



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Paulius Žvirblis

**PANAUDOTŲ KOMPAKTINIŲ LIUMINESCENCINIŲ LEMPUČIŲ
SUDĖTIS IR OKSIDACINIS NUKENKSMINIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Prof. Gintaras Denafas

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJOS KATEDRA

**PANAUDOTŲ KOMPAKTINIŲ LIUMINESCENCINIŲ LEMPUČIŲ
SUDĖTIS IR OKSIDACINIS NUKENKSMINIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Konsultantai

Dr. Erika Elijošiūtė
Dr. Sezen Coşkun

Vadovas

Prof. Gintaras Denafas

Recenzentas

Lekt. Inga Radžiūnienė

Projektą atliko

Paulius Žvirblis

KAUNAS, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Paulius Žvirblis

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Panaudotų kompaktinių liuminiscencinių lempučių sudėtis ir oksidacinis nukenksminimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Pauliaus Žvirblio** baigiamasis projektas tema „Panaudotų kompaktinių liuminiscencinių lempučių sudėtis ir oksidacinis nukenksminimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Žvirblis, P. Panaudotų kompaktinių liuminiscencinių lempučių sudėtis ir oksidacinis nukenksminimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Gintaras Denafas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Aplinkosaugos technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 46 psl.

SANTRAUKA

Didėjantis kompaktinių fluorescencinių lempų kiekis rinkoje nulemia šių panaudotų lempų didesnius atliekų kiekius. Dėl šiuose lempose naudojamo gyvsidabrio tokios atliekos traktuojamos kaip pavojingos ir reikalauja nukenksminimo prieš šalinant į sąvartynus.

Darbe siekiama ištirti įvairių cheminių reagentų efektyvumą oksiduojant kompaktinėse fluorescencinėse atliekose esantį gyvsidabrį. Siekiant įgyvendinti darbo tikslą buvo iškelti keturi uždaviniai:

- Nustatyti panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų sudėtį
- Ištirti gyvsidabrio garų oksidacijos efektyvumą kalio permanganatu ir Fentono reagentu
- Nustatyti reakcijos parametrų įtaką kompaktinėse fluorescencinėse lempose esančio gyvsidabrio oksidacijai cheminiais reagentais
- Ištirti retųjų žemės elementų išplovimą cheminiais reagentais iš panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų

Panaudotų lempų atliekos buvo gautos iš atliekų tvarkymo įmonės. 67 % šių atliekų srauto sudarė stiklo frakcija, plastikas ir elektroniniai komponentai atitinkamai 19,6 % ir 4,8 %. Liuminoforas dalis - 0,9%, kuriame retųjų žemės elementų masė siekė iki 30 %. Charakterizuotas atliekose esantis Gyvsidabrio kiekis – 0,063 g/kg atliekų.

Gyvsidabrio garų oksidavimo sistema buvo sudaryta įvertinti reagentų reakcijos oksidacijos efektyvumą. Įvertinti kalio permanganato ir Fentono reagento efektyvumai ir jų tinkamumas kompaktinių fluorescencinių lempų nukenksminimo tyrimui. Natrio hipochlorito tinkamumas įvertintas literatūroje pateiktais duomenimis. Pagal gautus tyrimo rezultatus Fentono reagento efektyvumas buvo nepakankamai aukštas tolimesniems tyrimams.

Kalio permanganatas ir natrio hipochlorido ir natrio chlorido mišinys buvo parinktas cheminės oksidacijos iš kompaktinių fluorescencinių lempų atliekų. Permanganato efektyvumas siekė 96,67 % esant 2 mmol/l reagento koncentracijai, pH=2, masės ir tūrio santykiui 1/2. Natrio hipochlorido efektyvumas siekė 94 %, esant 50° C temperatūrai, masės ir tūrio santykiui 1/2 ir 0,5 mol/l natrio hipochlorido bei 0,2 mol/l natrio chlorido koncentracijoms.

Tyrime nustatytoms optimalioms sąlygomis buvo atliktas retųjų žemės elementų išplovimas iš liuminofo. Gauti rezultatai abiejų tirpalų atvejais neparodė aukštų išsiplovimo reikšmių: itris Y išplaunamas iki 2,6 % ir europis Eu iki 4 %.

Žvirblis, P. Waste compact fluorescent lamps: composition and oxidative decontamination. Master's Work / supervisor prof. dr. Gintaras Denafas; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Environmental Engineering.

Kaunas, 2015. 46 page.

SUMMARY

The market share of compact fluorescent lamps are increasing due the economical advantages over incandescent light bulbs. The main drawback of fluorescent lamps is usage of mercury in such lighting devices. Also starting from 2016 incandescent lamps will be forbidden for distribution within EU which could also increase its share of the market.

The goal of this study is examine oxidation efficiencies of mercury from spent compact fluorescent lamps using various chemical reagents. Fenton reagent, potassium permanganate, sodium hypochlorite were chosen as potential mercury oxidizers. Four tasks were established for achieving the goal of this study:

- Determine composition of compact fluorescent lamp waste
- Investigate oxidation mercury vapor efficiencies using potassium permanganate and Fenton reagent
- Determine the influence of reaction parameters for mercury oxidation from spent compact fluorescent lamps
- Attempt leaching research of rare earth elements from spent compact fluorescent lamps using chemical reagents

Mercury vapor oxidation experimental system were designed for evaluation of direct reaction efficiency. Potassium permanganate and Fenton reagent were tested. Fenton reagent efficiency were not sufficient for further research on compact fluorescent lamp treatment. Test on sodium hypochlorite and sodium chloride solution were not conducted as high efficiency were reported in several literature sources.

Spent compact fluorescent lamp were provided by waste treatment facilities. Major fractions were: 67 % - glass, 19.6 – plastics and 4.8 % - electronics. Phosphor powder part in waste stream – 0.9 %, where rare earth elements accounted for up to 30 % of its mass. Mercury content in waste stream 0.063 g/kg of waste.

Potassium permanganate and sodium hypochlorite with sodium chloride solution were chosen for mercury chemical oxidation efficiency study from spent fluorescent lamp waste. Permanganate efficiency reached 96.67 % with 2 mmol/l reagent concentration, pH=2, solid/liquid ratio 1/2. While sodium hypochlorite and sodium chloride solution reached 94 % at 50° C temperature, solid/liquid ratio 1/2, 0.5 mol/l sodium hypochlorite and 0.2 mol/l sodium chloride concentrations.

Selected potassium permanganate and sodium hypochlorite solution were also tested for leaching rare earth elements, although results were low: up to 4 % for Eu and 2.6 % for Y.

TURINYS

Ižanga.....	11
1. Literatūros apžvalga.....	13
1.1. Fluorescencinės lempos ir jų savybės.....	13
1.2. Fluorescencinių lempų poveikis žmogaus sveikatai ir aplinkai.....	14
1.3. Fluorescencinių lempų ir kitų gyvsidabrio turinčių atliekų nukenksminimo technologijos ir susidarančių liekanų tvarkymas bei savybės	15
1.4. Gyvsidabrio oksidacijos įvairiais reagentais pobūdis.....	21
1.5. Gyvsidabrio kiekybinės analizės metodai.....	24
1.6. Literatūros apžvalgos išvados.....	25
2. Metodologinė dalis	27
2.1. Kompaktinių fluorescencinių lempų atliekų sudėties tyrimas.....	27
2.2. Kalio permanganato ir Fentono reagento oksidacijos tyrimas.....	28
2.2.1. Titrimetrinis gyvsidabrio koncentracijos nustatymas tirpaluose	29
2.2.2. Fentono reagento paruošimas	29
2.2.3. Kalio permanganato paruošimas.....	30
2.3. Fluorescencinių lempų oksidacinis nukenksminimas kalio permanganatu	30
2.3.1. Spektrofotmetrinis Hg kiekio nustatymas.....	31
2.4. Fluorescencinių lempų oksidacinis nukenksminimas natrio hipochlorito ir natrio chlorido mišiniu.....	32
3. Rezultatai	35
3.1. Panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų sudėtis.....	35
3.2. Fentono reagento efektyvumas	36
3.3. Kalio permanganato efektyvumas	39
3.4. Hg nukenksminimo iš panaudotų KFL efektyvumas naudojant kalio permanganatą	41
3.5. Hg nukenksminimo iš panaudotų KFL efektyvumas naudojant natrio hipochlorito ir natrio chlorido mišinį.....	43
3.6. Retųjų žemės elementų išplovimas.....	45
Išvados.....	47
Literatūra	48

LENTELĖS

1 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekiai chemiškai apdorotų fluorescencinių lempų dumble	19
2 lentelė. Hg oksidacijos kalio permanganatu nagrinėjami parametrai.	31
3 lentelė. Hg oksidacijos NaOCl tyrimo kintamieji ir lygiai	33
4 lentelė. Faktorinio eksperimento išplanavimas.	34
5 lentelė. Kompaktinių fluorescencinių lempų frakcijos.	35
6 lentelė. Stiklo frakcijos su liuminoforu ir atskirto liuminoforo elementinės sudėtys.	36
7 lentelė. Fentono reagento tirpalų eksperimento duomenys	37
8 lentelė. Pirmo eksperimento tirpalų efektyvumas.	37
9 lentelė. Antro eksperimento tirpalų efektyvumas	37
10 lentelė. Hg garų oksidacijos kalio permanganatu efektyvumas.	39
11 lentelė. KMnO ₄ koncentracijos įtaka Hg išsiplovimui	41
12 lentelė. Atliekų masės ir KMnO ₄ tūrio santykio įtaka Hg išsiplovimui	42
13 lentelė. KMnO ₄ tirpalo pH įtaka Hg išsiplovimui	42
14 lentelė. Hg oksidacijos natrio hipochloritu rezultatai	44
15 lentelė. Retųjų žemės elementų išsiplovimo rezultatai	46

PAVEIKSLAI

1 pav. Terminio apdorojimo technologinė schema.....	16
2 pav. Stiklinimo ex-situ apdorojimo ir in-situ apdorojimo technologinės schemos	17
3 pav. Cilindrinų fluorescencinių lempų nukenksminimo įrenginio schema	18
4 pav. Cilindrinų fluorescencinių lempų apdorojimo su perdirbimu technologinė schema	19
5 pav. Fluorescencinių lempų apdorojimo be perdirbimo technologinė schema	20
6 pav. Hg oksidacijos efektyvumas įvairiais reagentais	22
7 pav. Hg garų oksidacijos eksperimento sistemos schema.	28
8 pav. Fentono reagento ir KMnO_4 efektyvumai prie skirtingo oro srauto debito.	38
9 pav. H_2O_2 koncentracijos įtaka Hg oksidacijos efektyvumui	39
10 pav. KMnO_4 efektyvumo priklausomybė nuo oro debito.	40
11 pav. KMnO_4 Efektyvumo kitimas laike.	40
12 pav. KMnO_4 koncentracijos įtaka Hg išsiplovimui.	41
13 pav. Atliekų masės ir KMnO_4 tūrio santykio įtaka Hg išsiplovimui	42
14 pav. KMnO_4 tirpalo pH įtaka Hg išsiplovimui.....	43
15 pav. Hg koncentracijos virš KMnO_4 kitimas laike	43
16 pav. Hg nukenksminimo natrio hipochloritu efektyvumo diagrama	44
17 pav. Pagrindinių ir sąveikaujančių kintamųjų įtaka Hg oksidacijos efektyvumui.....	45
18 pav. Retųjų žemės elementų kiekio pokyčiai po išsiplovimo cheminiais reagentais	46

IŽANGA

Kompaktinės fluorescencinės lempos tampa vis dažniau naudojamos buityje dėl energijos taupumo ir ilgesnės tarnavimo trukmės lyginant su įprastinėmis kaitrinėmis lempomis. Kasmet šių lempų gamyba akivaizdžiai didėja ir tai tiesiogiai įtakoja tokių lempų atliekų kiekio didėjimą. 2007 m. Europos Sąjungoje į rinką buvo išleista 353 mln. Kompaktinių fluorescencinių lempų vienetų. Tuo tarpu 2000 m. Išleista 173 mln [1]. Kaip ir cilindrinėse taip ir kompaktinėse fluorescencinėse lempose naudojami nedideli kiekiai aplinkai ir žmogaus sveikatai pavojingo gyvsidabrio. Nustatyta, kad gyvsidabrio kiekis kompaktinėse fluorescencinėse lempose svyruoja nuo 2 iki 30 mg vienoje lempe [2]. 2011/65/EU direktyvoje yra ribojamas gyvsidabris naudojimas elektronikos įrenginių sudedamųjų dalių sudėtyje, tačiau fluorescencinėms lempoms taikomos išimtis ir lempoms iki 30 W nustatytas maksimalus 5 mg gyvsidabrio limitas vienoje lempe.

