

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Яблокова М.А., Гарабаджиу А.В., Пономаренко Е.А.

Федеральное государственное бюджетное ОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) Минобрнауки России», Санкт-Петербург, Россия (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26), e-mail:kip@technolog.edu.ru

Проведен обзор современных технологий демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов. Показана актуальность проблемы для крупных городов с большим количеством твердых бытовых отходов, загрязненных ртутью. Рассмотрены термические, гидрометаллургические (жидкофазные) и сухие бестермические способы демеркуризации, а также современная тенденция совместного использования для обезвреживания ртутьсодержащих отходов жидких химических демеркуризационных препаратов и инертных твердых наполнителей, а иногда и связующих веществ. Показано, что известные способы демеркуризации отсортированных ртутьсодержащих отходов не пригодны для обезвреживания бытовых отходов и городского мусора, не подвергнутых предварительной сортировке. Предложена технологическая схема демеркуризации ртутьсодержащих твердых бытовых отходов на мусороперегрузочных станциях, включающая измельчение мусора в роторно-ножевых дробилках, а при необходимости и в дезинтеграторах. Измельченные ртутьсодержащие отходы обрабатывают в барабанном смесителе активным хлором для перевода ртути из металлической капельной формы в ионы Hg^{2+} , а затем – раствором полисульфида кальция для получения безопасного для окружающей среды сульфида ртути. Метод позволяет перевести отходы I класса опасности в отходы IV класса, пригодные для вывоза на полигоны или использования в качестве наполнителей при производстве некоторых строительных материалов.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, ртуть, ртутьсодержащие отходы, обезвреживание, демеркуризация, технология обработки, оборудование для измельчения, дробилка, дезинтегратор, барабанный смеситель.

TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR NEUTRALIZATION OF MERCURY-CONTAINING SOLID WASTES

Yablokova M.A., Garabadghiu A.V., Ponomarenko E.A.

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia (190013, Saint-Petersburg, Moskovskyprospekt, 26), e-mail:kip@technolog.edu.ru

The review of modern technology of demercurization of solid wastes is performed. The urgency of this problem for large cities with lots of solid wastes contaminated with mercury is shown. Thermal, hydrometallurgical (liquid-phase) and dry nonthermal ways of demercurization are reviewed as well as a modern trend sharing for disposal of mercury-containing wastes of liquid chemical demercurization drugs and inert solid fillers, and sometimes even binders. It is shown that the known methods of demercurization of sorted waste containing mercury are not suitable for disposal of household waste and municipal waste, not subjected to preliminary sorting. The technological scheme is proposed for demercurization of mercury-containing solid wastes at the rubbish-sorting stations, including grinding solid wastes in a rotor-knife crusher, and if necessary in a cage mill. Crushed mercury-containing waste is treated in the drum mixer by active chlorine for transfer of mercury from metal droplet form into ions Hg^{2+} , and then – by calcium polysulfide solution for obtaining the environmental safety sulfide of mercury. The method allows to transfer I class of hazardous waste into IV class waste suitable for disposal at landfills or used as fillers in manufacture of some construction materials.

Keywords: solid domestic waste, mercury, mercury-containing waste, disposal, demercurization, processing technology, grinding equipment, crusher, cage mill, drum mixer.

Вопросы, связанные с загрязнением окружающей среды ртутью, занимают очень важное место среди актуальных проблем экологии, что обусловлено, с одной стороны, широким применением ртути в производственных процессах, использованием ртутьсодержащих изделий и приборов в быту, а с другой стороны – высокой токсичностью ртути и ее соединений. Проблемам сбора, хранения и переработки изделий, содержащих

ртуть, уделяется повышенное внимание во всем мире. Однако в жилищно-коммунальном секторе России селективный сбор ртутьсодержащих отходов до сих пор не налажен. Отработавшие свой срок бытовые приборы (градусники, тонометры, аккумуляторные батареи) и люминесцентные лампы выбрасываются вместе с другими коммунальными отходами в общие уличные контейнеры для мусора. При вывозе твердых бытовых отходов (ТБО) на городские свалки лампы часто разбиваются, и ртуть может либо рассеиваться в атмосферу, либо попадать в почву и грунтовые воды. В районах свалок в окружающей среде постоянно отмечаются повышенные уровни концентрации ртути в воздухе, что сказывается на состоянии здоровья населения, проживающего в близлежащих микрорайонах. Учитывая невозможность массового перехода на безртутные технологии, широкую распространенность медицинских и электротехнических ртутьсодержащих изделий, высокую вероятность ртутного загрязнения при неправильном обращении с ртутьсодержащими отходами, необходимо констатировать, что проблема ртутной безопасности является в настоящее время одной из приоритетных экологических, медицинских и социальных проблем [1].

