

NAUKI CHEMICZNE

Małgorzata ULEWICZ*
Paweł MACIEJEWSKI**

GOSPODARKA ZUŻYTYMI WYROBAMI ZAWIERAJĄCYMI RTĘĆ

W artykule przedstawiono problematykę gospodarki wyrobami użytkowymi oraz odpadami zawierającymi rtęć w postaci czystego pierwiastka lub związku chemicznego. Na podstawie analizy dokumentów ukazano główne źródła zanieczyszczenia rtęcią środowiska naturalnego w Polsce oraz w Unii Europejskiej na tle danych ogólnoświatowych. Dokonano również przeglądu technologii w zakresie utylizacji i recyklingu odpadów zawierających ten toksyczny pierwiastek. Szczegółowo opisano obecnie stosowane instalacje przemysłowe. Poprawa sytuacji w zakresie ochrony ludzi i środowiska naturalnego przed rtęcią wymaga zmiany postawy społeczeństwa do tego problemu i odpowiedzialnego podejścia do gospodarki odpadami, zgodnie z zaleceniami producenta i obowiązującym prawem.

Słowa kluczowe: *rtęć, odpady niebezpieczne, utylizacja, recykling, gospodarka odpadami, ochrona środowiska*

WSTĘP

Rtęć i jej związki, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, jest powszechnie stosowana w licznych urządzeniach pomiarowych (barometrach, manometrach, termometrach), przedmiotach życia codziennego (lampach fluorescencyjnych, pompach próżniowych, termoregulatorach) oraz w przemyśle papierniczym, farmaceutycznym i technice dentystycznej, przemyśle chemicznym i zbrojeniowym [1]. Z uwagi na toksyczne właściwości tego pierwiastka, podjęto szereg działań zmierzających do ograniczenia jego stosowania lub wręcz całkowitej eliminacji w produkcji wyrobów. Najważniejszym działaniem w tym zakresie jest propozycja Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Chloru „Euro Chlor” oraz Komisji

* dr Małgorzata ULEWICZ – Katedra Ekstrakcji i Recyrkulacji Metali Politechniki Częstochowskiej

** mjr dr inż. Paweł MACIEJEWSKI – Instytut Dowodzenia Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych

Europejskiej całkowitej likwidacji produkcji chloru metodą rtęciową najpóźniej do 2010 r. Metoda rtęciowa ma być zastąpiona metodą membranową, uznaną obecnie za najlepszą dostępną technikę produkcji chloru [2]. Niestety w wielu wyrobach nadal nie można zastąpić tego metalu innymi materiałami.

Rtęć jest jedynym metalem występującym w warunkach normalnych w stanie ciekłym. W skorupie ziemskiej występuje w ilości 0,05 ppm. Najważniejszy minerałem rtęci jest cynober (HgS). Rtęć rozpuszcza metale, tworząc amalgamaty (z wyjątkiem Fe, Pt, W i Mo) i posiada wysoką prężność - w temperaturze 20°C w powietrzu znajduje się 14 mg Hg na m³ w stanie równowagi dynamicznej, a jego stężenie progowe (czyli uważane za bezpieczne) wynosi 0,05 mg Hg na m³ powietrza. Rozlana rtęć stanowi potencjalne niebezpieczeństwo dla ludzi i środowiska naturalnego.

Zanieczyszczenie rtęcią środowiska naturalnego jest jednym z ważniejszych problemów naszych czasów. W Polsce w 2006 r. oszacowana wielkość emisji rtęci ze źródeł antropogenicznych wynosiła 21,3 Mg. Udział poszczególnych źródeł w całkowitej emisji rtęci był następujący [3]:

- procesy spalania w sektorze produkcji energii - 43,2 %,
- procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym - 6,5 %,
- procesy spalania w przemyśle - 42,3 %,
- procesy produkcyjne żelaza i metali nieżelaznych - 6,5 %,
- spalanie odpadów komunalnych - 0,5 %.

Jak wynika z danych Państwowego Monitoringu Środowiska w zakresie Monitoringu Wód, w 2006 r. do Morza Bałtyckiego wpłynęło wraz z wodami polskich rzek 17,8 Mg rtęci, przy czym udział Wisły stanowił 94,7 %. Zawartość rtęci w osadach rzek i jezior objętych monitoringiem geochemicznym w 2006 r. wyniosła odpowiednio 0,074 i 0,142 g/Mg osadu [3]. Ponadto corocznie na składowiska trafiają zużyte wyroby zawierające znaczne ilości rtęci. Udział rtęci w odpadach zużytych wyrobów w świecie w 2005 r. wyniósł 1910 Mg, z czego jedynie 568 Mg rtęci odzyskano lub poddano recyklingowi [4]. Jest to zbyt mało, biorąc pod uwagę negatywny wpływ tego metalu na środowisko. Działania zmierzające do poprawy gospodarki zużytymi wyrobami należy zintensyfikować poprzez ograniczenie ilości rtęci w wyrobach oraz w procesach produkcyjnych.