Šiai dienai yra keletas skirtingų metodų nukenksminti cilindrinės fluorescencinės lempas atgaunant tiek Hg, tiek ir kitas sudedamąsias lempų dalis [3]. Kompaktinėms fluorescencinėms lempoms egzistuoja tik technologijos, kurių metu lempos yra nukenksminamos ir šalinamos į sąvartynus. Tokių technologijų pritaikymo ribotumą lemia sudėtinga kompaktinių fluorescencinių lempų konstrukcija.

Ne tik didėjantis kompaktinių fluorescencinių lempų kiekis rinkoje didina naujų apdorojimo poreikį, bet ir mažėjantis retųjų žemės metalų išteklių mažėjimas, kurie naudojami elektronikos įrenginių gamybai, taipogi ir pačių fluorescencinių lempų. [4]

Vienas iš efektyvių būdų nukenksminti gyvsidabrij kompaktinių fluorescencinių lempų atliekuose būtų cheminės oksidacijos panaudojimas. Todėl magistro darbe pasirinkta ištirti oksidacinio kompaktinių fluorescencinių lempų atliekų nukenksminimo galimybes, nustatant veiksnius įtakančius reakcijos efektyvumą.

Hipotezė:

Panaudotose kompaktinėse fluorescencinėse lemputėse esantis gyvsidabris gali būti efektyviai nukenksminamas oksiduojant Fentono reagentu, kalio permanganatu ar natrio hipochlorito ir natrio chlorido mišiniu.

Darbo tikslas:

Ištirti įvairių cheminių reagentų efektyvumą oksiduojant kompaktinių fluorescencinių lempų atliekuose esantį gyvsidabrij.

Tyrimo objektas:

Panaudotos kompaktinės fluorescencinės lempos

Uždaviniai:

- Nustatyti panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų sudėtį
- Ištirti gyvsidabrio garų oksidacijos efektyvumą kalio permanganatu ir Fentono reagentu
- Nustatyti reakcijos parametrų įtaką kompaktinėse fluorescencinėse lempuose esančio gyvsidabrio oksidacijai cheminiais reagentais
- Ištirti retųjų žemės elementų išplovimą cheminiais reagentais iš panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Fluorescencinės lempos ir jų savybės

Fluorescencinių lempų (FL) šviesos spinduliavimas paremtas elektriniu išlydžiu dujų aplinkoje. Maži kiekiai elementinio gyvsidabrio (Hg) garų įvedami į inertinių dujų (dažniausiai argono) terpę kaip ultravioletinių (UV) spindulių šaltinis. Hg atomai paveikti elektrinės radiacijos yra sužadunami ir tuoj pat vyksta energijos atpalaidavimas grįžtant vėl į nesužadintą būseną (fluorescencija). Emituoti UV spinduliai konvertuojami į regimosios spinduliuotės spektrą liuminofo dangos ant vidinių lempos stiklo sienelių dėka. Liuminofo pagrindinis komponentas yra kalcio fosfatas mineralo apatito pavidale. Kompaktinių fluorescencinių lempų (KFL) pradinei elektros įtampai sudaryti bei kontroliuoti srovę veikimo metu naudojamas elektroninis balastas.

Pagal konstrukciją FL skirstomos į cilindrinės ir kompaktinės. Pagrindinis KFL pranašumas yra tai, kad šios lempos yra suderinamos su kaitrinių lempų (KL) įprastais maitinimo lizdais. Cilindrinės fluorescencinės lempos (CFL) gali būti su elektromagnetiniais ir elektroniniais balastais, tuo tarpu KFL tik su elektroniniais dėl mažesnės masės. Elektromagnetiniai balastai pranašesni tuo, kad jie gali būti pilnai perdirbami, patvaresni ir atsparesni mechaniniam poveikiui. Taip pat elektroninių balastų pranašumas yra efektyvesnis energijos panaudojimas, didesnis galios faktorius [5].

Malaizijos mokslininkų publikuotoje analizėje buvo apžvelgta dažniausiai naudojamų lempų efektyvumas bei charakteristikos. Lempų efektyvumas buvo vertinamas generuotais liumenais vienam vatui elektros energijos. KFL efektyvumas yra tarp 50 ir 60 lm/W ir tai gerokai lenkė įprastines KL, kurių efektyvumas apie 10 lm/W. Aukštesnės efektyvumo reikšmės tiesiogiai įtakoja elektros energijos panaudojimo efektyvumą. KL jis siekia apie iki 3%, kai KFL apie 10 %. Nors ir KFL rinkoje vadinamos kaip energiją taupančios lempos, tai tik galioja lyginant KFL ir KL. Šviesos diodų (LED) lempos yra efektyviausiai išnaudojančios elektros energiją, paverčiant ją į šviesos spinduliuotę. Šių lempų energijos panaudojimo efektyvumas siekia 20 % [6]. Tačiau LED lempos šiai dienai yra kur kas brangesnės nei KFL, jų kaina yra apie 22 eurus vienam klm, kai KFL 1,5-7,25 eurai, o KL apie 1,5 eurus. Veikimo trukmė taipogi svarbus faktorius lempos ekologiškumui ir ekonomiškumui. Šituo aspektu vėl pirmąją LED lempos, kurių naudojimo trukmė siekia iki 50 tūkst. valandų, KFL iki 10 tūkst., o KL tik iki 2 tūkst. valandų. Susumavus visus faktorius ekonomine prasmė apžvalginio straipsnio autoriai įvardina, kad KFL yra ekonomiškiausios šiai dienai, tačiau LED lempos yra naujai pasirodžiusios rinkoje ir jų perspektyvos yra gana didelės [7].

Straipsnyje apžvelgiamas ir toksinių medžiagų panaudojimas FL. Šių lempų veikimas yra pagrįstas Hg naudojimu ir tai padaro panaudotas FL pavojingomis atliekomis. Vienoje KFL įprastai

yra 2-10 mg Hg. Tačiau reikėtų paminėti, kad KL gamybos ir naudojimo etapuose netiesioginės Hg emisijos į aplinką dėl didesnio energijos panaudojimo yra didesnės nei KFL [7].

Charakterizuojant CFL atliekas buvo kiekybiškai ištirtos metalų koncentracijos. Be Hg, mėginiuose buvo rasta ir kitų elementų, tarp jų ir retųjų žemės metalų (RŽM). Jų bendras kiekis nustatytas apie 8,4 g/kg atliekų pagal sausą masę (SM). Šie RŽM vis labiau tampa aktualesni dėl jų išteklių mažėjimo. Iš kitų metalų išsiskiria fosforinėje dalyje dominuojantis kalcis, kurio kiekis 70 g/kg SM [4].

Ispanų mokslininkai, panaudodami atominės absorbcijos spektrometrą, ištyrė Hg pasiskirstymą lemposje. Daugiausiai Hg pasiskirsto fosforinėje dangoje – 85,76 %, stiklo fazėje 13,66 % ir tik 0,58 % garų fazėje. Taipogi išvadose teigiama, kad, pašalinus fosforinę dangą, FL atliekos galėtų būti traktuojamos kaip nepavojingos atliekos [8].

1.2. Fluorescencinių lempų poveikis žmogaus sveikatai ir aplinkai

Hg tai sunkusis metalas, kuris gali egzistuoti trijuose formose: elementinio Hg, neorganinių druskų Hg^{+1} ir Hg^{+2} bei organinio Hg (metilgyvsidabris, fenilgyvsidabris). Elementinis Hg yra sidabrinės spalvos ir skystos būsenos kambario temperatūroje metalas, o dėl žemo Hg garų slėgio linkęs garuoti normaliosiomis sąlygomis. Būtent elementinis Hg yra naudojamas FL, nors dalis Hg eksploatacijos metu gali pereiti į neorganinę formą. Elementinio Hg garai yra daug labiau pavojingesni nei Hg druskos dėl įsisavinimo per plaučius. Oraliniu būdu rimtą pavojų gali sukelti tik organinio pavidalo Hg, tačiau FL tokių junginių neaptikta. Hg patekęs į žmogaus organizmą bioakumuliuojasi kepenyse ir smegenyse. Chroniškai veikiamas organizmas Hg gali pakeisti žmogaus neurologines ir inkstų funkcijas. Centrinė nervų sistema yra jautriausia Hg poveikiui ir pasireiškia žmonėms neurologiniais ir elgesio sutrikimais. Poveikis sveikatai labai priklauso ir nuo žmogaus amžiaus grupės: vaikai ir vaisiai yra labiausiai pažeidžiami. Vidutinis Hg garų išbuvimimo organizme pusamžis nustatytas apie 2 mėnesius [9].

Daug nerimo gali kelti atsitiktinis KFL dužimas vidaus patalpose, dėl minėto Hg. Tiriant galimą poveikį buvo imituotas KFL dužimas 20 °C temperatūroje, kurio metu išmatuota, kad žemutiniame kambario sluoksnyje (iki 30 cm) Hg koncentracija iškart pasiekė $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o viršutiniame (virš 30 cm) - $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Po 3 valandų abiejuose sluoksniuose koncentracijos susilygino ir dėl maišymosi su lauko aplinkos oru bendra sluoksnių koncentracija mažėja. Didžiausias neigiamas Hg poveikio laikotarpis po dužimo nustatytas lygus 4-ioms valandoms, jei nesiimama jokių prevencijos priemonių. Per pirmąsias valandas po dužimo vaikų iki 3 metų grupė yra labiausiai pažeidžiama dėl didelės Hg koncentracijos žemutiniame sluoksnyje. Maža dalis Hg garų yra adsorbuojami kietosiomis dalelėmis ($120 \mu\text{g}/\text{g}$ dulkių), kuriose fiksuotas Hg gali užsilaikyti ilgiau nei elementinis Hg. Ženklią įtaką Hg garų

išsiskyrimui iš sudaužytų KFL turi ir kambario temperatūra. Padidėjus temperatūrai 10 laipsnių, Hg koncentracija per pirmas 4 valandas nuo KFL dužimo gali padidėti iki 50 % [10].

KTU Aplinkosaugos technologijos katedros publikuotame straipsnyje KFL poveikis aplinkai buvo įvertintas būvio ciklo vertinimu. Taipogi straipsnyje lygiagrečiai buvo įvertintos ir klasikinės KL bei palygintas abiejų rūšių poveikis aplinkai. Vertinimo metodika paremta ISO 14040-14043 standartais. Vertinimo metu buvo lyginamos 15 W KFL ir 60 W kaitrinės lempos, kurioms būdingas panašus 800-850 liumenų apšviestumas. Pasirinktas funkcinis vienetas – 10000 lempos eksploatacijos valandų, o būvio ciklo ribos apėmė žaliavų išgavimą, gamybą, naudojimą ir šalinimą sąvartynuose. Platinimo stadija nevertinama dėl labai skirtingų atstumų tarp gamintojų ir platintojų [11].

Straipsnyje buvo įvertintas poveikis aplinkai pagal šešias kategorijas: abiotinis išteklių naudojimas, rūgštėjimo, visuotinio atšilimo, eutrofikacijos, ozono sluoksnio nykimo ir fotocheminio ozono susidarymo potencialai. Vertinant visuotinio atšilimo potencialą apskaičiuota, kad per 10000 valandų KFL eksploatacijos trukmės į aplinką bus išmesta 916,97 kg anglies dioksido ekvivalento ir tai sudarys 25 % kiekio, kurį išmestų kaitriosios lempos per tokį patį veikimo laikotarpį. Taipogi paminėta, kad 91 % KFL šiltnamio dujų emisijų susiję su elektros energijos naudojant lempos veikimo metu, o 8 % dėl šalinimo sąvartyne. Vertinant kitas kategorijas KFL poveikis buvo mažesnis 3-5 kartus nei kaitriųjų, tačiau šių kategorijų bendras poveikis aplinkai buvo daug mažesnis lyginant su visuotinio atšilimo potencialu. Atsižvelgiant į gautus būvio ciklo vertinimo rezultatus, teigiama, kad KFL yra tinkamesni šviesos šaltiniai, o tai sąlygoja efektyvesnis elektros energijos naudojimas bei ilgesnė eksploatacijos trukmė [11].

