

УДК 66.092.147.3

## УТИЛИЗАЦИЯ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Гыйбадуллин Н.Ш., Широбокова А.В., Халтурин В.Г.

*Пермский государственный технический университет, Пермь*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**В работе рассматривается процесс утилизации ртутьсодержащих соединений с использованием в качестве активного соединения кремния, что экономически более выгодно, чем использование порошкообразного титана. Рассматривается возможность миграции ртути в условиях возрастающей техногенной деятельности человечества.**

Вопросы, связанные с загрязнением ртутью помещений различного назначения, транспортных средств и территорий, накопления и утилизации ртутьсодержащих отходов (РСО) занимают важное место среди актуальных проблем экологии, что обусловлено, с одной стороны, широким применением ртути в производственных процессах, использованием ртутьсодержащих изделий и приборов в быту, здравоохранении, транспорте, в дошкольных, учебных и научных учреждениях, а с другой стороны – высокой токсичностью ртути и ее соединений. По мнению современных ученых-экологов различного профиля (химики, геологи, врачи и др.), ртутная опасность – одна из главных опасностей для окружающей среды и человека в XXI веке [1]. В настоящее время сложилась крайне неблагоприятная ситуация в сфере обращения с ртутьсодержащими отходами.

В советское время РСО, образующиеся на территории СССР, централизованно перерабатывались на Никитовском ртутном комбинате (Украина). Существовала отработанная система сбора, учета, транспортировки и переработки ртутьсодержащих отходов (РСО). Ежегодно перерабатывалось до 205 тысяч тонн РСО 12 наименований и из этого сырья производилось до 400 тонн товарной ртути [2]. В настоящее время эта система разрушена. С каждым годом все более обостряется проблема сверхлимитных накоплений РСО на предприятиях, использующих и использовавших в прошлом ртуть.

По поручению Комитета экологии Государственной думы РФ и Правительст-

ва РФ в 1999 - 2000 году НИЦ ПУРО Минэкономки РФ выполнил НИР по теме: "Анализ состояния ртутного загрязнения окружающей среды в Российской Федерации", где систематизированы данные об образовании, накоплении ртутьсодержащих отходов, а также сложившееся состояние проблемы утилизации ртутьсодержащих отходов [2]. По состоянию на 1 января 2000 года на территории России накопилось около 650000 тонн ртутьсодержащих отходов с содержанием ртути от 0,02% до 75% и ежегодно производится и складировается до 11000 тонн таких отходов [2].

Кроме того, существует и такая проблема, что количество обезвреживаемых отходов меньше, чем количество образующихся отходов. Для решения вопроса переработки только текущего накопления отходов необходимо перерабатывать ежегодно 10 - 12 тыс. тонн ртутьсодержащих отходов. Для ликвидации накопленных отходов необходимо перерабатывать как минимум 20 - 30 тыс. тонн отходов ежегодно.

Единственно возможным представляется организация переработки ртутьсодержащих отходов на территории Киргизской Республики, где в настоящее время сохранено производство металлической ртути, эпизодически перерабатываются ртутьсодержащие отходы, имеются условия для складирования продуктов переработки, и где есть возможность организовать переработку ежегодно до 30 тыс. тонн в год и более сложных по составу ртутьсодержащих отходов. Правительство Рес-

публики неоднократно высказывалось в поддержку данного проекта.

ООО «МЕРКОМ» в 1999 - 2000 годах совместно с Рудником Улуу-ТОО разработали проект утилизации 3000 тонн в год ртутьсодержащих отходов. За счет собственных средств Рудник восстановил мощности по обжигу ртутьсодержащих материалов, получил необходимую разрешительную документацию. Однако выполненная ООО «МЕРКОМ» и рудником работа не была востребована по причине отсутствия средств у предприятий, производящих такие отходы. Обращения за поддержкой в Комитет экологии России, в Правительство и Государственную думу РФ положительных результатов не дали. Привлечь инвестиции от коммерческих организаций не представляется возможным в связи с отсутствием механизма возврата затраченных средств. Утилизация ртутьсодержащих отходов требует вложения средств и без поддержки Правительства России эта проблема не будет решена. Поэтому целесообразно предоставить предприятиям льготы по экологическим платежам в размере фактических затрат на переработку собственных РСО и возможно других отходов первого класса опасности, как наиболее опасных с экологической точки зрения [3].