1. ZUŻYCIE I PRODUKCJA RTĘCI

W 2005 r. w 25 krajach Unii Europejskiej (UE) zużycie rtęci i jej związków w różnych gałęziach przemysłowych kształtowało się następująco [4]:

- produkcja chloru metodą rtęciową – 190 Mg,
- potrzeby stomatologiczne – 90 Mg,
- przemysł elektroniczny – 35 Mg,
- aparatura kontrolno-pomiarowa – 35 Mg,
- produkcja lamp wyładowczych – 35 Mg,
- produkcja baterii – 20 Mg,

- wydobycie złota – 5 Mg (dotyczy kopalni we Francuskiej Gujanie, która stanowi formalną część UE; kopalnia została zamknięta 1.01.2006 r.),
- inni użytkownicy – 30 Mg.

Obecnie na świecie produkcję rtęci z rud prowadzi Chiny (kopalnia w Guizhou) oraz Republika Kirgiska (kopalnia Khaidarkan) [4]. W 2007 r. światowa produkcja rtęci z surowców pierwotnych wyniosła 1170 Mg, z czego aż 800 Mg wyprodukowano w Chinach [5]. Do niedawna w Europie największym producentem rtęci z surowców pierwotnych (rudy cynober) było hiszpańskie przedsiębiorstwo państwowe MAYASA, którego produkcja z rudy wydobywanej w kopalni Almand (Hiszpania) w 2003 r. wynosiła 745 Mg rtęci. Kopalnia została zamknięta w 2003 r., a przedsiębiorstwo zgodnie z umową zawartą z krajami UE w 2001 r., skupuje nadwyżkę rtęci z krajów UE z sektora przemysłu chloro-alkalicznego [4].

Rtęć otrzymuje się również jako produkt uboczny w hutnictwie metali nieżelaznych, głównie cynku, miedzi, ołowiu i złota. W tabeli 1 przedstawiono wielkość produkcji tego metalu otrzymanego jako produkt uboczny z różnych procesów w 2005 r. Przez wiele lat największym producentem rtęci w krajach EU, jako produktu dodatkowego przy rafinacji cynku i miedzi, była firma Boliden (poprzednio Outokumpu Oy) z Finlandii [7].

Tabela 1. Rtęć otrzymywana jako produkt uboczny w 2005 r., w Mg

Rtęć -produkt uboczny procesu, w Mg	Kraje UE 25*	Świat
Rafinacja cynku	48	90
Rafinacja złota	0	225
Rafinacja ołowiu, srebra i miedzi	5	30
Inne metale (Rosja i Ukraina)	0	80
Kopalnia Tajikistan Sb-Hg	0	40
Inne procesy	0	30
Oczyszczanie gazu	26	36
Ogółem	79	531

*na obszarze UE, po rozszerzeniu w maju 2004 r.

Źródło: [10]

Rtęć jest również odzyskiwana w procesach recyklingu baterii, lamp fluorescencyjnych, amalgamatu dentystycznego, urządzeń pomiarowych i szeregu innych wyrobów. W tabeli 2 pokazano poziom produkcji rtęci w procesach recyklingu na świecie w 2005 r.

Tabela 2. Całkowita produkcja rtęci na świecie w procesach recyklingu zużytych wyrobów w 2005 r., w Mg

Materiał	Udział Hg w odpadach na świecie	Odzyskana lub zrecyklingowana ilość Hg na świecie
Produkcja chloru i alkaliów	brak danych	84
Baterie	500	75
Stomatologia	200	30
Urządzenia pomiarowe i kontrolne	160	24
Oświetlenie	150	23
Elektryka i elektronika	150	23
Produkcja chlorku winylu *	700	301
Inne np. laboratoria, farmaceutyka	50	8
Ogółem	1910	568

**Jeżeli dane z chińskiego przemysłu chlorku winylu uległyby zmianie, mogą ulec zmianie ogólne dane poziomu recyklingu wzięte do opracowania raportu*

Źródło: [4]

2. PRZEPŁYW RTĘCI W ODPADACH

Globalne zapotrzebowanie na rtęć systematycznie maleje. Obserwowany w ostatnich latach spadek zużycia rtęci w obszarze UE 25 jest wynikiem zmniejszania jej ilości w produktach i procesach produkcji (farby, baterie, pestycydy, chloroalkalia itp.). W krajach UE zmniejszenie zużycia rtęci jest spowodowane również przenoszeniem operacji wytwarzania produktów zawierających rtęć (termometry, baterie itp.) z państw UE-25 do państw trzecich [6]. Jednak z uwagi na dużą szkodliwość tego pierwiastka, problem rtęci wymaga podjęcia intensywnych działań w celu dalszego obniżenia popytu na ten metal. Komisja Europejska przewiduje, że do 2020 r., możliwa jest redukcja popytu na rtęć do poziomu poniżej 1000 Mg, co pociąga za sobą redukcję użycia rtęci przede wszystkim w sektorze chloro-alkalicznym, w bateriach oraz w górnictwie złota [2]. W 2008 r. Parlament Europejski i Rada przyjęły rozporządzenie (WE) nr 1102/2008 w sprawie zakazu wywozu rtęci metalicznej, niektórych związków i mieszanin rtęci oraz bezpiecznego składowania rtęci metalicznej. Zgodnie z rozporządzeniem przedsiębiorstwa należące do stowarzyszenia Euro Chlor oraz inne przedsiębiorstwa sektora chloro-alkalicznego działające we Wspólnocie UE, które przyłączą się do dobrowolnej umowy Euro Chlor w sprawie bezpiecznego składowania rtęci, powinny wykazać szczególną dbałość w wyborze miejsc składowania rtęci wycofanej z użytku (tj. rtęci metalicznej stosowanej podczas elektrolizy rtęciowej). Ponadto przedsiębiorstwa należące do stowarzyszenia Euro Chlor powinny przestrzegać standardów:

- w zakresie wymogów technicznych dotyczących składowania rtęci w zbiornikach,

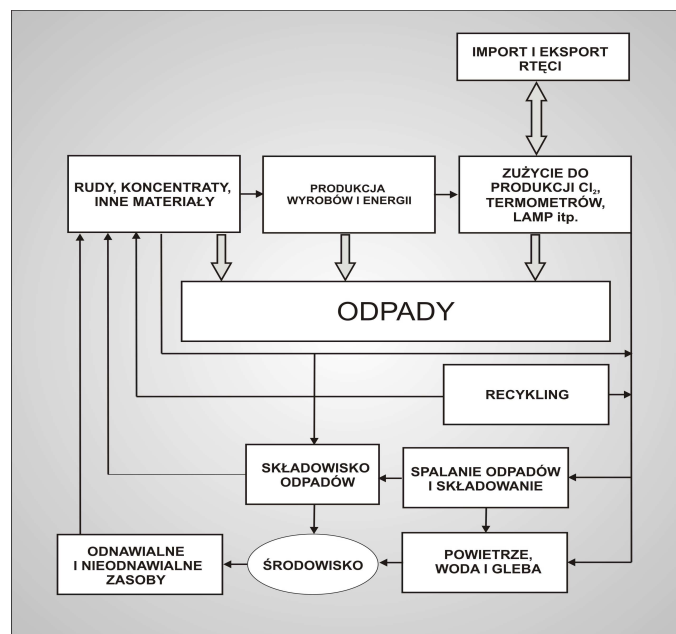
- działań przygotowawczych i wypełniania, a także załadunku i rozładunku zbiorników.

Jest to szczególnie ważne, gdyż przez szereg lat zagospodarowanie odpadów zawierających rtęć w różnych sektorach gospodarki nie zawsze przebiegało prawidłowo. Przykładem może być działalność Rzeszowskiego Zakładu Lamp Wyładowczych „Polam-Rzeszów” w Pogwizdowie Nowym, który w wyniku niewłaściwej gospodarki odpadami doprowadził do zanieczyszczenia rtęcią środowiska naturalnego na obszarze trzech gmin (Głogów Małopolski, Trzebowisko i Świlcza). Na podstawie badań i ekspertyz wykonanych w latach 1989-1993 stwierdzono skażenie środowiska wokół zakładu oraz tzw. dzikich miejsc składowania stłuczki szklanej zanieczyszczonej rtęcią. Skutki tego skażenia w postaci choroby rtęcy potwierdzono wśród pracowników i okolicznej ludności, w tym również wśród dzieci. Zakład został zamknięty w 1989 r., ale konsekwencje jego działalności okoliczni mieszkańcy odczuwają do dziś. Całkowita ilość odpadów (stłuczki szklanej zanieczyszczonej rtęcią wraz z zanieczyszczoną glebą) oszacowana została na ok. 1500 m³, co odpowiada ok. 1670 Mg odpadów niebezpiecznych zawierających rtęć. Odpady te miały zostać przekształcone w procesie zestalania cementem i w postaci ciekłej lub półzwardłej być zdeponowane w mogilniku, w którym następować miał proces ich zestalania. Przedsięwzięcie to rozpoczęto w 2002 r, ale w 2004 r. przerwano, kiedy Minister Skarbu Państwa decyzją nr 11 z dnia 23 marca 2004 r. uznał ww. przedsiębiorstwo za zlikwidowane. Następstwem tej decyzji było wstrzymanie wszelkich działań, dotyczących unieszkodliwienia odpadów zawierających rtęć zdeponowanych na 12 dzikich wysypiskach na terenie pobliskich gmin. W zaistniałej sytuacji organem odpowiedzialnym za przeprowadzenie rekultywacji terenów po byłym zakładzie Polam został, z mocy prawa, Starosta Rzeszowski. Aktualnie planuje się przekształcenie odpadów zawierających rtęć w procesach fizykochemicznych (w obecności katalizatora siarkowego) w postać bezpieczną pod względem chemicznym do dalszego składowania [7].

Innym przykładem nieprawidłowej gospodarki odpadami zawierającymi rtęć jest zdeponowanie 1600 Mg stłuczki pochodzącej z zakładów Polam w Kopalni Barytu „Boguszów”, a także wywożenie stłuczki w okolice wsi Łądy w województwie białsko-podlaskim i wykorzystywanie jej jako podkładu pod wiejską drogę, położoną na terenach podmokłych, często zalewanych przez powódzie [8].

Na świecie najbardziej znany przypadek wystąpienia rtęcy miał miejsce w Japonii (zatoka Minamata) w 1956 r. Funkcjonująca tam fabryka tworzyw sztucznych (koncern Chisso Corporation) używała chlorku rtęci(II) jako katalizatora w jednym z procesów, a ścieki poprodukcyjne odprowadzane były do zatoki, gdzie w cyklu biologicznym rtęć przekształcała się w metylo i dimetylortęć. Związki te kumulowały się w mięsie ryb i krabów, będących podstawowym pożywieniem mieszkańców Minamaty. W sumie do 2001 r. oficjalnie rozpoznano 2 265 przypadków choroby (z czego 1784 osób zmarło). Ponad 10 000 osób otrzymało odszkodowania od koncernu. W 1965 r. w Japonii ujawniono drugi przypadek zatrucia rtęcią, który miał miejsce w prefekturze Niigata. W 1972 r. do silnego zatrucia doszło w Iraku, gdzie tysiące osób spożywało ziarna zaprawione fungicydem zawierającym metylortęć, w wyniku czego zmarło kilkaset osób [9].