Все известные способы демеркуризации ртутьсодержащих отходов можно разделить на две группы – термические и бестермические.

Термические способы демеркуризации отработанных ртутных ламп основаны на нагреве колб до $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$ в вакууме или при атмосферном давлении, отгонке ртути с последующим улавливанием и конденсацией её паров (температура кипения ртути составляет 357°C). Можно выделить три разновидности термических технологий демеркуризации ртутных ламп [1,9,12]:

- термообработка в шнековой трубчатой печи, снабженной электронагревателем, при температуре $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ (технология Всесоюзного института вторичных ресурсов «ВИВР»); технологический газ перед конденсацией паров ртути подвергается дожиганию при температуре $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает сгорание органических соединений до CO_2 и H_2O ;
- термо-вакуумная технология с применением стационарной снабженной электронагревателем камеры демеркуризации периодического действия (технология компании «ФИД – Дубна»); давление паров ртути в камере – не более 0,01 мм ртутного столба;
- термо-химическая технология периодического действия: целые (небитые) лампы нагревают, выдерживают 25 минут при температуре, обеспечивающей десорбцию ртути из стекла колбы, а затем резко охлаждают путем контакта горячей лампы в смесителе с обратным раствором демеркуризатора – серосодержащего или йодсодержащего реагента; в

итоге происходит термическое разрушение колбы, а ртуть связывается в нерастворимые безопасные соединения.

При выборе варианта технологии термической демеркуризации отработанных ртутных ламп, на наш взгляд, предпочтительной является технология термообработки отработанных ртутных ламп в шнековой трубчатой печи, поскольку она малочувствительна к исходному сырью, надежна в работе, позволяет работать в непрерывном режиме и легко реализовать обогащение демеркуризованного материала с целью его последующего комплексного использования [9].

Термо-вакуумная технология наиболее пригодна для «чистых» отходов – термометров, тонометров, игнитронов (ртутных вентилей) и т.п.; эффективность процесса снижается в присутствии органических материалов (мастика, гетинакс): за счет термического разложения они, как и ртуть, переходят в газовую фазу, увеличивая давление газа в вакуумной камере. Один из недостатков термо-вакуумной технологии – периодичность действия, а также невысокая надежность узлов уплотнения камеры демеркуризации [9].

Термо-химическая технология также не позволяет работать в непрерывном режиме; главный недостаток технологии – появление сточных вод.

Все рассмотренные термические методы демеркуризации имеют ряд существенных недостатков: необходимость вакуумирования аппаратуры, периодичность процесса, сложные системы конденсации ртутьсодержащих паров, необходимость утилизации сорбентов [9,10,12]. Термические установки обезвреживания ртутных отходов сложны в эксплуатации, энергоемки, требуют высоких температур, надежных систем сорбции ртути из отходящих газов. Они не исключают вероятности выброса газов в атмосферу при нарушении герметичности в стыках технологических трактов и локального загрязнения окружающей среды из-за постоянного выброса технологического газа в атмосферу, а также при сбросе сточных вод.

Для обезвреживания и переработки ртутных ламп применяется также гидрометаллургический (жидкофазный) способ демеркуризации. В соответствии с этим методом [8, 9] использованные лампы подвергаются мокрому измельчению в шаровой мельнице с одновременной отмывкой в два этапа ртути и люминофора со стекла и цоколей. Отмывка осуществляется в специально разработанном растворе [9] следующего состава, г/л: йодистый калий 5–10; йод 1–23; едкий натр 1–5; хлористый натрий 5–12.