В настоящее время, с целью сохранения созданной структуры переработки ртутьсодержащих отходов, ООО «МЕРКОМ» прорабатывает вопрос о переработке ртутьсодержащих отходов западной Европы. Это позволит сохранить производственные мощности по переработке отходов до того времени, когда в России обратят внимание на проблему ртутного загрязнения почвы, атмосферы и водных ресурсов.

В настоящее время предприятие готово организовать переработку до 12000 тонн ртутьсодержащих отходов в год без дополнительной подготовки. ООО "МЕРКОМ" совместно со специализированными организациями проработало и реализует механизм сбора, упаковки, транспортировки и комплексной переработки всех видов производственных ртутьсодержащих отходов в количестве до 9000 - 12000 тонн в год. Стоимость работ

по упаковке РСО в соответствии с существующими требованиями, транспортировке отходов к месту переработки и самой утилизации составляет около 800 долларов США за тонну отходов [3].

Проблема накопления и утилизации РСО актуальна не только для Российской Федерации, но и для стран СНГ. По данным публикаций в средствах массовой информации, серьезную опасность для поймы реки Иртыш представляет техногенная ртутная аномалия в районе г. Павлодара (Казахстан) на месте ликвидированного комбината "Химпром". Ртутное загрязнение верхнего слоя почвы имеет место, как на территории комбината, так и в южной части озера Балкалдык, причем ртуть постепенно мигрирует под действием дождевых и талых вод. Отмечен факт заражения ртутью почво-грунтов реки Иртыш и наличие повышенных концентраций ртути в трансграничном водотоке в районе населенных пунктов к северо-западу от источника ртутного загрязнения. Киевский научно-исследовательский институт ГОСНИИХЛОПРОЕКТ дал заключение: через 50 лет концентрация ртути в р. Иртыш будет достаточной, чтобы население Омской области вымерло полностью. Омский штаб ГО и ЧС прогнозирует масштабную экологическую катастрофу в регионе в ближайшие годы [4].

Поэтому разработка принципиально новых технологий, которые не давали бы выбросов в атмосферу и сбросов в почвенную среду представляется в высшей степени актуальной [5] и нельзя сказать, что существующие технологии позволяют решить эту проблему.

При утилизации ртутьсодержащих отходов следует учитывать не только наличие ртути в отходах производства и потребления, но и возможность утилизации загрязненной тары и почвы. Последнее представляется особо важным, если учесть тенденции накопления металлической ртути в окружающей природной среде и особенности миграции ртути грунтовыми водами, чего просто невозможно представить для других металлов. Некоторые специалисты, возможно вполне оправданно, полагают, что повышенное содержание ртути обусловлено процессами «дыхания»

мантии Земли. Более подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данной публикации, хотя несомненно заслуживает детального рассмотрения всех вопросов, связанных с загрязнением металлической ртутью окружающей природной среды. Это обусловлено в первую очередь высокой мутагенностью металлической ртути и, вероятно, человечество еще не осознало всей тяжести последствий сложившейся ситуации.