W celu poprawy gospodarki odpadami zawierającymi rtęć należy dokonać analizy strumieni przepływu tego metalu w produktach, ponieważ wszystkie procesy związane z przepływem materiałów zawierających rtęć mają wpływ na środowisko naturalne [10]. Przepływ rtęci w 15 krajach UE przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Model przepływu rtęci w odpadach w krajach UE

Źródło: [10]

3. KLASYFIKACJA ODPADÓW ZAWIERAJĄCYCH RTĘĆ

Z punktu widzenia recyklingu niezwykle ważna jest identyfikacja źródeł rtęci i właściwa klasyfikacja odpadów, które ją zawierają, ponieważ to determinuje dalsze postępowanie z odpadem i pozwala oszacować koszty jego utylizacji. Przykłady zastosowań rtęci i potencjalny kod odpadu produktów zawierających ten metal przedstawiono na rys. 2, jednak w praktyce często występują problemy z kwalifikowaniem odpadów do danej grupy. Analizując katalog odpadów [11] pod kątem nazewnictwa, można zauważyć, że odpady zawierające słowo "rtęć", sklasyfikowano jedynie w ośmiu grupach:

- 05 07 01* osady zawierające rtęć,
- 06 04 04* odpady zawierające rtęć,
- 06 07 03* osady siarczanu baru zawierające rtęć,
- 10 14 01* odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierające rtęć,
- 16 01 08* elementy zawierające rtęć,
- 16 06 03* baterie zawierające rtęć,
- 17 09 01* odpady z budowy, remontów i demontażu zawierające rtęć,
- 20 01 21* lampy fluorescencyjne i inne odpady zawierające rtęć.

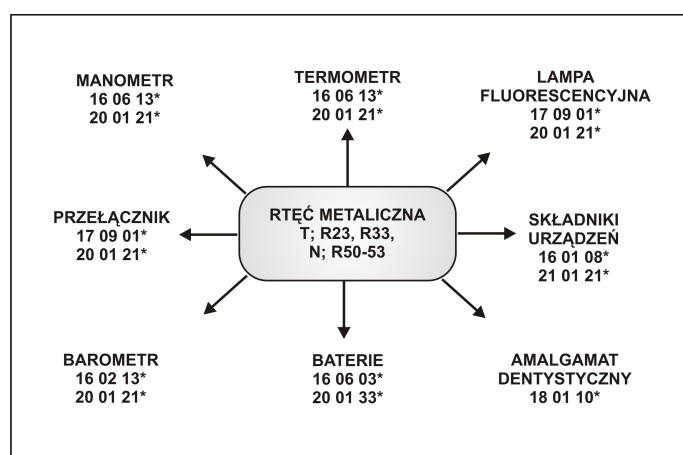
Niestety odpady zawierające rtęć mogą znaleźć się również w innych grupach odpadów, gdzie słowo „rtęć” nie występuje. Na przykład w grupach:

15 02 02* sorbenty, materiały filtracyjne (w tym filtry olejowe nieujęte w innych grupach, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi np. PCB),

18 01 10* odpady amalgamatu dentystycznego,

18 02 01* chemikalia, w tym odczynniki chemiczne zawierające substancje niebezpieczne,

16 02 13* odpady z urządzeń elektrycznych i elektronicznych.



Rys. 2. Wybrane materiały zawierające rtęć i potencjalny kod odpadu

Źródło: [12]

Przy interpretacji przepisów należy wziąć pod uwagę, że odpady zawierające rtęć lub jej związki nie tracą swoich toksycznych właściwości wraz z końcem życia danego produktu. W przypadku rtęci to postać chemiczna tego metalu powinna wyznaczać zasady i reguły postępowania z danym odpadem, ponieważ nie wszystkie odpady zawierające rtęć muszą być klasyfikowane jako odpady niebezpieczne. Na przykład odpad zawierający ten pierwiastek w postaci siarczku rtęci, nie powinien być unieszkodliwiany termicznie, aby nie emitować rtęci do atmosfery, a jedynie powinien być bezpiecznie składowany. Do głównej grupy odpadów zawierających rtęć, które należy poddać procesom recyklingu należą [13]:

- lampy wyładowcze (rtęciowe, fluorescencyjne, metalohalogenkowe, UV),
- urządzenia pomiarowe (termometry, termostaty, manometry, barometry itp.),
- wyposażenie urządzeń elektrycznych (przełączniki i przekaźniki, baterie),
- odpady technologiczne (przepracowane katalizatory z produkcji chlorku i octanu winylu, zużyte elektrody z elektrolizy solanki),
- plombę dentystyczne.

Obok zużytych wyrobów codziennego użytku, drugą grupę odpadów zawierających rtęć stanowią odpady powstające w procesach technologicznych zarówno podczas wywarzania samych wyrobów, jak też podczas ich unieszkodliwiania bądź recyklingu.