Лампы в шаровой мельнице с раствором подвергаются измельчению и демеркуризации в течение 30–180 мин в интервале температур 20–60 °С. После окончания процесса реагент, содержащий соли ртути, сливают из шаровой мельницы и направляют на обезвреживание цементацией алюминием. Аппаратурное оформление технологической

схемы состоит из трех установок. Первая сконструирована на основе шаровой мельницы, вторая – на базе стандартного барабанного грохота, третья представляет собой стандартный химический реактор. Технология является экологически чистой и обеспечивает практически полное извлечение ртути.

Интересный жидкофазный способ демеркуризации ртутных ламп описан в патенте Зелинского, Яковлева, Шишкина [4]. Ртутьсодержащие приборы разрушают в специальном устройстве в водной среде, смывают ртуть и светосостав с образовавшихся фрагментов приборов с применением вибрации. В результате этого происходит разделение составляющих смеси: свободная ртуть осаждается на дно ванны, стеклобой осаждается на сетчатом дне контейнера, а светосостав в виде взвеси остается распределенным в воде. Затем вода с диспергированным в ней светосоставом сливается из ванны через фильтр-отстойник, где светосостав задерживается. Труба для слива воды с содержащимся в ней светосоставом расположена на некоторой высоте от наиболее низкой части ванны, образуя зону, где скапливается насыщенная ртутью вода. Затем ванна с оставшейся на дне водой в смеси с ртутью заполняется рабочим раствором и происходит дезактивация этой смеси.

При реакции перманганата калия с соляной кислотой образуется свободный хлор, который растворяется в воде и затем взаимодействует с ртутью, в результате получается практически нерастворимый в воде каломель белого цвета.

Рассмотренный гидрометаллургический метод обезвреживания, сущностью которого является обработка раздробленных изделий химическими демеркуризаторами с целью перевода ртути в трудно растворимые соединения, предполагает многократную промывку отходов растворами, что приводит к перераспределению ртути в раствор в виде устойчивых комплексов и, как следствие, вызывает необходимость создания дорогостоящих систем очистки промывных вод.

Из других бестермических процессов практическое применение нашел сухой способ [3,11] демеркуризации, основанный на отделении люминофора и ртути с помощью аэросепарации при одновременном вибровоздействии; процесс осуществляется в противоточном режиме движения стекла и воздуха. Выдувание люминофора из дробленого до 8 мм материала осуществляется в пневмосепарационном устройстве; в демеркуриционной установке с помощью компрессора создается разрежение 5–8 кПа. Люминофор улавливается в циклоне (95 %) и рукавном фильтре (5 %); воздух дочищается от ртути в адсорбере с помощью активированного угля, импрегнированного серой.

Содержание ртути в уловленном люминофоре составляет около 0,8 %. Люминофор и отработанный сорбент (а также обтирочная ветошь) смешиваются с цементом и водой от уборки помещения и обрабатываются серой (перевод ртути в сульфид). Цементно-

люминофорную смесь затаривают в металлические бочки и отправляют на переработку (получение вторичной ртути).

Однако бестермические сухие методы [3,11] не всегда обеспечивают тонкую очистку отходов от ртути. Основная причина – ртуть сорбируется стеклом колб и металлами, а десорбция протекает наиболее эффективно лишь при нагреве.

В последние годы наметилась тенденция совместного использования для обезвреживания ртутьсодержащих отходов жидких химических демеркуризационных препаратов и инертных твердых наполнителей, а иногда и связующих веществ.

Например, способ [2], разработанный сотрудниками Омского университета, основан на совместном размолу ртутьсодержащих отходов с измельчающей средой (щебнем) и использовании элементарной серы для связывания металлической ртути. Снижение подвижности ртути обеспечивается путем совместного размола отработанных ламп и других ртутьсодержащих отходов с 10–20 % водным раствором хлорида железа (III) и щебнем фракции 100–150 мм. После завершения размола ртутьсодержащих отходов, длящегося не менее 15–30 минут, во вращающийся барабан вводят предварительно приготовленную смесь элементарной серы, подмыльного щелока и 10 % раствора гидроксида натрия. Использование раствора хлорида железа (III) лишает ртуть свойственной ей подвижности и обеспечивает улучшение контакта с измельчающей средой и реагентами. Подмыльный щелок устраняет гидрофобность серы и обеспечивает хорошую ее смачиваемость, увеличивающую полноту протекания последующих реакций. Добавление раствора гидроксида натрия приводит к появлению в смеси нескольких продуктов, в том числе сульфида и полисульфидов натрия, необходимых для перевода продуктов реакции в нерастворимые, нетоксичные сульфиды ртути и железа. Перемешивание осуществляют в барабанном смесителе (типа бетономешалки) в течение 30–60 минут. Затем полученная смесь загружается в транспортное средство и вывозится на карту полигона отходов IV класса опасности.