1.3. Fluorescencinių lempų ir kitų gyvsidabrio turinčių atliekų nukenksminimo technologijos ir susidarančių liekanų tvarkymas bei savybės

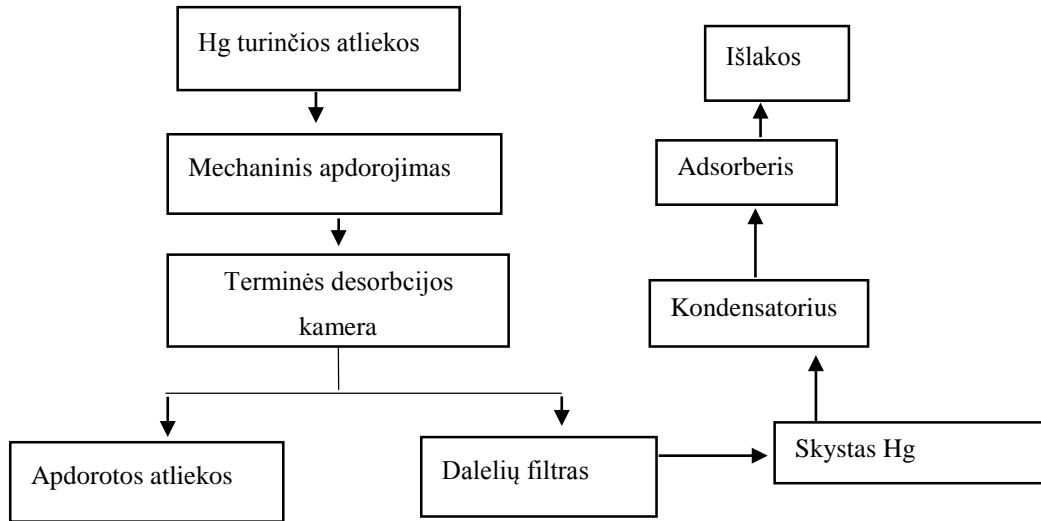
KFL priešingai nei CFL pasižymi didele formų ir dydžių įvairove priklausomai nuo pasirinkto gamintojo dizaino. Tai sukelia problemą jas apdoroti atskirai nuo kitų Hg turinčių atliekų.

Hg turinčių atliekų perdirbimas atgaunant Hg nėra populiarus dėl mažos Hg paklausos rinkoje. Perdirbimas dažnai naudojamas natrio hidroksido ir chloro gamyboje, kur vyksta intensyvus su Hg panaudojimų susiję procesai. Iš FL Hg atgavimas yra itin žemas ir siekia vos 1,6 % [12]. Maži perdirbami Hg kiekiai reikalauja šio elemento turinčių atliekų galutinio šalinimo.

Ispanijos mokslininkų publikuotoje apžvalgoje įvardintos pagrindinės Hg ir jo turinčių atliekų apdorojimo technologijos [13].

Siekiant nukenksminti Hg turinčias atliekas šiai dienai plačiausiai naudojamas terminis apdorojimas. Taipogi šiuo būdu galimas Hg atgavimas iš atliekų. Terminis apdorojimas naudojamas Hg užteršto dirvožemio, nuosėdų bei kitų kietos agregatinės būsenos atliekų tvarkymui.

Nukenksminimo metu sumažintame slėgyje atliekos yra veikiamos nuo 320 °C iki 700 °C temperatūra. Taip iš užterštų atliekų Hg išgarinamas, o vėliau kondensatoriuje sukondensuojamas. Kondensatoriuje surinktas skystos būsenos metalinis Hg vėliau gali panaudojamas vėl kaip žaliava arba apdorojamas toliau [13].

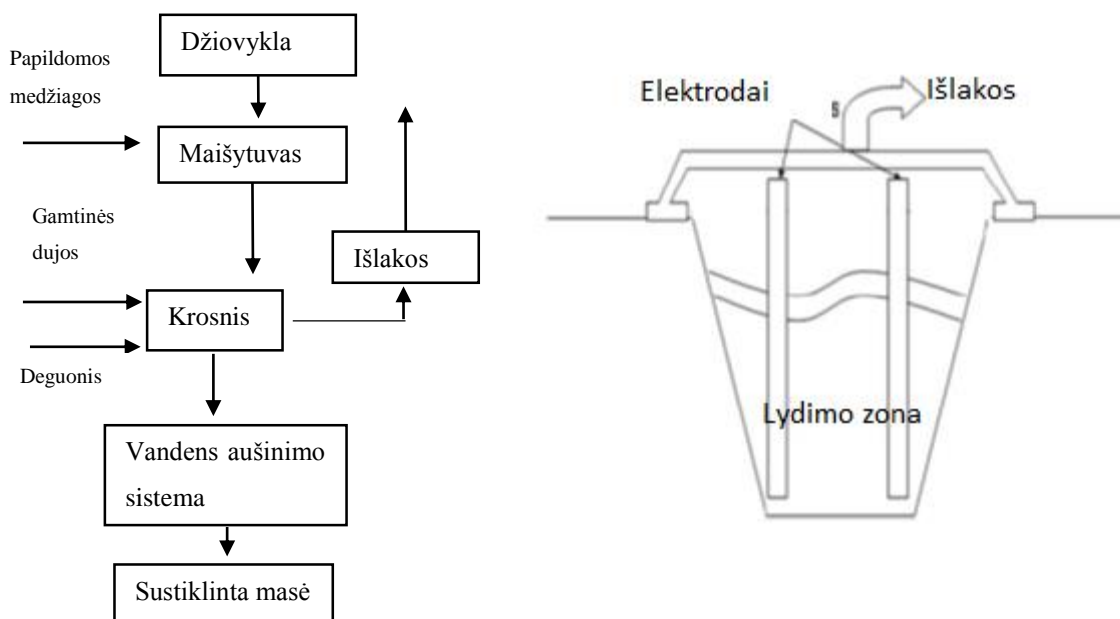


1 pav. Terminio apdorojimo technologinė schema (sudaryta pagal O. Rodríguez, I. Padilla, H. Tayibi, A. López-Delgado)

Atliekant terminio apdorojimo tyrimą FL buvo gautas iki 99 % Hg atgavimo efektyvumas, laikant FL atliekas 8 valandas 525 °C temperatūroje [3].

Kita technologija siekiant įmobilizuoti medžiagas Hg užterštas yra stiklinimas. Šio metodo metu Hg yra įvedamas į sustiklintą matricą ir gaunama chemiškai inertinė, netirpi masė.

Sustiklinimas gali būti dviejų tipų pagal nukenksminimo vietovę: pačiame taršos šaltinyje (in situ) ir už jo ribų (ex situ). In-situ stiklinimo metu apdorojama medžiaga įkaitinama elektros srove, taip ją išlydant bei sustiklinant. Šis stiklinimo tipas praktiškai naudojamas tik dirvožemio nukenksminimui. Apdorojant užterštą dirvožemį temperatūra siekia nuo 1600 °C iki 2000 °C. Ex-situ stiklinimas vykdomas krosnyse, prieš tai išdžiovinus užterštas medžiagas iki 10 % drėgnumo. Taipogi užterštos medžiagos ar atliekos yra sumaišomas su papildomomis medžiagomis, kurios suteikia geresnes fizines sustiklintos medžiagos savybes [13].

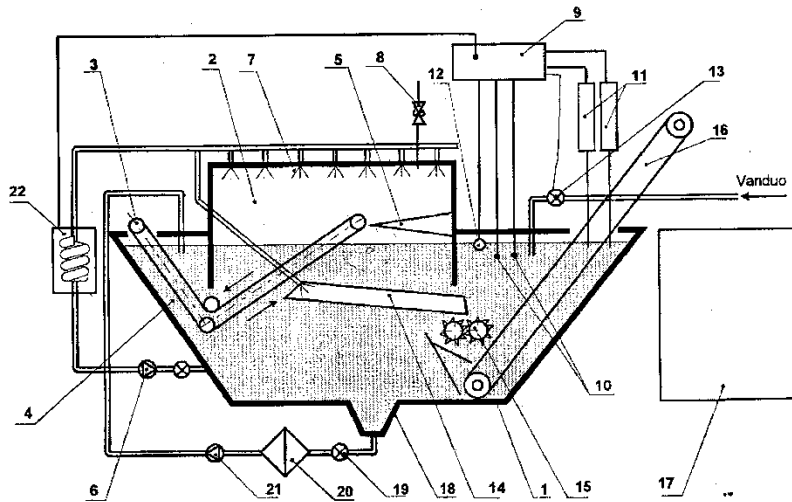


2 pav. Stiklinimo ex-situ apdorojimo ir in-situ apdorojimo technologinės schemas (sudaryta pagal O. Rodríguez, I. Padilla, H. Tayibi, A. López-Delgado)

Stabilizavimas – cheminis metodas, kuris Hg užterštas atliekas įmobilizuoja stabiliuose netirpiuose junginiuose. Tokiu būdu ženkliai sumažinama Hg išgaravimo ir išsiplovimo tikimybė. Chemiškai suformuoti Hg junginiai toliau yra stabilizuojami solidifikuojant juos stabilizuojančia mase. Solidifikacijai gali būti naudojami molis, cementas, smulkieji pelenai. Gauta stabilizuota masė gali būti šalinama sąvartynuose ar kitose specialiai įrengtose vietose laikyti pavojingas atliekas [13].

Skystos būsenos elementinis Hg gali būti nukenkšminamas sudarant amalgamas arba chemiškai formuojant gyvsidabrio sulfidus. Hg turi unikalią savybę sudaryti amalgamas su kitais metalais. Nukenkšminant elementinį Hg sudarant amalgamas naudojamas zinkas. Vėliau iš amalgamų termiškai desorbuojamas. Antru būdu sudarant sulfidus, Hg pervedamas į vandenyje netirpų HgS junginį. Siekiant pilnai izoliuoti Hg naudojamas solidifikavimas [13].

Išsodinimas sulfidų pavidalu gali būti naudojamas kartu su Hg cheminiu oksidavimu iš FL atliekų. Lietuvoje patentuotas ir eksploatuojamas CFL fizikinio-oksidadinio nukenkšminimo įrenginys sugeba nukenkšminti 200 tonų CFL per metus. Įrenginyje naudojamas oksidatorius kalio permanganatas ir palaikoma rūgštinė terpė. Įrenginio schema atvaizduota paveiksle [14].



3 pav. Cilindrinų fluorescencinių lempų nukenksminimo įrenginio schema (sudaryta pagal I. Urniežaitė)

„Utilizuojamos lempos dedamos į transporterio 3 griebtuvus, įvedamos pro 0,16 m² ploto angą ir, praėjusios per demerkurizuojančio tirpalo užtvarą, patenka į uždaro reaktoriaus kamerą 2. Transporteriui judant, kiekviena lempa užkliūdo lempų sudaužymo įtaisą 5 ir yra sudaužoma. Stiklo duženos krinta ant plokštės 14, kuri nukreipia jas į stiklo smulkintuvą 15 bei iškrovimo transporterį 16. Transporteriu stiklo atliekos yra iškraunamos iš įrenginio pro 0,06 m² angą į konteinerį 17. Transporterio griebtuvų konstrukcija įgalina nukreipti metalinius sudaužytų lempų antgalius į atskirus transporterius ir jais iškrauti į atskirus konteinerius“ [14].

„Demerkurizuojančio skysčio 4 paviršius yra aukščiau už nukreipiančiąją plokštę 14. Kartu su stiklo duženomis į skystį patenkantys skystojo gyvsidabrio lašeliai reaguoja su demerkurizuojančio skysčio komponentais ir virsta patvariu, vandenyje praktiškai netirpiu junginiu. Gyvsidabrio garai, atsirandantys reaktoriaus kameroje sudaužius lempas, irgi reaguoja su demerkurizuojančio skysčio, kuris reaktoriaus kameroje išpurškiamas specialiais purkštukais 7, komponentais. Į purkštukus demerkurizuojantis skystis nuolat paduodamas recirkuliaciniu siurbliu 6. Didelis skysčio lašelių plotas užtikrina didelį gyvsidabrio garų nukenksminimo efektyvumą. Dalis cirkuliaciniu siurbliu tiekiamo skysčio nukreipiama į lempų duženas, tuo būdu užtikrinant nuolatinį skysčio maišymą ir geras reakcijos tarp skystojo gyvsidabrio lašelių ir demerkurizuojančio skysčio komponentų sąlygas“ [14].