4. RECYKLING ZUŻYTYCH LAMP WYŁADOWCZYCH

Ilość rtęci w lampach systematycznie jest ograniczana. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko, zawartość rtęci w kompaktowych lampach fluorescencyjnych nie powinna przekraczać 5 mg na lampę, w prostych lampach fluorescencyjnych ogólnego zastosowania z luminoforem halofosforanowym 10 mg, w lampach z luminoforem trójpasnowym o normalnym okresie żywotności - 5 mg, a w lampach o przedłużonym okresie żywotności – 8 mg [14]. Zawartość rtęci w lampach dostępnych obecnie na rynku przedstawiono w tabeli 3.

Jak wynika z tabeli 3 w dostępnych na rynku lampach występuje różna zawartość rtęci i zależy przede wszystkim od typu lampy oraz producenta. Średnio w lampie znajduje się około 40 mg rtęci. Również rozmieszczenie rtęci w poszczególnych komponentach zużytych i nowych lamp jest zróżnicowane i zależy od typu. W tabeli 4 przedstawiono procentową zawartość rtęci w poszczególnych składnikach lampy T8 i T12. Należy podkreślić, że świetlówki liniowe T8 w rurach szklanych o średnicy 26 mm i długości 600-1800 mm mają lepszą skuteczność świetlną niż stare, wychodzące już z użycia lampy T12 o średnicy 38 i długości 600-2400 mm [16].

W proszku fluorescencyjnym często obok rtęci znajduje się inny szkodliwy metal – ołów (1%), który pełni rolę aktywatora w lampach wyładowczych zawierających luminofory, takie jak BSP ($\text{BaSi}_2\text{O}_5\text{:Pb}$) czy SMS ($(\text{Sr,Ba})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Pb}$). Aktywatorami luminoforów zawierających borany wapnia, strontu, baru lub kadmu mogą być magnez, bizmut, terb lub gadolin [17] oraz ostatnio stosowane: tlenek europu i itru [18].

Zużyte lampy z gospodarstw domowych najczęściej trafiają do strumienia odpadów komunalnych, w przeciwieństwie do lamp z przedsiębiorstw, urzędów oraz placówek użyteczności publicznej (szpitale, szkoły itp.), które mają podpisane umowy z firmami zajmującymi się recyklingiem. Nawet w Japonii, gdzie działa sprawny system zbiórki zużytych wyrobów zawierających rtęć, z 5 Mg rtęci zużytej do produkcji lamp fluorescencyjnych odzyskuje się jedynie 0,6 Mg tego metalu. [19].

Do utylizacji lamp opracowano szereg technologii wykorzystujących właściwości fizykochemiczne rtęci, które możemy podzielić na dwie zasadnicze grupy: **suche** i **mokre**. W **technologiach suchych** na żadnym z etapów procesu nie zachodzi konieczność korzystania z wody, nie powstają ścieki technologiczne i nie występuje zagrożenie dla wód powierzchniowych czy podziemnych. Większość tego typu technologii oparta jest na oddestylowaniu rtęci w próżni, w podwyższonej temperaturze, a następnie odzysku rtęci z gazów odlotowych. Przykładem tej technologii jest proces firmy MRT System International AB (Lumavägen, Szwecja) oraz rosyjskiej FID Dubna Ltd. (Dubna k. Moskwy) [20, 21]. W obu przypadkach utylizacja lamp zakończona jest wydzielaniem z całego odpadu czystej rtęci, a pozostałe materiały mogą być zagospodarowane lub bezpiecznie składowane. Technologia szwedzkiej firmy spełnia wymagania legislacyjne i jest obecnie stosowana w 200 instalacjach w 35 krajach [22]. Schemat ideowy procesu przedstawiono na rysunku 3.

Tabela 3. Zawartość rtęci w lamach

Typ lampy	Zawartość Hg, mg
Kompaktowe lampy fluorescencyjne	1-25
Fluorescencyjne U-kształt	3-12
Świetłówki liniowe (rurowe): Ze zredukowaną zawartością rtęci Bez redukcji zawartości rtęci	3-12 10-50
Lampy wyładowcze 75W 1500W	25 225
Lampy halogenowe: 75W 1500W	25 225
Lampy sodowe: 35W 1500W	20 145

Źródło: [15]

Tabela 4. Zawartość rtęci w różnych składnikach lamp fluorescencyjnych, % [16]