Наполнители используют и при обезвреживании ртутьорганических соединений, например, пестицидов типа гранозан. Научно-исследовательским Центром по проблемам управления ресурсосбережением и отходами получен патент [5] на способ обезвреживания высокотоксичных ртутьсодержащих отходов с органической и неорганической составляющими в их составе. Данный способ позволяет не только обезвредить ртутьорганические соединения, но и получить при этом ртуть как товарный продукт и пемзоили камнеподобный материал, не содержащий ртути и пригодный для использования в строительстве.

Ртутьсодержащие отходы сначала смешивают с водой, затем полученную смесь обрабатывают восстановителем (гидразинсульфатом, боргидридом натрия или раствором формальдегида). Перед введением наполнителя в смесь вводят поверхностно-активное вещество в массовом отношении к отходам (0,1-0,5):1. Наполнителем служат преимущественно цемент или глина в массовом отношении к перерабатываемым отходам (1-20):1. Полученную смесь перемешивают в течение 30–60 минут, а затем проводят ее термическую обработку при 700–800⁰С с возгоном паров ртути и последующей их конденсацией при 20–30⁰С. В результате получают металлическую ртуть и безвредный камнеподобный строительный материал.

На наш взгляд, наибольший интерес представляет способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов по патенту РФ № 2400545 [6]. Изобретение создано сотрудниками Института неорганической химии СО РАН и ООО «Сибртуть». Способ позволяет обезвреживать и люминофоры, и гранозан, и, что особенно важно, ртутьсодержащий почвогрунт. Отличительные признаки изобретения: отходы смешивают с окислителем, содержащим активный хлор, вводят определенное количество воды и выдерживают смесь в течение 7–8 часов; дальнейшую обработку смеси проводят раствором полисульфида кальция, выдерживая реакционную смесь в течение 2–2,5 суток. Техническим результатом являются эффективная очистка (демеркуризация) ртутьсодержащих отходов и снижение концентрации паров ртути в воздухе и водной вытяжке до уровня ПДК, а также достижение долговременности (в пределе – бессрочности) эффекта очистки от ртути.

Очевидно, что описанные выше способы демеркуризации могут быть использованы только для переработки предварительно отсортированных ртутьсодержащих отходов.

К сожалению, в большинстве городов России селективный сбор отходов до сих пор не налажен. В Петербурге имеются лишь отдельные экспериментальные площадки селективного сбора бытового мусора. Часть отходов перед вывозом на свалки и полигоны, расположенные за чертой города, сортируют на мусороперегрузочных станциях [1, 7].

По нашему мнению, до тех пор, пока в городе не будет налажен селективный сбор отходов, именно на мусороперегрузочных станциях и заводах механизированной переработки городских бытовых отходов следует выявлять ту часть городского мусора, которая требует демеркуризации. Для этого указанные предприятия должны быть оснащены современными приборами для определения концентрации ртути как в дисперсных бытовых отходах, так и в окружающей их воздушной среде.

Каждый въезжающий на территорию мусороперегрузочной станции автомобиль с твердыми коммунальными отходами должен проходить приборный контроль на наличие ртутного загрязнения мусора. В случае если превышения нормативов содержания ртути не

выявлено, содержащийся в машине мусор может обрабатываться по обычным технологиям. При повышенных концентрациях ртути в мусоре и окружающем его воздухе содержимое соответствующего мусоровоза должно направляться на демеркуризацию.

В этом случае мусор должен быть выгружен из автомобиля в приемный бункер и с помощью пластинчатого питателя равномерно подан в роторно-ножевую дробилку. Ножи быстро вращающегося ротора разрезают мешки с мусором, измельчают отходы до среднего размера частиц 10–20 мм. Далее по закрытому транспортеру частично измельченный мусор должен поступить в промежуточный бункер, откуда питателем равномерно подан в дезинтегратор и измельчен до размеров 1–2 мм.