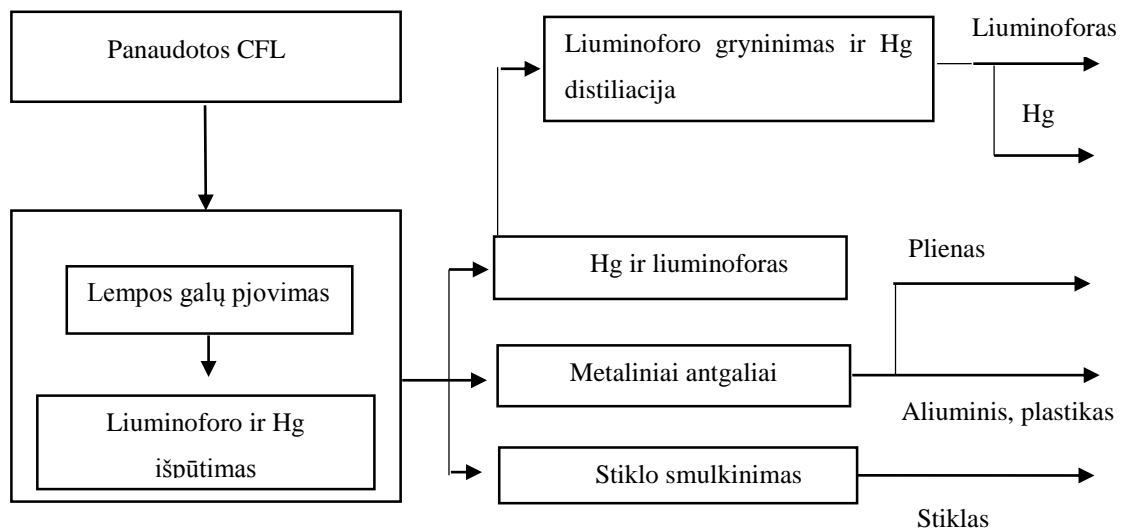
Susidarančios netirpių gyvsidabrio ir mangano junginių nuosėdos surenkamos įduboje 18. Atidarius sklendę 19, siurbliu 21 pumpuojant skystį per filtrą 20 atgal į rezervuarą, nuosėdos sulaikomos filtre. Stebint Hg koncentracijos kitimą nukenksminimo eigoje nustatyta optimali 3-jų valandų CFL užlaikymo reaktoriuje trukmė. Hg koncentracija dūženuose po 3 valandų laikymo reaktoriuje - $1,812 \times 10^{-10}$ mg/kg SM CFL duženų [15].

Laikui bėgant KMnO_4 efektyvumas mažėja ir oksiduoto Hg druskų koncentracija didėja. Tam, kad regeneruoti KMnO_4 tirpalą, naudojamas natrio sulfidas, kurio dėka Hg išsodinamas sulfidų pavidalu. Dumblas turi būti toliau apdorojamas ne tik dėl jame esančio Hg, bet ir kitų sunkiųjų metalų, kurių koncentracijos nustatomos dumblą ištirpinus karališkame vandenyje, žr. 1 lentelę [14].

1 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekiai chemiškai apdorotų fluorescencinių lempų dumble (sudaryta pagal I. Urniežaitė)

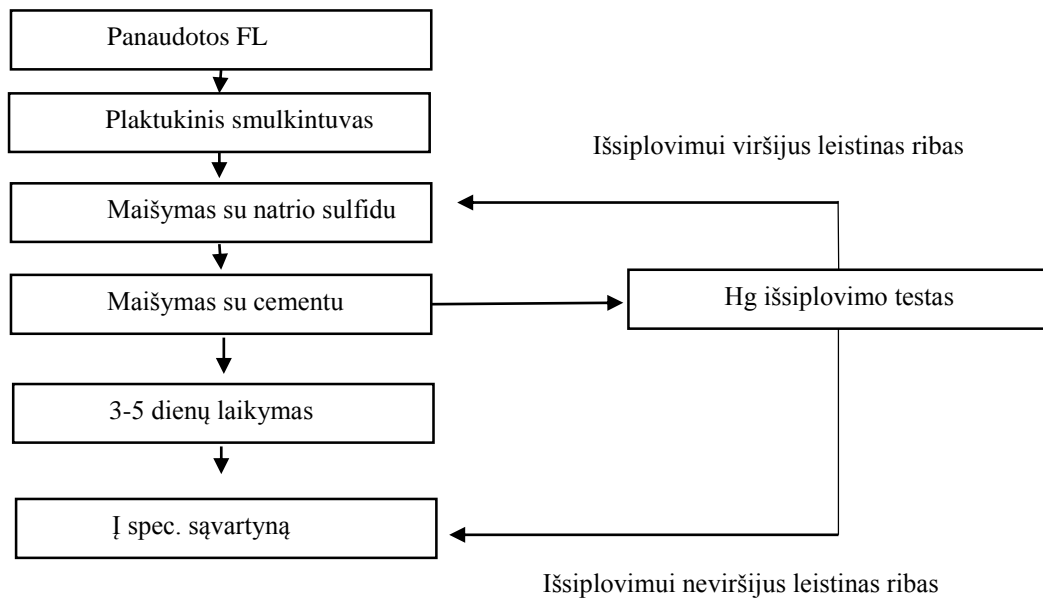
Metalas	Koncentracija, mg/kg SM dumblo
Hg	1083,11
Mn	2073,33
Pb	285,83
Cd	254,33
Cr	130,00
Cu	47,08
Zn	1688,33
Ni	78,55

Japonijoje dominuoja dviejų tipų FL apdorojimo technologijos: nukenksminimas su perdirbimu ir be. Pirmu atveju apdorojant lempas atgaunami svarbios medžiagos įeinančios į FL sudėtį. Šis būdas tinkamas tik CFL. Pirmajame šio metodo etape CFL metaliniai balasto galai yra nupjaunami ir iškart atskiriami. Toliau oro srauto dėka išpučiamas liuminoformas kartu Hg garais. Atskirtas liuminoformas toliau apdorojamas terminės distiliacijos metodu ir taip išgryninamas nuo Hg. Stiklas galiausiai nukreipiamas smulkinimui ir po to naudojamas vėl kaip žaliava FL stiklo gamybai. Technologinė schema pavaizduota 4 paveiksle [16].



4 pav. Cilindrinių fluorescencinių lempų apdorojimo su perdirbimu technologinė schema (sudaryta pagal W. Apisitpuvakula, P. Piumsomboonb, D.J. Wattsa, W. Koetsinchaid)

Antruoju metodu antrines žaliavos nėra išgaunamos, tačiau šiuo būdu galimas ir KFL apdorojimas. Pirmuoju žingsniu šioje technologijoje vykdomas FL smulkinimas plaktukiniu smulkintuvu. Po smulkinimo FL masė maišoma su natrio sulfidu, taip vykdant Hg oksidaciją ir sudarant netirpias vandenyje druskas. Po cheminio Hg stabilizavimo apdorota masė imobilizuojama cimente. Solidifikavimas tęsiamas nuo 3-5 dienų ir vėliau siunčiamas į specialius sąvartynus. Technologinė schema pavaizduota 5 paveiksle [16].



5 pav. Fluorescencinių lempų apdorojimo be perdirbimo technologinė schema (sudaryta pagal W. Apisitpuvakula, P. Piumsomboonb, D.J. Wattsa, W. Koetsinchaid)

Šalinant Hg turinčias atliekas sąvartyne be jokio apdorojimo iškyla grėsmė užteršti gretima esantį dirvožemį, iš kurio laikui bėgant Hg garai gali išsiskirti į atmosferą. Žinant Hg lakumą bei greitą pernašą taipogi kyla pavojus užteršti vandens telkinius bei paveikti jų ekosistemas. Daugumoje šalių toks šalinimas yra uždraustas [17].

Siekiant laidoti Hg specialiuose pavojingų atliekų sąvartynuose, Hg turinčios atliekos privalo pirmiausia būti stabilizuotos. Tokio tipo sąvartynai projektuojami iš dviejų sluoksnių: betono ir akmens ar dirvožemio. Taipogi paviršius padengiamas dirvožemio sluoksniu bei įrengiama lietaus nuotekų tvarkymo sistema. Šalinant skirtingos prigimties pavojingas atliekose būtinas atskirų sekcijų sudarymas tokio tipo sąvartynuose [17].

Tokiose šalyse kaip Švedija bet koks Hg turinčių atliekų laidojimas sąvartynuose yra griežtai draudžiamas. Toks reguliavimas paskatino naujų ilgalaikio pavojingų atliekų laidojimo giliose šuliniuose plėtojimą. Tokiuose šuliniuose šalinamas iš atliekų išgautas grynas Hg dėl mažo šulinio tūrio [17].

1.4. Gyvsidabrio oksidacijos įvairiais reagentais pobūdis

Vienas iš būdų sumažinti Hg pavojingumą yra jo pervedimas į stabilesnius junginius, kurie sumažina Hg judrumą. Tam gali būti panaudoti oksidatoriai, kurių dėka Hg oksiduojamas iš elementinio į divalentį. Tokie junginiai gali būti absorbuojami pačiame nuklenksminimo tirpale ir vėliau toliau apdorojami [13].

Šiai dienai cheminis apdorojimas nėra išplėtotas kaip alternatyva KFL tvarkymui. Cheminiai reagentai dažniausiai yra naudojami Hg oksidacijai degimo išmetamųjų dūmų sraute kartu su adsorbentais, skruberiais, katalizatoriais, kad sumažinti Hg emisijas į orą.

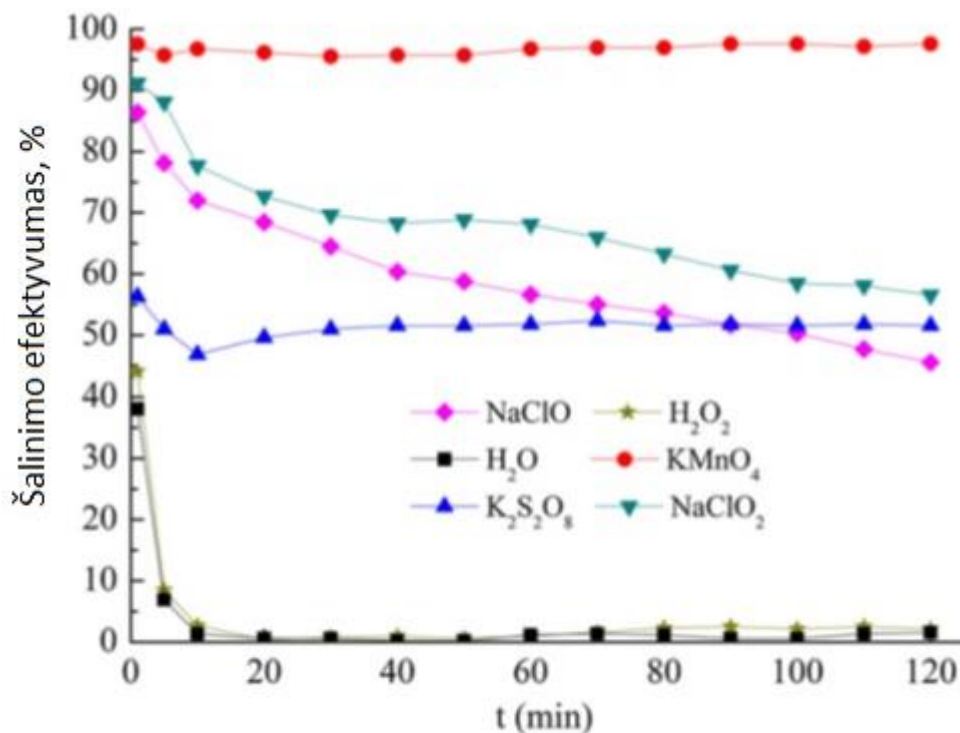
Kad įvyktų pilna cheminė reakcija tarp Hg ir oksidatoriaus reagento reikalingas 0.3-0.4 eV standartinio potencialo viršijimas, kai redokso poros $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ potencialas 0,85 eV. Kitaip tariant sumoje reikalingas 1,2 eV reakcijos standartinis potencialas [28]. Iš dažniausiai naudojamų oksidatorių tokį potencialą turi: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO, NaClO₂, O₃, H₂O₂ and Fentono reagentas.. Tačiau visų reakcijų pobūdžiai ir kinetika nėra pilnai ištirti šiai dienai [18].

Kalio permanganato efektyvumas lyginant su kitais oksidatoriais ir šios oksidacijos kinetinė hipotezė buvo iškelta kinų mokslininkų publikacijoje. Joje prie tų pačių sąlygų buvo išmėginti kalio permanganato, vandenilio peroksido, natrio hipochlorito ir chlorito, kalio persulfato bei palyginimui distiliuoto vandens tirpalai [18].

Ekspimento sistemą sudarė Hg garų generatorius, azoto, azoto oksido, sieros dioksido ir deguonies dujų balionai, dujų maišymo kameros, reaktorius su oksidatoriumi, Hg analizatorius.

Nustatant Hg šalinimo efektyvumą buvo generuojami Hg garai azoto dujose 1 L/min debitu. Hg koncentracija buvo palaikoma 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Oksidatorių koncentracija - 1 mmol/L parūgštinus iki 5,4 pH. Oksidatoriaus tūris 1 L, o reaktoriaus temperatūra 55 °C.