В данной работе при разработке концептуальных подходов по разработке технологии утилизации может быть предложено несколько технологических схем, которые были детально рассмотрены при компьютерном моделировании. Существует технология утилизации супертоксикантов методом термической конверсии [6,7], которая позволяет производить утилизацию ртути содержащих отходов, тары и прочее с использованием металлического титана в виде порошка. Однако, использование порошкообразного титана не только дорого, но и опасно из-за чрезвычайно высокой способности к воспламенению. Так при размере частиц титана 1 – 2 мкм его воспламенение на воздухе происходит самопроизвольно в виде взрыва. Использование крупных частиц титана может привести к сбою в работе дозаторов, что недопустимо при работающем блоке пиролиза, который остановить невозможно, а следовательно невозможно приостановить поступление супертоксикантов в плазмохимический блок, где и происходит связывание атомов супертоксикантов атомами титана с образованием не токсичных соединений. Поэтому для утилизации ртути содержащих отходов в данной работе предлагаются другие соединения и другая схема. Основанием для выбора металла служила энергия связи между атомами элемента и атомами ртути содержащих соединений. Далее учитывались температура сублимации ртути и других соединений, и после этого производилась компьютерная проверка всей схемы по блокам и в целом. Компьютерное моделирование производилось по программе ИВТАНТЕРМО.

При утилизации ртути содержащих отходов была предложена схема, включающая в себя как пиролиз исходного сы-

рья, так и последующий крекинг с выделением спектрально чистой ртути. Но, прежде всего, рассмотрим применимость данной схемы по отношению к образующимся спутникам конверсии ртути содержащих отходов. В качестве активного соединения рассматривался кремний. Этот элемент значительно дешевле титана. Стоимость только титановой губки, без учета ее превращения в титановый порошок, составляет 2,5 долларов США.

Кремний не вступает в реакцию с ртутью, при этом связывает остальные компоненты, ртуть выделяется в чистом виде. Кроме того температуры кипения и температуры возгонки всех образованных соединений различны, что удобно для разделения, компонентов смеси. По этой же причине в качестве связывающего компонента не подошел цирконий.

Ртуть содержащие отходы поступают в блок пиролиза, где без доступа воздуха при температуре 650 - 800°C происходит их деструкция. Сверху через дозатор в блок пиролиза вносится кремний в виде порошка. Происходит интенсивное смешивание пиролизуемых отходов со связывающим компонентом. После деструкции в блоке пиролиза остаются только нетоксичные термостойкие соединения, которые позднее удаляются из блока в виде закоксованного шлака. Остальные компоненты, включающие в себя и свободную ртуть, в виде пиролизных газов проходят через холодильный блок 2, где охлаждаются до 400 - 450°C, и поступают в блок крекинга. Процесс происходит поэтапно.

○ В блоке крекинга охлаждение смеси происходит до температуры ниже комнатной 283 – 288 К, блок дополнительно охлаждается снаружи. При таких температурах ртуть полностью конденсируется, при этом исключается возможность дальнейшего прохождения ртути с газовой фазой.

○ Вся газовая фаза удаляется из блока и идет на дальнейшую очистку. Она включает в себя и галогениды кремния, которые при данных условиях ( $p = 0,1$  МПа,  $T = 283 - 288$  К) являются газами. В блоке остается только конденсированная ртуть и, в некоторых случаях, – вода.

○ После полного удаления газовой фазы закрывается клапан на трубопроводе, ведущем к скрубберам, и происходит нагрев крекинг-блока. Одновременно открывается клапан, закрывающий ход к емкости конденсации ртути. Из емкости предварительно откачивается воздух при помощи вакуумного насоса.

○ Нагрев производится примерно до 573 – 593 К, что достаточно для быстрой возгонки ртути. Время полной возгонки предварительно высчитывается, по его истечению нагрев прекращается, клапан закрывается. Ртуть в газообразном состоянии через разделитель поступает в емкость, которая снаружи охлаждается при помощи технологического рассола, представляющего собой 46% раствор  $\text{CaCl}_2$  при температуре 253 К, для ускоренной конденсации.