Из дезинтегратора измельченный мусор попадает в лопастной барабанный смеситель, вал ротора которого приводится во вращение электродвигателем с редуктором. По окончании загрузки измельченного ртутьсодержащего мусора в смеситель с помощью секторного питателя необходимо подать определенное количество порошкообразной хлорной извести и заданное количество воды (около 25 % от массы обрабатываемого мусора). Количество подаваемой в барабан воды контролируют по счетчику-водомеру. Измельченный мусор смешивают с указанными ингредиентами и выдерживают в барабанном смесителе в течение 7–8 часов, периодически помешивая (мешалка может включаться один раз в час на 1–2 минуты).

Смешивание ртутьсодержащих отходов с сильным окислителем – хлорной известью обеспечивает перевод (окисление) металлической ртути активным хлором в ионную форму ртути Hg^{2+} . Последующая обработка смеси, содержащей Hg^{2+} , раствором полисульфида кальция приводит к протеканию реакции образования безвредного сульфида ртути со 100 % выходом. После перемешивания с полисульфидом кальция в течение 10–20 минут полученная масса обезвреженных отходов должна быть выдержана в смесителе или любой другой емкости примерно в течение 2 суток, затем может быть выгружена и после приборного контроля окружающего воздуха на концентрацию паров ртути вывезена на полигон отходов IV класса опасности.

Обработанные по данной технологии отходы содержат лишь вкрапления безвредного для человека и окружающей среды сульфида ртути, который, по сути, является ее природной формой, то есть ртуть преобразуется в практически нерастворимое соединение, из которого она обычно добывается.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на поиск возможностей утилизации обезвреженных отходов в качестве наполнителей при производстве некоторых строительных материалов, например, асфальтобетона или пористого кирпича.

Список литературы

1. Артамонов В.С., Гарабаджиу А.В., Ивахнюк Г.К. Ресурсосберегающие технологии переработки твердых отходов. – СПб.: Гуманистика, 2008. – 192 с.
2. Борбат В.Ф., Мухин В.А., Канушин И.Ф. Способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов // Патент России 2228227. 2004. Бюл. № 17.
3. Демеркуризационные установки. Установка разделения компонентов и демеркуризации люминесцентных ламп «Экотром-2». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.ecotrom.ru/sellystanovka.htm>
4. Зелинский В.П., Яковлев Ю.В., Шишкин А.Я. Способ утилизации ртутьсодержащих приборов и устройство для его осуществления // Патент России 2253688. 2005. Бюл. № 1.
5. Климов О.М., Голубин А.К., Мельниченко А.С. Способ обезвреживания высокотоксичных ртутьсодержащих отходов (варианты) // Патент России 2187390. 2002. Бюл. № 23.
6. Левченко Л.М., Косенко В.В., Митькин В.Н. Способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов для их утилизации // Патент России 2400545. 2010. Бюл. № 27.
7. Лихачев Ю.М., Ивахнюк Г.К., Гарабаджиу А.В. Обращение с твердыми коммунальными и промышленными отходами. – СПб.: Изд-во «Менделеев», 2005. – 288 с.
8. Окатый В.Г., Спирьков В.С., Окатый В.В. Способ обезвреживания ртутьсодержащих отходов // Патент России 2327536. 2008. Бюл. № 23.
9. Способы утилизации ртути: новые решения. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.ecowaste.ru/doc/126-2010-10-21-17-38-18> (дата обращения: 09.07.13).
10. Степанов В.Г., Ванак П.В., Винокуров В.И. Способ термической демеркуризации люминесцентных ламп и устройство для его осуществления // Патент России 2087572. 1997. Бюл. № 23.
11. «Экотром-2» – установка для переработки ртутных ламп / Твердые бытовые отходы. [Отраслевой электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.solidwaste.ru/recycling/catalog/tech2/105.html>
12. ЭКОТРОМ о ртути. Очистка от ртути помещений, транспортных средств и обезвреживание территорий. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.ecotrom.ru> (дата обращения: 09.07.13).

Рецензенты:

Веригин А.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств Санкт-Петербургского гос. технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.

Доманский И.В., д.т.н., профессор, профессор кафедры оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры Санкт-Петербургского гос. технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.