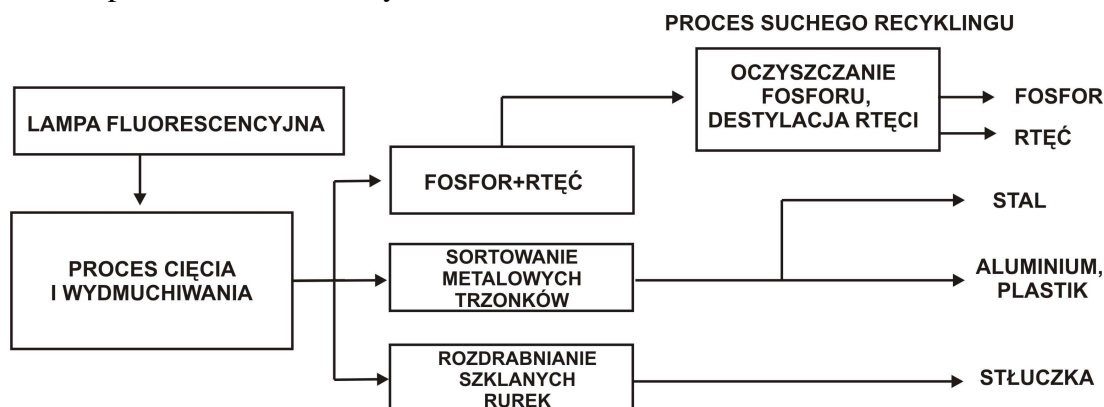
Składnik	Zużyta lampa T8	Zużyta lampa T12	Nowa lampa T12
Trzonek lampy	20,7	0,50	0,09
Sypki proszek luminoforu uzyskany podczas rozbijania i mycia	2,86	5,34	2,72
W fazie gazowej	Nd	0,04	0,17
Proszek luminoforu pozostały w na szkłe	95,08	94,12	97,02

Źródło: [16]

W procesie technologicznym wyróżniamy cztery podstawowe etapy. W pierwszym etapie lampa zostaje przecięta w celu oddzielenia aluminiowego trzonka od szkła, a następnie wydmuchiwany jest pył fluorescencyjny zawierający 95-97 % rtęci. Pokruszony materiał rozdzielany jest na trzy frakcje (części szklane, części metalowe, luminofor). Części szklane są rozdrabiane na stłuczkę, która transportowana jest do huty szkła i służy do produkcji nowych rur oświetleniowych, natomiast aluminium separowane jest od innych materiałów trzonu lampy. Ostatnim etapem procesu recyklingu lamp jest proces destylacji luminoforu w temperaturze 600°C. Po odpompowaniu powietrza komora jest podgrzewana, a pary rtęci skraplane w komorze kondensacyjnej. Czas trwania procesu to od 8 do 20 h. W jego wyniku powstają produkty wtórne, które mogą być wykorzystane ponownie do produkcji lamp:

- metaliczna rtęć,
- szkło techniczne,

- frakcja aluminiowa,
- proszek luminoforowy.



Rys. 3. Schemat ideowy recyklingu zużytych lamp fluorescencyjnych

Źródło: [23]

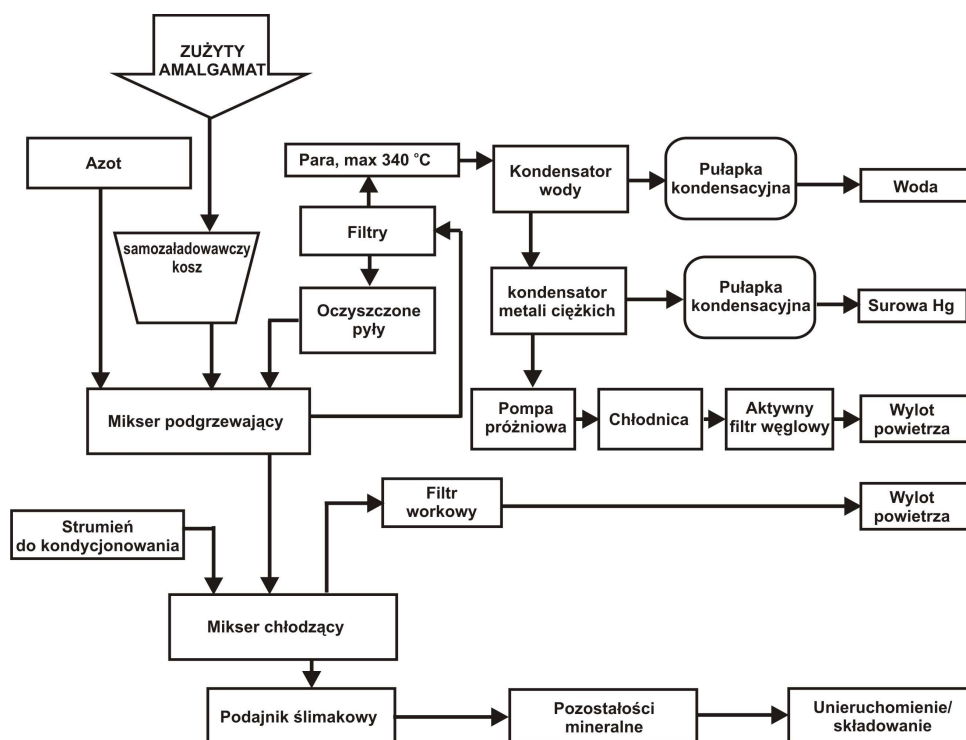
Technologia recyklingu lamp rosyjskiej firmy [21] opiera się na destylacji próżniowej rtęci i kondensacji jej par na powierzchni kriogenicznych pułapek i ma zastosowanie w przeróbce prawie wszelkich odpadów zawierających rtęć, np. termometrów, baterii, amalgamatu dentystycznego oraz lamp rtęciowych i sodowych. Pierwsza instalacja została uruchomiona w 1992 r. w Alma-Ata (Kazachstan). Proces demerkuryzacji prowadzony jest w temperaturze poniżej 450°C, a uwolnione pary rtęci są kierowane na wymrażarkę kriogeniczną, gdzie zostają scalone na powierzchni nadprzewodnikowej pułapki w temperaturze -196°C. Zdolność przerobowa aparatu wynosi 200 lamp/h, a zużycie energii nie przekracza 15 kW. W procesie technologicznym recyklingu lamp odzyskuje się obok rtęci stłuczkę szklaną, aluminium, fosfor oraz wolfram [21].

