких температур, ни водных растворов, она основана на холодном и сухом процессе дробления и сепарации изделий в системе с пониженным давлением. Перерабатываемая лампа разделяется на «чистое» стекло, на алюминиевые наконечники, на стеклянную смесь, содержащую металлические частицы, на порошок люминофора. Порошок, содержащий ртуть, накапливается в специальных емкостях; затем из него в специальных дистилляторах рекуперировывают ртуть (марки 99,99%).

Не менее известны и разработки американской фирмы «DYTEK», автоматизированное устройство которой по переработке люминесцентных ламп («DYTEK-3600») недавно было признано одним из лучших в мире. Принципы действия его практически те же самые - лампа дробится в условиях герметичного пространства на три компонента: металлические детали и изоляция (собирают и перерабатывают), люминофор, отделенный от стекла и содержащий ртуть (из которого затем в специальном блоке-реторте получают вторичную ртуть), «чистое» стекло (складируют в специальные контейнеры и используют затем как вторсырье). Устройство снабжено системой рециркуляции условий вакуума, что минимизирует количество воздуха в рабочем процессоре, а выделяемый воздух подвергается многоступенчатой очистке.

В нашей стране также известна подобная, т. е. «холодная и сухая», вибропневматическая технология переработки люминесцентных ламп, разработанная в начале 1990-х гг. НПО «Экотром». Принцип действия установки «Экотром-2» основан на разделении ламп на главные компоненты: стеклобой, алюминиевые цоколи, содержащий ртуть люминофор. Отделение люминофора - главного компонента ртути - от стекла осуществляется за счет выдувания и отсасывания его в противоточно

движущихся системах «стеклобой-воздух» в условиях вибрации. Стекло поступает в специальный бункер, откуда пневмотранспортом удаляется в особый накопитель. Воздух поэтапно очищается от люминофора (циклон, рукавный фильтр, кассетный фильтр, производственный адсорбер, цеховой адсорбер, санитарный адсорбер). Обдувка люминофора с рукавных фильтров осуществляется сжатым воздухом. Ртутьсодержащий люминофор, а также отработанный активированный уголь из систем очистки, обтирочная ветошь и т. п. смешиваются с цементом и водными растворами (образующихся в процессе периодически проводимой в санитарно-гигиенических целях демеркуризации рабочего помещения и накапливаемых в специальном приемнике) и обрабатывается особым веществом, переводящим большую часть ртути в ее наиболее устойчивую форму - сульфид ртути. Балансовые расчеты показывают, что данная технология позволяет извлекать из ламп и прочно фиксировать до 95-96% содержащейся в них ртути. По сообщению пользователей установки, образующаяся цементно-люминоформная смесь, расфасованная в полиэтиленовые мешки, отправляется на «Краснодарский рудник» для получения вторичной ртути; стеклянная крошка - на предприятия, производящие строительные блоки: алюминиевые цоколи - используются как вторсырье.

Таким образом, достоинствами рассмотренных «сухих и холодных» технологий переработки ртутьсодержащих отходов потребления, в частности люминесцентных ламп, являются: 1) малая (3-4 наименования) номенклатура конечных продуктов, 2) максимальное концентрирование ртути в одном из них (основу которого составляет люминофор), 3) возможность получения из него вторичной ртути, 4) отсутствие организованных технологических выбросов в атмосферу и стоков в канализацию. Именно эти технологии и получают сейчас наибольшее распространение во многих развитых странах мира. Очевидно, на такие технологии должна в первую очередь ориентироваться и отечественная демеркуризационная промышленность.

Литература

1. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1: Ртуть: Пер. с англ. - М.: Медицина, 1979. - 149 с.
2. Ртутная опасность – проблема XX века. Сб. мат-лов 1-й науч.-техн. конф. - СПб.: Экофонд «Ртутная опасность», 1994. - 110 с.
3. Ртуть. Каталог продукции и услуг. Приложение к материалам 3-й науч.-техн. конф. «Ртуть. Комплексная система безопасности». - СПб., 1999. -24 с.
4. Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. мат-лов 2-й науч.-техн. конф. - СПб.: Экофонд «Ртутная опасность», 1996. - 104 с.
5. Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. мат-лов 3-й науч.-техн. конф. - СПб.: Мониторинг, 1999. - 156 с.
6. Ртуть. Нормативные и методические документы. Справочник. - СПб.: Мониторинг, 1999. - 235 с.

7. Ртуть. Нормативные и методические документы. Справочник. Т. 1. - СПб.: Мониторинг, 2001. - 242 с.
8. Ртуть. Нормативные и методические документы. Справочник. Т. 2. - СПб.: Мониторинг, 2001. - 80 с.
9. Эколого-геохимические проблемы ртути. - М.: ИМГРЭ, 2000. - 180 с.
10. Янин Е.П. Экологические аспекты производства и использования ртутных ламп. - М.: Диалог-МГУ, 1997. - 41 с.
11. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.
12. Doughty D.A., Wilson R.H., Thaler E.G. Mercury-glass interaction in fluorescent lamps // J. Electrochem. Soc., 1995, 142, № 10, p. 3542-5351.