Gauti rezultatai parodė, kad permanganatas yra efektyviausias oksidatorius šalinant elementinį Hg iš dujų srauto. Vandenilio peroksido efektyvumas prilygo distiliuoto vandens absorbcijai, kitaip sakant peroksidas vienas nėra linkęs oksiduoti Hg. Natrio chloritas ir hipochloritas parodė aukštus oksidacijos efektyvumus, tačiau laikui bėgant jų efektyvumas mažėja. Kalio persulfatas laikui bėgant kaip ir permanganatas išlaikė panašų efektyvumą, tačiau persulfato efektyvumas buvo beveik dvigubai žemesnis nei permanganato . Rezultatai atvaizduoti 6 paveiksle.

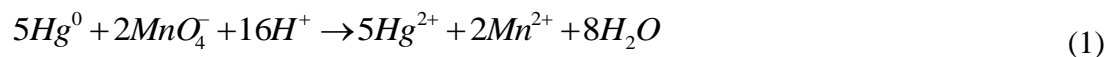


6 pav. Hg oksidacijos efektyvumas įvairiais reagentais (sudaryta pagal F.Ping, C. Chao, T. Zi-jun)

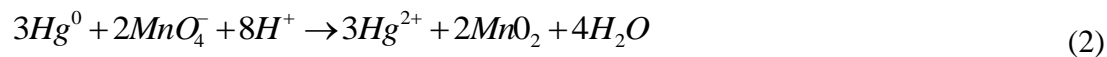
Tame pačiame straipsnyje pasirinkta nuodugniau ištyrinėti kaliao permanganatą. Buvo tiriami įtakojantys veiksniai šalinant Hg iš dujų srauto kaliao permanganatu. Šio oksidatoriaus koncentracija yra labai svarbi. Tiriant jos įtaką buvo sudarytos tokios pat sąlygos kaip ir prieš tai atliktame eksperimente lyginant potencialius oksidatorius. Norint pasiekti 100 % artimą Hg šalinimo efektyvumą buvo reikalinga ne mažesnė 1,5 mmol/L koncentracija. Staigiausias efektyvumo padidėjimas buvo pastebėtas pereinant nuo 0,05 iki 0,6 mmol/L, efektyvumas atitinkamai padidėjo nuo 59,3 % iki 92,1 %. Hg didinimo dujų sraute įtaka buvo nedidelė, prie 22,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ naudojant 0,06 mmol/L KMnO_4 šalinimo efektyvumas siekė 91,44 %, o pakėlus Hg koncentraciją iki 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – 90,57 %.

Tirpalo terpė buvo reguliuojama HNO_3 ir NaOH tirpalais siekiant nustatyti pH įtaką Hg oksidacijai. Rezultatai parodė, kad pH didinimas pagerina Hg oksidaciją, o ties 1,4 pH efektyvumas drastiškai krito iki 10,48 %. Tačiau pagal eksperimentą atlikusių mokslininkų hipotetizuotą reakcijos kinetiką (1-4) nuo 7 pH Hg oksiduoja į vandenyje mažai tirpų gyvsidabrio oksidą.

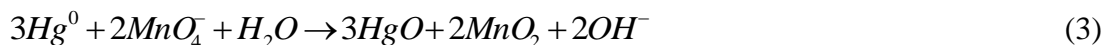
Stipriai rūgštinėje terpėje ($\text{pH} < 3,5$):



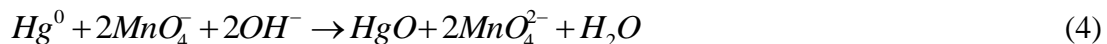
Silpnai rūgštinėje terpėje ($3,5 < \text{pH} < 7$):



Neutralioje ir silpnai šarminėje terpėje ($7 < \text{pH} < 12$) :



Stipriai šarminėje terpėje ($\text{pH} > 12$):

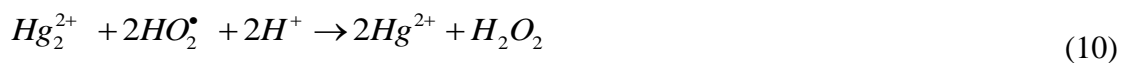
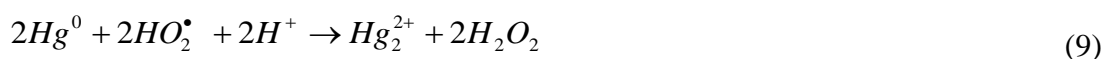


Kitaip nei kalio permanganatu, Hg absorbavimo natrio hipochloritu tyrimai buvo atlikti tiesiogiai iš panaudotų CFL [19]. Publikacijoje teigiama, kad NaOCl ir Hg reakcijos metu esant chlorido jonams sudaromas gyvsidabrio tetrachlorido kompleksas:



Nustatyta, kad temperatūra, pH ir elementinio Hg kiekis lempos reikšmingos įtakos reakcijai neturi. Hg oksidacijos iš panaudotų CFL siekė iki 95 %.

Fentono reagentas - tai tirpalas, sudarytas iš vandenilio peroksido ir geležies jonų kaip katalizatoriaus. Reakcijos metu vyksta geležies jonų oksidacija ir redukcija vandenilio peroksidu susidarant laisviems hidroksilo ir superoksido radikalams. Šiais radikalais gyvsidabris yra oksiduojamas iki divalentės būsenos, o kaip šalutinis reakcijos produktas vėl susidaro vandenilio peroksidas.



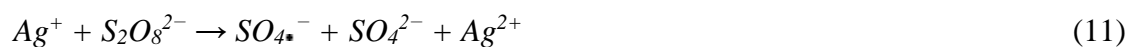
Naudojant Fentono reagentą taipogi buvo pasiektas gana aukštas Hg oksidacijos efektyvumas. Šio oksidatoriaus tyrimui buvo naudojama iš principo panaši sistema kaip ir prieš minėtame kalio permanganato tyrime. Skirtumas nuo kalio permanganato sistemos yra tas, kad reaktorių su Fentono reagentu buvo veikiamas UV spinduliuote ir papildomai kaip katalizatorius įterptas į reagento tūrinį titano dioksidas. Šie sistemos priedai skirti pagerinti Hg oksidacija Fentono reagentu.

Eksperimentas parodė, kad oksidacijos reakcija yra jautri pH, H_2O_2 ir Fe^{2+} koncentracijoms. Parinkus optimaliausias sąlygas, Hg oksidacijos efektyvumas šioje sistemoje siekia 98,87 % [20].

Taipogi identiškas Hg garų oksidacijos tyrimas buvo atliktas atskirai ir su kalio persulfatu. Parinktas 5 mmol/L koncentracijos persulfatas, kurio pH lygus 7 ir per kurį 1 L/min debitu buvo

tiekiamas Hg garų srautas azoto terpėje esant 50 °C temperatūrai. Hg efektyvumas reakcijos pradžioje siekė 66,5 %, o po to per 210 min nukrito iki 42,1 % [21].

Šį efektyvumą pavyko drastiškai pakelti panaudojant sidabro katalizatorių. Įvedus į tirpalą Ag jonų, kurių koncentracija 0,3 mmol/L pasiekiamas jau 97 % efektyvumas. Reakcijos pobūdis (11-21):



Naudojant ozoną kaip oksidatorių Hg šalinimo efektyvumas buvo pasiektas 89 % esant 250 ppm ozono koncentracijai dielektrinio išlydžio reaktoriuje ir 473 K temperatūrai [22]. Šio metodo trūkumas yra galimai didelės energijos sąnaudos.

1.5 Gyvsidabrio kiekybinės analizės metodai

Nustatant Hg kiekius tirpaluose dažniausiai naudojami šaltųjų garų atominės fluorescencijos ar absorbcijos spektrometrija (CVAFS arba CVAAS). Prieš analizę mėginyje esantis Hg oksiduojamas iki divalenčio panaudojant cheminį reagentą ar fizikinį poveikį (UV, ultragarsas). Toliau generuojami „šaltieji garai“ įvedant į mėginį alavo(II) chlorido arba natrio borohidrido. Reakcijos metu Hg(II) redukuojamas į Hg(0) ir išgaravęs iš tirpalo nunešamas inertinių dujų srautu (argono). Elementinis dujinis Hg yra perduodamas į detektorius.

Taipogi analizėje galimas ultragarso panaudojimas tiek oksiduojant Hg iki divalenčio, tiek generuojant „šaltus garus“. Naudojant ultragarsą išvengiama oksidatorių ir dėl švaresnės procedūros aptikimo ribos padidėjo.

Hg formų atskyrimui iš tirpalų dažniausiai naudojama dujų chromatografija, o sudėties analizei AFS arba indukuotos plazmos masių spektrometrijos (ICP-MS) detektoriai. AFS eksploatacija pigesnė ir paprastesnė nei ICP-MS, todėl analizuojant bendrą Hg kiekią AFS metodas priimtinesnis. Ištirpusiems Hg(II) formoms ir monometilgyvsidabriui nustatyti dažniausiai naudojamas ICP-MS. Nechromatografiniai atskyrimo metodai yra mažiau pageidaujami dėl mažesnių aptikimo ribų [23].

Populiariausias metodas bendram gyvsidabriui ore nustatyti yra Hg surinkimas paausotomis gaudyklėmis ir iš jų desorbuotų garų analizė spektrometriniais metodais (CVAAS ir CVAFS). Reaktyviam Hg(II) sugaudyti naudojami dažniausiai denuderiai. Reaktyvaus Hg ir adsorbuoto Hg kietosiomis dalelėmis stebėseną nėra vykdoma dėl labai mažos dalies pagal bendrą Hg [24].

Kalio permanganate esančio Hg koncentracijos nustatymo metodą pasiūlė Kroatijos mokslininkai savo straipsnyje [25]. Visos Hg formos pirmiausiai yra oksiduojamas iki Hg(II) parūgštintu kalio permanganatu. Užtikrinant, kad Hg būtų pilnai oksiduotas, naudojamas kalio persulfatas. Mėginys filtruojamas ir į filtratą įpilama hidroksilamino hidrochlorido tirpalo, siekiant sumažinti oksidantų perteklių ir suardyti susidariusį mangano dioksidą. Bespalvis tirpalas perpilamas į apvaliadugnę kolbą. Vėliau įpilant alavo (II) chlorido joninis Hg redukuojamas į elementinį maišant tirpalą magnetine maišykle. Išsiskyręs Hg uždaru oro srautu keliauja per kolbą su absorbuojamu tirpalu (parūgštintas kalio permanganatas). Nustatant Hg koncentraciją buvo matuojamas rodaminio B fluorescencijos intensyvumas. Tam pirmiausia sudaroma kalibracinė kreivė panaudojant standartinius HgCl₂ tirpalus. Susidaręs jodomerkuratas sudaro kompleksinius junginius rodaminu B. Mažėjant rodaminio B koncentracijai tirpale adekvačiai mažėjo ir jo fluorescencijos intensyvumas.

Chloro gamintojų federacijos publikacijoje [26] aprašomas standartinis metodas Hg nustatymui natrio hipochlorite. Mėginis skiedžiamas dejonizuotu vandeniu ir atsargiai įpilama 50 % sieros rūgšties bei kaitinamas siekiant pašalinti chlorą (analizuojamo tirpalo spalva pasikeičia į bespalvę). Ataušinus į mėginį įpilama oksidatoriaus (pvz. kalio permanganato) ir vėl kaitinama siekiant visiškai pašalinti chlorą, kuris turi neigiamą įtaką kiekybinei analizei. Po chloro pašalinimo įmaišoma reduktoriaus (pvz. hidroksilamino hidrochlorido) ir analizuojama CVAAS arba CVAFS metodais.

Hg²⁺ koncentracija tirpaluose įmanoma nustatyti spektrofotometru pagal šviesos absorbciją. Tam reikia tirpaluose esantį Hg chemiškai paveikti sudarant spalva suteikiančius kompleksus. Tokiam tikslui tinkamas organinis ditizono (1,5-difeniltiokarbozonas) junginys [27]. Tai gana paprastas ir nebrangus metodas Hg nustatymui su aptikimo ribomis iki 20 ng/ml.

1.6. Literatūros apžvalgos išvados

Vis labiau rinkoje įsitvirtinančios KFL pasižymi ekonomiškumu ir mažesniu poveikiu aplinkai lyginant su KL. LED lempos turi geriausias energijos taupymo savybės, tačiau šių lempų naudojimą riboja kaina. KFL esminis lempų trūkumas yra į jų sudėtį įeinantis Hg, dėl kurių šių lempų atliekos traktuojamos kaip pavojingos. Hg kiekis šiuose lempose nėra didelis, tačiau net ir sudaužius KFL žemutiniame patalpos sluoksnyje koncentracija gali siekti 60 μg/m³ ir taip kelti pavojų žmonių, ypač mažų vaikų, sveikatai..