Technologie mokre recyklingu lamp fluorescencyjnych polegają na przeprowadzeniu rtęci w postać nierozpuszczalną (siarczek rtęci - HgS) przy użyciu np. podchlorynu sodu, tiosiarczanu potasu lub nadmanganianu potasu [20]. W tej metodzie rtęć pozostaje w odpadach, które są poddawane zestalaniu z użyciem cementu, wapna, tworzyw termoplastycznych, glinokrzemianów lub asfaltów. Następnie zestalone odpady są deponowane na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Metoda ta jest mniej bezpieczna dla środowiska naturalnego, ponieważ z upływem czasu rtęć może być uwalniana pod wpływem różnych czynników atmosferycznych i przenikać do środowiska.

Do recyklingu rtęci w lampach stosowane są również kontenerowe przewoźne urządzenia pracujące na opatentowanej technologii szwedzkiej (oznaczone symbolem Depo-Sate). System Depo-Sate jest oparty na współdziałaniu kilku zintegrowanych urządzeń umieszczonych w odbudowie kontenerowej. Najważniejsze urządzenie tego systemu to kruszarka lamp wyposażona w system odparowania gazów zawierających rtęć (filtry pyłowe i selenowe). W procesie recyklingu, rtęć zatrzymywana jest na filtrze selenowym, gdzie powstaje słabo rozpuszczalny selenek rtęci. Otrzymana w procesie stłuczka szklana może być ponownie wykorzystana do produkcji lamp. W ciągu doby można przetworzyć 10 000 sztuk lamp, a w ciągu roku prawie 200 takich cykli [24].

5. RECYKLING ZUŻYTEGO AMALGAMATU DENTYSTYCZNEGO

Drugim najistotniejszym zastosowaniem rtęci w UE jest amalgamat dentystyczny. Amalgamat zawiera 42-58 % rtęci, 21-40 % srebra, 5-17 % cyny i 1-16 % miedzi. Obecnie amalgamat dentystyczny jest najczęściej stosowanym wypełnieniem dentystycznym pomimo szerokiej dostępności alternatywnych materiałów. Związane jest to przede wszystkim z jego konkurencyjną ceną. Odpady amalgamatu dentystycznego są klasyfikowane jako odpad niebezpieczny (18 01 10*) i w związku z tym odpady amalgamatu, wolnej rtęci, połamanych oraz nieużytych kapsulek, usuniętych zębów z amalgamatem, separatorów i filtrów muszą być umieszczane w specjalnych, odpowiednio oznakowanych, pojemnikach i przekazane do zagospodarowania. Instalacja do odzysku rtęci z amalgamatu działa m.in. w Lipsku (GMR Gesellschaft für Metallrecycling mbH, Niemcy) od 1991 r. o dziennej zdolności przerobowej 3 m³ odpadów (średnio 500-1000 kg/dzień) [25]. Odpady amalgamatu są dostarczane w beczkach do szczelnie zamkniętego urządzenia odbiorczego wyposażonego w układ odciągowy oparów. Materiał wprowadzany jest do zbiornika samozaładunkowego, z którego przekazywany jest do retorty pieca (rys. 4).



Rys. 4. Schemat procesu odzysku rtęci z amalgamatu dentystycznego

Źródło: [25]

Rtęć odparowuje w temp. 340-650°C i ciśnieniu ok. 134 hPa, a następnie jest odzyskiwana (skraplana) w niższych temperaturach. Cykle podgrzewania trwają do 18 h. Organiczne komponenty są utlenione w temp. 800-1000°C, a pozostający po procesie osad jest wolny od rtęci i w zależności od składu jest przetwarzany dalej albo składowany. Odzyskana surowa rtęć jest oczyszczona do najwyższej jakości w procesie wieloetapowego oczyszczania i trafia na rynek [25], [26]. W 2002 r. firma uruchomiła

instalację do demerkuryzacji próżniowej szlamów radioaktywnych zawierających rtęć o zdolności przerobu 1 Mg/dobę.

PODSUMOWANIE

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego rtęcią jest jednym z ważniejszych problemów naszych czasów. Pomimo intensywnych działań zmierzających do ograniczenia jej zastosowania, w wielu wyrobach rtęć pozostaje nadal niezastąpiona. Opracowano i wdrożono w skali przemysłowej technologie recyklingu materiałów zawierających rtęć, jednak największym problemem w obrocie tym metalem jest niska świadomość społeczeństwa. Powszechnym procederem jest wyrzucanie lamp fluorescencyjnych czy baterii (wraz ze zwykłymi śmieciami) do koszy, czyli do strumienia odpadów komunalnych. Znacznie lepiej prowadzona jest gospodarka odpadami amalgamatu dentystycznego, gdyż większość placówek stomatologicznych ma podpisane umowy, a zebrany materiał kierowany jest do recyklingu.