○ В случае, если в крекинг-блоке присутствовала вода, ртуть может поступить в емкость вместе с ее парами, а это не допустимо. Вода при охлаждении замерзает, переходя в твердое состояние, мешая поступлению в емкость ртути. Кроме того, ртуть должна быть технически чистой, и хотя ртуть не взаимодействует с водой, встает проблема их разделения после поступления в емкость. Поэтому пары ртути предварительно поступают в разделитель. Разделитель охлаждается снаружи при помощи воды. Так как плотность двух компонентов сильно отличается, то при охлаждении ртуть оказывается под слоем воды. На качество очистки это не влияет, идея улавливать ртуть при помощи водяных ловушек, уже предлагалась ранее американскими разработчиками.

○ После полного разделения открывается кран, отделяющий разделитель от емкости. Ртуть переходит в специальную емкость, вода остается в разделителе. Техническая вода из разделителя, после его заполнения может быть включена в процесс.

○ После полной конденсации колба с ртутью запаивается. Очищенная ртуть поступает на производство, либо идет на складирование. Степень очистки ртути примерно 99,9 %.

Газовая фаза из крекинг-блока поступает в скрубберы барботажного типа,

где проходит через слои воды. Далее, все газы кроме галогенидов кремния поступают в устройство дожига, где в присутствии кислорода воздуха происходит их полное окисление и через скруббер поступают в атмосферу в нетоксичном виде. Оставшиеся в скрубберах галогениды кремния взаимодействуют с водой с образованием геля  $\text{SiO}_2$  и соответствующей кислоты, которые поступают в шламособорники, находящиеся непосредственно под скрубберами. Существует небольшая вероятность поступления в скруббер ртути в следовых концентрациях вместе с газовой фазой, где она полностью улавливается водой и поступает в шламособорник. Для того, чтобы полностью исключить возможность потери ртути, вещества, из шламособорника под первым скруббером подвергаются повторной деструкции в блоке пиролиза. Таким образом, достигается высокая эффективность и чистота метода. Технологическая схема приведена в нашей работе [8].

Метод термической конверсии может быть видоизменен, но в целом его идея является достаточно эффективной. Этот метод позволяет перерабатывать большие количества ртути содержащих отходов. При этом в блок пиролиза могут загружаться разные объекты достаточно больших размеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Отчет о НИР по теме: "Анализ состояния ртутного загрязнения окружающей среды в Российской Федерации". НИЦ ПУРО при Минэкономике РФ и Минэкологии РФ. 1999 г.
2. Ртуть. Комплексная система безопасности. Сборник материалов науч.-техн. конф. – СПб., 1996. – 104 с.
3. СНиП 2.01.28. – 85 Полигоны по обезвреживанию по захоронению и обезвреживанию токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. Госстрой СССР – М.: - ЦИТП. Госстроя СССР, 1985.- С. 16.
4. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.
5. Risk to Health and the Environment Related to the Use of Mercury Products. Final Report, prepared for The European Commis-

sion, DG Enterprise by Risk & Policy Analysts Limited, London, 2002. – 119 с.

6. Халтурин В.Г., Петров В.Ю., Карманов В.В. и др. Термическая конверсия ядохимикатов// Экология и промышленность России. 2001. №10. С.26 - 28.

7. Халтурин В.Г., Вайсман Я.И., Петров В.Ю. Термическая конверсия хи-

мического оружия// Экология и промышленность России. 2004. №1. С.26 - 27.

8. Халтурин В.Г., Гыйбадуллин Н.Ш. Разработка технологического подхода к утилизации ртути содержащих отходов и очистка Российской нефти от серы// Успехи современного естествознания. 2006. №6. С.56-57. Русск. и англ.

## RECYCLING OF MERCURY CONTAINING WASTE PRODUCTS

Gyibadullin N.S., Shirobokova A.V., Khalturin V.G.

*Perm state technical university, Perm*

In work process of recycling mercury containing connections with use is considered as active connection of silicon that is economically more favorable, than use powdered the titan. The opportunity of migration of mercury in conditions growing technogenic activity of mankind is considered.