Apžvelgiant technologijas, skirtas apdoroti šio tipo lempoms, matoma, kad dėl įvairių KFL dydžių ir formų specialus nukenksminimas yra ribotas. Dažnai šioms atliekoms taikomi tradiciniai Hg ir jo turinčių atliekų nukenksminimo metodai. Plačiausiai taikomi terminis apdorojimas, kurio metu atgaunamas grynas elementinis Hg, bei stabilizavimas sulfidais ir cementu. Tačiau toks metodas netinkamas, jei siekiama atgauti svarbias KFL sudedamąsias medžiagas. Cheminė oksidacija yra galima alternatyva nukenksminti KFL ir iš jų išgauti antrines žaliavas. Lietuvoje toks metodas naudojamas CFL apdorojimui, kurio metu atgaunamas stiklas ir metalas.

Cheminiam Hg nukenksminimui gali būti naudojami įvairūs oksidatoriai. Apžvelgti buvo: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Fentono reagentas, NaOCl , NaOCl_2 . Lyginant šiuos reagentus oksiduojant elementinį Hg vienodomis sąlygomis išsiskyrė KMnO_4 aukštas ir stabilus reakcijos metu efektyvumas. Kiti oksidatoriai gali pasiekti panašų efektyvumą panaudojant tam tikrus katalizatorius. NaOCl ir NaCl mišinys buvo panaudotas CFL nukenksminimo tyrime, kurie metu buvo gauti taipogi aukšto efektyvumo rezultatai, kai tiesioginio Hg garų oksidacijos tyrime atskirai NaOCl rodė žemesnius rezultatus. Darbo tyrime atsisakyta $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dėl sidabro katalizatoriaus naudojimo.

2. METODOLOGINĖ DALIS

2.1. Kompaktinių fluorescencinių lempų atliekų sudėties tyrimas

Tyrimui buvo gauta daugiau kaip 12 kg kompaktinių fluorescencinių lempų atliekų iš atliekų tvarkymo įmonės „EMP Recycling“. Šios įmonės veikloje tokio pobūdžio atliekos buvo surinktos iš specialų surinktuvų Vilniaus rajone. Didžioji dalis tiek cilindrinų, tiek kompaktinių panaudotų fluorescencinių lempų yra eksportuojamos į kaimynines šalis nukenksminimui ar perdirbimui. Įmonė per 2014 metus iš viso surinko 67 tonas tokių atliekų.

Panaudotos lempos išmontuotos rankiniu būdu siekiant įvertinti frakcijų dalis tiriamame atliekų sraute. Prieš montavimą lempos išdžiovintos kambario temperatūroje ne mažiau kaip 48 h. Išmontavimo procesas vykdytas traukos spintoje, kurioje Hg garų koncentracija dėl darbo saugumo buvo stebima analizatoriumi Hg-Monitor 3000, kurio veikimo principas paremtas UV spindulių absorbcija. Taipogi papildomai kaukė su anglies filtru buvo naudojama, kad sumažinti Hg poveikio riziką.

Rankiniu būdu atskirtas stiklas susmulkintas plaktukiniu smulkintuvu, o tiesioginės rentgeno spindulių spektrometrinės analizės iš kietosios fazės poreikui dar ir sutrintas agatine grūstuve siekiant aukštesnio smulkumo ir homogeniškumo. Liuminoforo frakcijos ir sudėties analizei lempų stiklas buvo skaldomas ir kruopščiai šepeteliu nuvalomas nuo stiklo paviršiaus į atskirą indą. Palyginimui liuminoforas atskiriamas sijojant agatine grūstuve smulkintą stiklą pro 0,08 mm tinklelio tarpelių skersmens sietuvą.

Rentgeno spindulių fluorescencijos spektrometas (RSFA) buvo panaudotas nustatant elementinę liuminoforo sudėtį. Liuminoforo frakcijos dalis gauta sveriant šepetėliu išgautą masę.

Bendras Hg nustatymas atliekų sraute buvo atliekamas iššiplovimo metodu remiantis LST EN ISO 12846:2012 standartu su šaltųjų garų atominės absorbcijos spektrometru (AAS) Shimadzu AA-3000. Iššiplovimui naudota atskirta ir susmulkinta stiklo frakcija. Hg išplauti paruoštas karališkasis vanduo, maišant 37 % druskos rūgštį su 68 % azoto rūgštimi tūrių santykiu 3:1. Iššiplovimas atliktas vandens vonioje įstatytoje plokščiadugnėje kolboje. Mėginis rūgštimi buvo veikiamas 2h 120° C temperatūroje. Parinktas mėginio ir rūgšties masės ir tūrio santykis: 1:1. Po iššiplovimo mėginys filtruojamas per polipropileninį filtrą ir skiedžiamas prieš AAS analizę su distiliuotu vandeniu 10 kartų.

2.2. Kalio permanganato ir Fentono reagento oksidacijos tyrimas

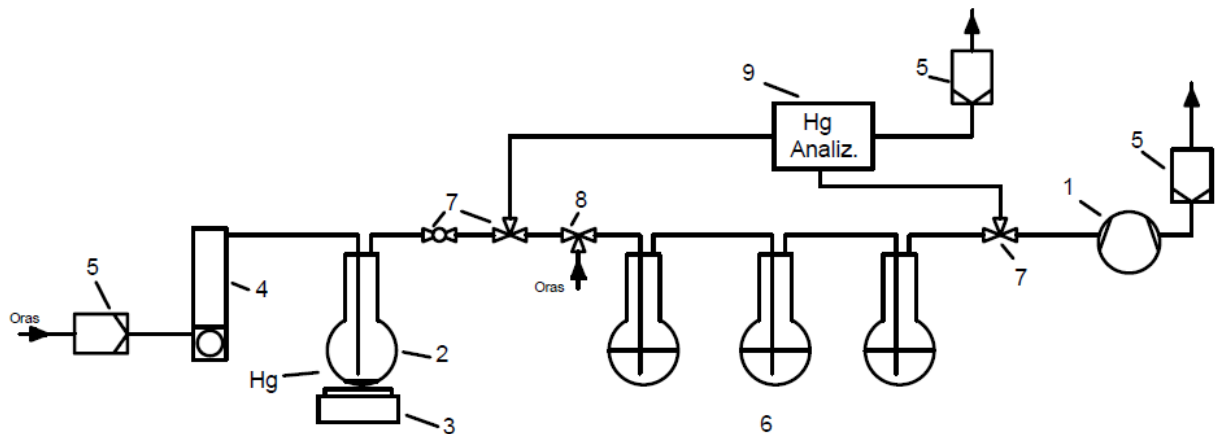
Tyrimui buvo naudojamas iš panaudotų termometrų išgautas gyvsidabris, kuris prieš eksperimentą buvo perplaunamas praskiesta azoto rūgštimi siekiant pašalinti paviršiuje galimai susidariusią oksido plėvelę.

Tiriant gyvsidabrio garų oksidacijos (chemisorbcijos) efektyvumą Fentono reagento ir kalio permanganato tirpalais buvo sukurta sistema eksperimentų vykdymui.

Gyvsidabrio garai generuojami apvaliadugnėje kolboje 2 maišant metalinį gyvsidabrį magnetine maišykle 3. Siurbliu 1 pro apvaliadugnę kolbą siurbiamas oro srautas, kuris įšotinamas gyvsidabrio garais dėl savaiminio metalinio gyvsidabrio garavimo kambario temperatūroje ir maišymo.

Analizuojami tirpalai laikomi trijuose kolbose 6, pro kuriuos siurbiamas oro srautas su gyvsidabrio garais. Srauto debitai reguliuojami sklendėmis 7 ir rotametrais 4.

Siekiant atlikti gyvsidabrio koncentracijos oro sraute matavimus eksperimento metu buvo naudojamas gyvsidabrio analizatorius Hg-Monitor 3000 9, kurio skiriamoji geba $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



7 pav. Hg garų oksidacijos eksperimento sistemos schema. 1 – siurblys, 2 – Hg generatorius, 3 – magnetinė maišyklė, 4 – rotametas, 5 – anglies filtras, 6 – kolbos su tiriamuoju reagentu, 7 - sklendės, 8 – nuorinimo sklendė, 9 – Hg analizatorius.

2.2.1. Titrimetrinis gyvsidabrio koncentracijos nustatymas tirpaluose

Suoksiduoto gyvsidabrio koncentracija nustatoma titrimetriniu metodu. Ištirpęs divalentės būsenos gyvsidabris reaguoja su rodanido jonais. Esant tirpale trivalentės geležies ir rodanido jonams susidaro raudonos spalvos tiocianato kompleksai [28]:



Titravimo metu pirmiausiai vyksta gyvsidabrio ir rodanido reakcija ir tik sureagavus pilnai gyvsidabriui prasideda trivalentes geležies ir rodanido reakcija, kurios metu tirpalas iš skaidrios spalvos pereina į raudoną.

Sureagavusio rodanido jonų kiekis iki ekvivalentinio taško yra proporcingas gyvsidabrio kiekiui eančiam tirpale:

$$C_{Hg} = \frac{V_{KSCN} \cdot C_{KSCN}}{2 \cdot V} \quad (14)$$

Čia: V_{KSCN} – titranto (kalio rodanido) tūris, l;

C_{KSCN} – titranto koncentracija, mol/l;

V – analizuojamo mėginio tūris, l;

2 – stochiometrinis koeficientas.

2.2.2. Fentono reagento paruošimas

Fentono reagentas - tai tirpalas sudarytas iš vandenilio peroksido ir geležies jonų kaip katalizatoriaus. Reakcijos metu vyksta geležies jonų oksidacija ir redukcija vandenilio peroksidu susidarant laisviems hidroksilo ir superoksido radikalai. Šiais radikalais gyvsidabris yra oksiduojamas iki divalentės būsenos, o kaip šalutinis reakcijos produktas vėl susidaro vandenilio peroksidas.

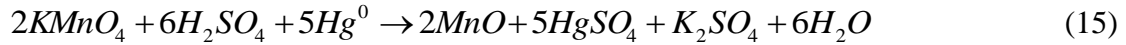
Paruošimas:

Fentono reagentui paruošti naudojamas 30% vandenilio peroksidas. 5 ml šio tirpalo įpilami į atskirą plokščiadugnę kolbą ir praskiedžiama iki 500 ml. Įlašinama koncentruotos sieros rūgštis iki 3 pH. Įberiama 0,417 g $FeSO_4$ siekiant sudaryti vandenilio peroksido bei divalentės geležies santykį atitinkamai 10:1 [20].

Absorbuoto gyvsidabrio analizės metu imama 10 ml mėginio ir įpilama į jį 3 ml 1M $NaHCO_3$ (pH 7-8). Susidariusias drumzles ir spalvą suardoma koncentruota sieros rūgštimi. Titruojama kalio rodanidu, kol susidarys šviesiai geltonos spalvos tirpalas.

2.2.3. Kalio permanganato paruošimas

Kalio permanganatas plačiai naudojamas kaip stiprus oksidatorius. Esant rūgštinei terpei gyvsidabrij oksiduoja iki divalentės būsenos.



Kalio permanganato paruošimas:

Skirtingos kalio permanganato koncentracijos ruošiamos skiedžiant standartinį 0,02 mol/l tirpalą.

0,0001 M imami 2,5 ml ir skiedžiama iki 500 ml.

0,0005 M imami 12,5 ml ir skiedžiama iki 500 ml.

0,001 M imami 25 ml ir skiedžiama iki 500 ml.

Analizei imama 10 ml mėginio ir titruojama pirmiausiai parūgštintu 0,1 M FeSO₄ tirpalu iki tol, kol pranyks kalio permanganato spalva. Toliau vykdomas titravimas kalio rodanidu.

Nustatyti oksidacijos efektyvumą nevykdant titrimetrinės analizės galima iš gyvsidabrio garų koncentracijos oro sraute įeinant ir išeinant iš kolbos su tiriamuoju oksidatoriumi.

Kalio permanganato procentinis efektyvumas:

$$N = 100 - \frac{C_1 \cdot 100}{C_0} \quad (16)$$

Čia: C_0 – į kolbą patenkančio ore esančio Hg koncentracija, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

C_1 – iš kolbos išėjusio ore esančio Hg koncentracija, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pro sistemą kartu su oro srautu pratekėjęs Hg kiekis:

$$m_{Hg} = \frac{t \cdot Q \cdot C_0}{1000} \quad (17)$$

Čia: t – eksperimento trukmė, min;

Q – oro srauto debitas, l/min;

C_0 – į kolbas patenkančio oro sraute esančio Hg koncentracija.