LITERATURA

- [1] Dąbek L., *Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych*, [w:] „Przemysł Chemiczny”, 80/9, 2001, s. 403-405.
- [2] Zielonka U., Kalisz M., *Zawartość rtęci w elementach budowlanych hal elektrolizy rtęciowej*, [w:] „Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów”, 42, 2008, s. 77-79.
- [3] *Ochrona Środowiska*, dane GUS, Warszawa 2008.
- [4] *Mercury Flows and Safe Storage of Surplus Mercury*. European Commission, 2006.
- [5] *Dokument KOM UE 1370/2006*, Bruksela, 2006.
- [6] *U.S. Geological Survey*, [w:] *Mineral Commodity Summaries*, Mercury, 2009.
- [7] Bury J., *Odpowiedź sekretarza stanu w Ministerstwie Skarbu Państwa na interpelację nr 3046 w sprawie sytuacji po byłym Zakładzie Lamp Wytładowczych Polam*, Warszawa, [online]. [dostęp: 29.05.2009]. Dostępny w Internecie: <http://orka2.sejm.gov.pl>
- [8] Forowicz K., *Rtęć na polskich wysypiskach*, [w:] „Rzeczpospolita” z 15.04.1998 r.
- [9] [online]. [dostęp: 25.08.2009]. Dostępny w Internecie: <http://pl.wikipedia.org/wiki/Rt%C4%99cica>
- [10] Mukherjee A.B., Zevenhoven R., Brodersen J., Hylander L.D., Bhattacharya P., *Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks, Resources*, [w:] “Conservation and Recycling”, 42, 2004, s. 155-182.
- [11] *Dziennik Ustaw 2001.112.1206 - katalog odpadów*.
- [12] Grabowski J., Malicka M., *Klasyfikacja opadów - katalog odpadów czy właściwości fizykochemiczne*, [w] „Materiały pokonferencyjne VII Międzynarodowego forum gospodarki odpadami”, Kalisz-Poznań, 2007, s. 533-543.
- [13] Ciba J., Kluczka J., *Immobilizacja rtęci w odpadowym graficie i węglu aktywnym*, [w:] „Przemysł Chemiczny”, 81/3, 2002, s. 181-183.
- [14] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia wykorzystywania w sprzęcie elektrycz-*

nym i elektronicznym niektórych substancji mogących negatywnie oddziaływać na środowisko (Dziennik Ustaw 2007 nr 69 poz. 457).

- [15] Hilkene Ch., Friesen K., *Background Study on Increasing Recycling of End-of-life Mercury-containing Lamps from Residential and Commercial Sources in Canada*, Canada 2005.
- [16] M.Jang, S.M. Hong, J.K. Park, *Characterization and recovery of mercury from spent florescent lamps*, [w:] "Waste Management", 25, 2005, s. 5-14.
- [17] *Patent PL 59029 - Luminofor, zwłaszcza do ekranów luminescencyjnych.*
- [18] Rabah M.A., *Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps*, [w:] "Waste Management", 28, 2008, s. 318-325.
- [19] Asari M., Fukui K., Sakai S., *Life-cycle flow of mercury and recycling scenario of fluorescent lamps in Japan*, [w:] "Sci. Total Environment", 393, 2008, s. 1-10.
- [20] Grudzień I., *Opady lamp wyładowczych*, [w:] „Recykling”, 3, 2006, s. 16-17.
- [21] [online]. [dostęp: 26.08.2009]. Dostępny w Internecie: www.fid-dubna.ru/index.php?p=16&l=en
- [22] [online]. [dostęp: 27.08.2009]. Dostępny w Internecie: www.mrtsystem.com/downloads/company/MRT_Foretagspresentation_Ny_Web.pdf
- [23] Apisitpuvakul W., Piumsomboon P., Watts D.J., Koetsinchai W., *LCA of spent fluorescent lamps in Thailand, at various rates of recycling*, [w:] "Journal of Cleaner Production", 16, 2008, s. 1046 -1061.
- [24] Jurasz F., *Kompleksowa Gospodarka odpadami w gminie*, ARP-Poligrafia, Warszawa, 1998.
- [25] [online]. [dostęp: 28.08.2009]. Dostępny w Internecie: www.gmr-leipzig.de

MANAGEMENT OF MERCURY-CONTAINING USED INDUSTRIAL GOODS

Summary

Mercury and its compounds are known to be highly toxic to humans, ecosystems and wildlife. Initially seen as an acute and local problem, mercury pollution is now also understood to be global, diffuse and chronic. High doses can be fatal to humans, but even relatively low doses can have serious adverse neurodevelopmental impacts. Mercury is persistent and can change in the environment into methylmercury, the most toxic form. Mercury also retards microbiological activity in soil, and is a priority hazardous substance under the Water Framework Directive. Although mercury is released by natural sources like volcanoes, additional releases from anthropogenic sources, like coal burning and use in products, have led to significant increases in environmental exposure and deposition. Past releases have also created a "global pool" of mercury in the environment, part of which is continuously mobilised, deposited and remobilised. Further emissions add to this global pool circulating between air, water, sediments, soil and biota. The Community has already taken much action to reduce mercury emissions and uses. This does not mean that no more can be done, but highlights the importance of full implementation of existing measures by Member States, and of making progress at the global level.

GOSPODARKA ZUŻYTYMI WYROBAMI ZAWIERAJĄCYMI RTEĆ

Key words: *mercury, hazardous waste, disposal, recycling, waste management, environmental protection*

Artykuł recenzował: prof. dr hab. inż. Jerzy ZWOŹDZIAK