2.3. Fluorescencinių lempų oksidacinis nukenksminimas kalio permanganatu

KMnO₄ tyrimams buvo naudojamas atskirtas nuo plastiko ir metalo bei susmulkintas stiklas. Oksidacijos parametrų parinkimas paremtas prieš tai atliktame Hg garų oksidacijos tyrime gautais rezultatais.

Tirpalo koncentracijos efektyvumo įtakos įvertinimui paimitos koncentracijos nuo 0,5 mmol/l iki 20 mmol/l. 0,5 mmol/l koncentracija buvo žemutinė riba efektyviai oksiduojant Hg garus. Kiti tyrimų parametrai pateikti 2 lentelėje. Eksperimentas pradėtas koncentracijos įtakos tyrimu. Pagal gautus rezultatus parenkama koncentracija tolimesniems masės ir tūrio santykio bei pH įtakos tyrimams. 2h reakcijos trukmė parinkta pagal Hg garų oksidacijos tyrimą, kurios metu reakcija vyko efektyviai ir išlaikė oksidacijos stabilumą visas 2h.

2 lentelė. Hg oksidacijos kalio permanganatu nagrinėjami parametrai.

Parametras	Reikšmė
Koncentracija, mmol/l	0,5 1,0 2,0 5,0 10,0 20,0
pH	2 7 12
Masės ir tūrio santykis	1/1 1/2 1/5

KFL mėginiai buvo gerai išmaišyti ir patalpinti į 250 ml stiklines plokščiadugnes kolbas. Kalio permanganato tirpalas paruošiamas iš fikcionalo, kurio pagrindinio tirpalo koncentracija 0,02 mol/l. Kiti mėginiai skiesti iki parinktų tyrimųjų reikšmių. pH reikšmės reguliuotos koncentruota sieros rūgštimi bei kalio hidroksido 0,1M tirpalu. Kas 5 min reakcijos eigoje mėginys pamaišomas rankiniu būdu. Oksidacijos eksperimentas atliekamas traukos spintoje. Baigus eksperimentą mėginys profiltruojamas pro filtro popierėlį atskiriant atliekas ir suspenduotas daleles iš tirpalo.

Vykstant reakcijai su kalio permanganatu, virš tirpalo ore esančio Hg koncentracija stebėta naudojant Hg analizatorių. Koncentracijos reikšmės pamatuotos tokiais laiko tarpais nuo reakcijos pradžios: 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 min.

2.3.1. Spektrofotmetrinis Hg kiekio nustatymas

Hg nustatytas šiuo metodu parentas ditizono ir Hg^{2+} bendro chelato (oranžinės spalvos) sudarymu. Nustatytas susidariusio Hg ir ditizono chelato absorbcijos maksimumas ties 488 nm bangos ilgiu. Tokiu būdu galima įvertinti tirpaluose esančią Hg koncentraciją panaudojant spektrofotometrą. Tam būtina paruošti žinomos koncentracijos standartinius tirpalus ir iš jų nustatytos absorbcijos reikšmių sudaryti kalibracinį grafiką [27].

Pagrindinis 100 mg/l Hg^{2+} koncentracijos tirpalas paruoštas ištirpinant atitinkamą kiekį $HgCl_2$ druskos distiliuotame vandenyje. 1, 2, 5, 10, 20 mg/l Hg^{2+} standartiniai tirpalai paruošti skiedžiant pagrindinį tirpalą.

Ditizonas paruoštas tirpinant 1,5-difeniltiokarbozono miltelius 1,4-dioksane. Ruošiant standartus atitinkami kiekiai pagrindinio Hg^{2+} vandeninio tirpalo kiekiai įpilami į 10 ml kolbutes kartu su 0,8 ml

paruošto ditizono tirpalu. Kad reakcija vyktu terpė buvo parūgštinta 0,1 ml 4,5 M sieros rūgštimi. Po minutės dar įpilta 5ml 1,4-dioksano ir praskiesta distiliuotu vandeniu iki kolbutės žymos.

Analizei mėginys turi būti skaidrus ir prarasti galimas oksidacines savybes, kad vėliau nesuardytų ditizono. Todėl po tyrimo prafiltruotuose mėginiuose likęs KMnO_4 buvo redukuojamas 2,3 M hidroksilamino hidroklorido tirpalu. Mėginys spektrofotometrijos analizei paruošiamas imant 2 ml tiriamojo mėginio ir sumaišant su 0,8 ml ditizono tirpalo 10 ml kolbutėje. Terpė parūgštinama 0,1 ml 4,5 M sieros rūgštimi ir po minutės įpilama 1,4-dioksano. Papildomai įmaišoma 1 ml 0,01 % kalio natrio tartrato tirpalo kaip maskuojančio agento ir praskiedžiama distiliuotu vandeniu iki 10 ml atžymos. Mėginių šviesos absorbcija matuojama spektrofotometru ties 488 nm bangos ilgiu. Jei reikia, tyrimo mėginiai skiedžiami, kad koncentracija patektų į kalibracines grafiko intervalą.

2.4. Fluorescencinių lempų oksidacinis nukenksminimas natrio hipochlorito ir natrio chlorido mišiniu

Tyrimui iš viso buvo surinkta 150 KFL vienetų. Lempų išmontavimas buvo vykdomas rankiniu būdu stacionarioje traukos spintoje, o darbo metu patalpose esanti Hg garų koncentracija dėl saugumo buvo stebima kiekvienos operacijos metu.

Atskirti stiklo ir liuminoforo miltelių komponentai sutrupinti žiauniniu trupintuvu (Fritsch) ir susmulkinti rutuliniu malūnu (Fritsch).

Visos Hg kiekybinės analizės paremtos EPA standartiniu metodu 7471B (“Test methods for evaluating solid waste-physical/chemical method”). Hg koncentracijos mėginių tirpaluose buvo analizuojamos šaltųjų garų atominės absorbcijos spektrometru (PerkinElmer-FIMS 400). Siekiant nustatyti Hg garų koncentracija panaudotas mobilus detektorius Jerome 431-XE.

NaOCl ir NaCl naudojami kaip cheminiai reagentai siekiant suoksiduoti Hg, esantį KFL susmulkinto stiklo mėginiuose. Tyrimui parinktos pH reikšmės: 4; 6; 7,5; 11, o reakcijų trukmės: 15, 30, 60 ir 300 minučių. Atlikus pradinius tyrimus buvo pastebėta, kad didinant pH reikšmes neturėjo įtakos Hg oksidavimui. Taipogi pastebėta, kad 2 h reakcijos trukmė buvo visais atvejais pakankama Hg oksidacijos pasiekti. Todėl 2h reakcijos trukmė ir 7,5 pH terpė buvo parinkta oksidacijos tyrimui.

Tyrimas suplanuotas pagal 2^3 pilno faktorialio planą su centrinio taško centrais. Tai ortogonalinis eksperimento planavimas tiriant ribines kintamųjų reikšmes [29]. Toks eksperimentas leidžia paprastai įvertinti kintamųjų įtaką reakcijai panaudojus ANOVA statistikos metodą. Plano faktoriai (kintamieji) yra mėginio masės ir reagento tūrio santykis, reagento koncentracija (NaOCl) ir temperatūra.

Oksidacinis eksperimentas buvo atliktas 250 ml polipropileno kolbose (reagento tūris 100mL), kurios įmerkto į vandens vonią bei nuolatos maišomos dvi valandas 200 aps./min režimu. Eksperimento metu tirpalų pH reikšmės buvo nuolatos stebimos skaitmeniniu pH metru (WTW multi,

340i). 7,5 pH terpės reguliavimui buvo naudojami NaOH arba HCl tirpalai (0,2M, 0,5M ir 1M koncentracijos). Pasibaigus 2 h reakcijos trukmei, tirpalai buvo filtruojami (20 µm grynos celiuliozės filtro popieriumi) ir vėliau atliekama kiekybinė Hg analizė siekiant nustatyti oksidacijos efektyvumą. Prieš AAS analizę, tirpalai po filtravimo praskiedžiami azoto rūgštimi santykiu 1:10 iki maždaug pH 2, kad apsaugoti nuo metalų išsėdimo, bei patalpinami šaldytuve prie 4° C temperatūros.

3 lentelė. Hg oksidacijos NaOCl tyrimo kintamieji ir lygiai

Kodas	Faktorius (kintamasis)	Lygis		
		-1	0	+1
A	Mėginio masės ir reagentų tūrio santykis, g/ml	1/5	1/2	1/1
B	Reagentų koncentracija, mol/l	0,01M NaOCl/ 0,001M NaCl	0,5M NaOCl/ 0,2M NaCl	1M NaOCl/ 0,1M NaCl
C	Temperatūra, ° C	25	50	90

4 lentelė. Faktorinio eksperimento išplanavimas.

Bandymo Nr.		Lygių kombinacija	Mėginio masės ir reagentų tūrio santykis, g/ml	Reagentų koncentracija, mol/l	Temperatūra, C°
1	(1)	-1-1-1	1/5	0,01M NaOCl/ 0,001M NaCl	25
2	A	+1-1-1	1/1	0,01M NaOCl/ 0,001M NaCl	25
3	B	-1+1-1	1/5	1M NaOCl/ 0,1M NaCl	25
4	AB	+1+1-1	1/1	1M NaOCl/ 0,1M NaCl	25
5	C	-1-1+1	1/5	0,01M NaOCl/ 0,001M NaCl	50
6	AC	+1-1+1	1/1	0,01M NaOCl/ 0,001M NaCl	50
7	BC	-1+1+1	1/5	1M NaOCl/ 0,1M NaCl	50
8	ABC	+1+1+1	1/1	1M NaOCl/ 0,1M NaCl	50
9	0	Centrinis taškas	1/2	0,5M NaOCl/ 0,2M NaCl	90

3. REZULTATAI

3.1. Panaudotų kompaktinių fluorescencinių lempų sudėtis

KFL frakcijų dalys pateiktos 5 lentelėje. Ištirtame KFL sraute stiklo frakcija sudarė didžiausią atliekų masės dalį – 67,1 %. Plastiko kiekis siekė 19,6 %. Trečia pagal dydį frakcija yra elektronikos įrenginiai. 49 % procentai panaudotų KFL neturėjo elektroninės dalies, 12 % buvo su elektroniniu balastu, likusi 39 % dalis turėjo tik starterį. Lempų stiklinei daliai pritvirtinti prie plastikinės naudojamas cementas ar klijai sudarė 1,8 %. 3,1% masės KFL atliekų rankinio ardymo metu buvo per smulki siekiant atskirti į frakcijas. Šią smulkiąją frakciją daugiausiai sudaro stiklo duženos ir sutrupėjęs cementas.

Liuminoforas sudarė 0,9 % bendro atliekų tūrio. RSFA spektrometru gauta elementinė liuminoforo sudėtis, kuri atvaizduota 6 lentelėje. Rezultatai taipogi palyginti su CFL charakteristikoms, remiantis tyrimo publikacija [3], kuriame metalų koncentracijos CFL stikle nustatytos išplovimais karališkuoju vandeniu ir CV-AAS analitiniu instrumentu.

Hg kiekis, panaudotame KFL stikle nustatytas išplovimo metodu, yra 0,63 g/kg. Tai šiek tiek žemesnis kiekis nei palygintame tyrime su CFL, kuriuose Hg koncentracija šių atliekų stikle siekė 0,7 g/kg. RŽE kiekis panašus tiek CFL, tiek KFL atliekose: atitinkamai 0,81 % ir 0,69 %. KFL išsiskiria tik didesnis europio Eu kiekis – 0,09 %. Iš kitų metalų galima pastebėti KFL esančius didesnius bario Ba, magnio Mg ir aliuminio Al kiekius, kas galimai ir įtakoja didesnius Eu kiekius, dėl bendrų $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ junginių.

5 lentelė. Kompaktinių fluorescencinių lempų frakcijos.

Frakcija	Kiekis, kg	Vid. kiekis vienoje lempeje, g	Dalis viso atliekų srauto, %
Stiklas	8,40	38,9	67,1
Plastikas	2,46	11,4	19,6
Metalas	0,35	1,6	2,7
Elektronika	0,61	2,8	4,8
Cementas ir klijai	0,22	1,0	1,8
Liuminoforas	0,11	0,5	0,9
Kita smulki frakcija	0,39	1,8	3,1
Suma	12,3	58,0	100,0

6 lentelė. Stiklo frakcijos su liuminoforu ir atskirto liuminoforo elementinės sudėtys.

Elementas	Kiekis KFL liuminofore, %	Kiekis KFL atliekų stikle, %	Kiekis CFL atliekų stikle, %
Y	20,91	0,54	0,68
Al	5,67	0,93	0,11
Ce	4,68	???	0,04
Eu	2,28	0,09	0,04
La	1,85	0,04	0,03
Tb	0,57	0,02	0,02
P	0,43	0,11	-
Ba	1,16	0,90	0,23
Nb	0,23	0,35	-
Mg	0,39	0,55	0,21
Ca	0,25	1,28	7,00
Sr	0,18	1,07	-
Si	0,10	24,17	-
W	0,12	-	0,07
Zr	0,05	-	-
Re	0,04	-	-
Cu	0,03	-	0,05
Er	0,01	-	-
Zn	0,01	-	0,12
Na	-	2,69	-
K	-	2,07	0,05
Hg	-	0,0063	0,07
RŽE	29,49	0,69	0,81

3.2. Fentono reagento efektyvumas

Analizuojant Fentono reagento efektyvumą buvo užpildytos dvi kolbos su 0,09 mol/l vandenilio peroksido koncentracijos Fentono reagentu, o divalentės geležies bei vandenilio peroksido santykis atitinkamai 1 prie 10. Trečioje kolboje palyginimui buvo įpilta 0,00136 mol/l koncentracijos kalio permanganato tirpalo. Visų tirpalų kiekis kolbose po 150 ml, o sudarytas pH 3.

Ekspertas vykdomas fiksuotą laiko tarpą ir stebima įeinančio oro srauto gyvsidabrio garų koncentracija. Iš kas 15 min. gautų koncentracijos duomenų išvedama vidutinė Hg garų oro sraute koncentracija prieš patenkant į kolbą su tiriamuoju tirpalu sistema. Bendras pratekėjęs Hg garų kiekis apskaičiuotas iš eksperimento trukmės, palaikyto oro srauto bei vidutinės įeinančiame oro sraute esančio Hg koncentracijos.

Po eksperimento mėginiai analizuojami titrimetriniu metodu. Gauti rezultatai ir apskaičiuotas efektyvumas nurodyti 7, 8 ir 9 lentelėse.

7 lentelė. Fentono reagento tirpalų eksperimento duomenys

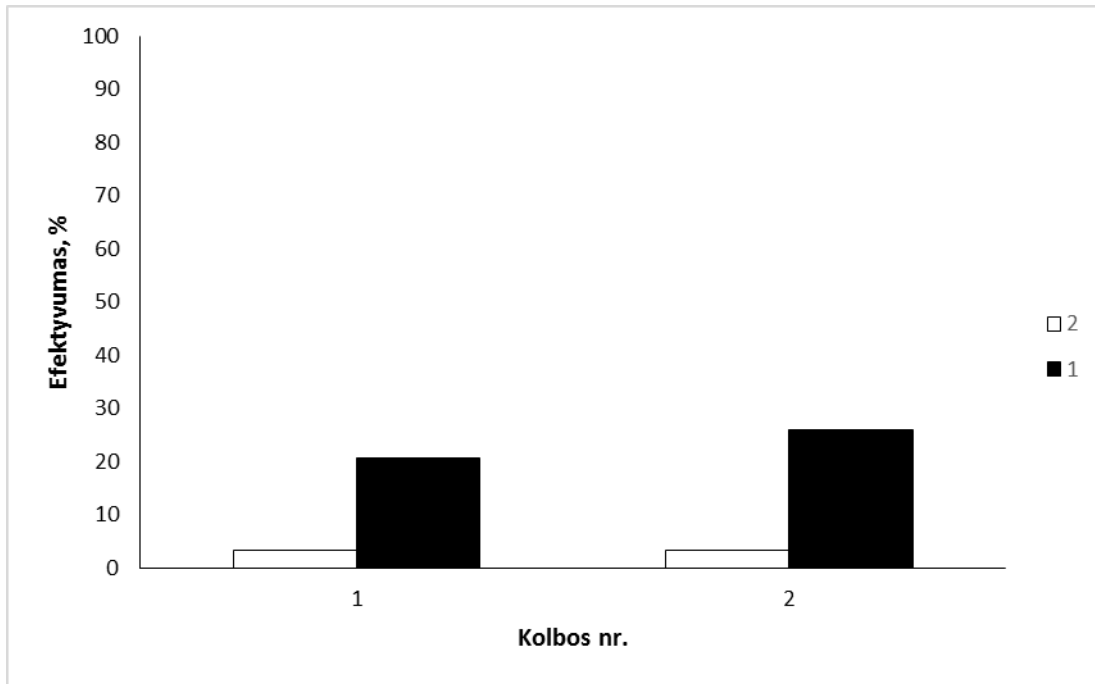
Eksp. Nr.	Eksp. trukmė, min	Oro srauto debitas, l/min	Gyvsidabrio koncentracija prieš oksidaciją, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Gysidabrio koncentracija 1 kolboje po eksperimento, $\mu\text{g}/\text{l}$	Gysidabrio koncentracija 2 kolboje po eksperimento, $\mu\text{g}/\text{l}$	Gysidabrio koncentracija 3 kolboje po eksperimento, $\mu\text{g}/\text{l}$
1	650	0,5	950	57	52	127
2	465	1,675	996	10	9	276

8 lentelė. Pirmo eksperimento tirpalų efektyvumas

Kolbos Nr.	Pro kolbą pratekėjęs Hg garų kiekis, μmol	Absorbuotas Hg garų kiekis, μmol	Efektyvumas
1	1,54	0,37	24,0
2	1,17	0,34	29,1
3	0,83	0,82	98,8

9 lentelė. Antro eksperimento tirpalų efektyvumas

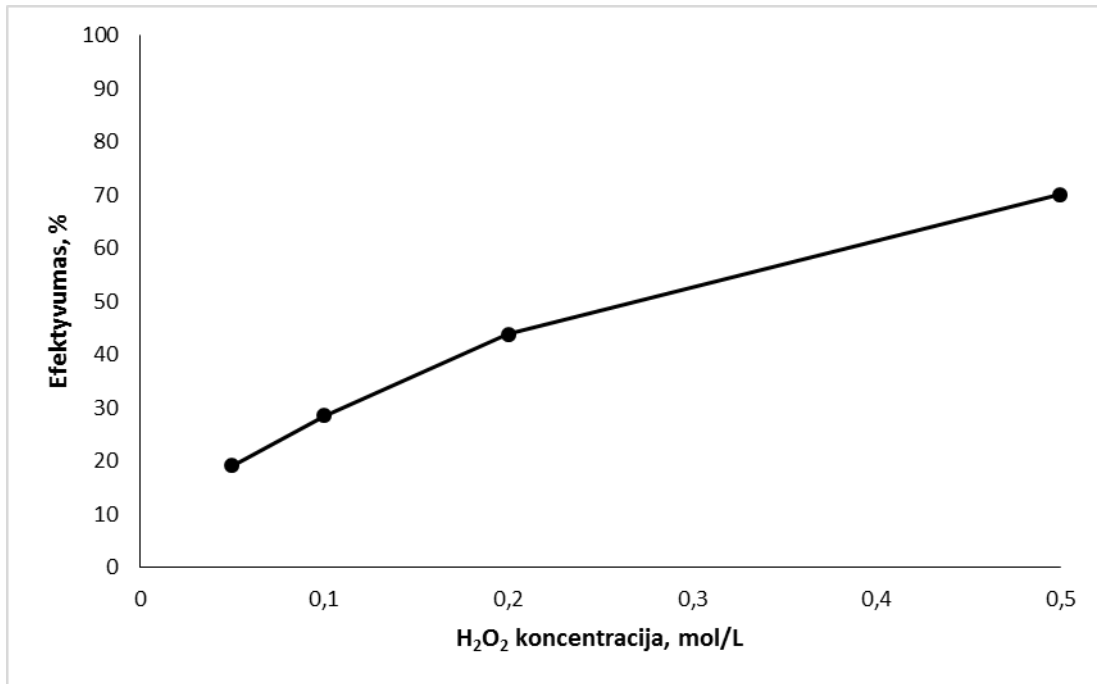
Kolbos Nr.	Pro kolbą pratekėjęs Hg garų kiekis, μmol	Absorbuotas Hg garų kiekis, μmol	Efektyvumas, %
1	3,88	0,13	3,4
2	3,75	0,12	3,2
3	3,63	3,54	97,5



8 pav. Fentono reagento ir KMnO₄ efektyvumai prie skirtingo oro srauto debito. 1 – eksperimentas prie 0,5 L/min debito, 2 – eksperimentas prie 1,675 L/min debito. Kolbos: 1 ir 2 – Fentono reagentas

Iš eksperimento gautų duomenų matome, kad Fentono reagentas nėra efektyvus, o jo efektyvumą ypatingai įtakoja pro šį tirpalą praeinančio oro srauto su gysidabrio garais greitis. Prie 0,5 l/min debito Fentono reagento efektyvumas yra mažesnis nei 30 %, o padidinus srauto debitą iki 1,675 l/min efektyvumas tėja tik tarp 3 ir 4 %. Palyginimui naudotas kalio permanganato tirpalo efektyvumas kito minimaliai keičiant oro debitą ir siekia virš 97 %.

Pagal įeinančio ir išeinančio Hg koncentracijos pokyčio skirtumą atlikta oksidacijos efektyvumo priklausomybė nuo H₂O₂ koncentracijos. Šiuo būdu efektyvumas buvo gautas iki 70,1 % prie 0,5 mol/l koncentracijos. Rezultatai pavaizduoti 9 paveiksle.



9 pav. H₂O₂ koncentracijos įtaka Hg oksidacijos efektyvumui

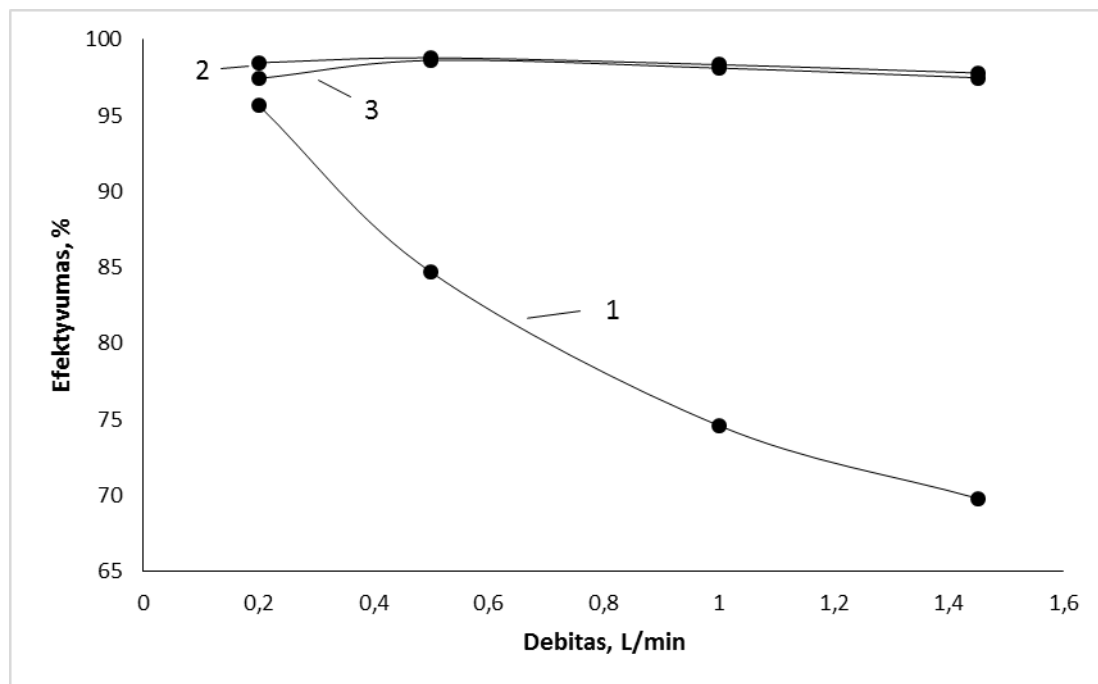
3.3. Kalio permanganato efektyvumas

Tyrimo metu buvo ieškoma optimali kalio permanganato koncentracija gyvsidabrio oksidavimui. Eksperimentui buvo paruošti trijų skirtingų koncentracijų kalio permanganato tirpalai: 0,0001, 0,0005 ir 0,001 mol/l. Šių tirpalų efektyvumas nustatytas prie skirtingų oro srautų. Oksidatoriaus tūris – 150 ml, temperatūra 19 °C, tirpalų pH – 2.

10 lentelė. Hg garų oksidacijos kalio permanganatu efektyvumas

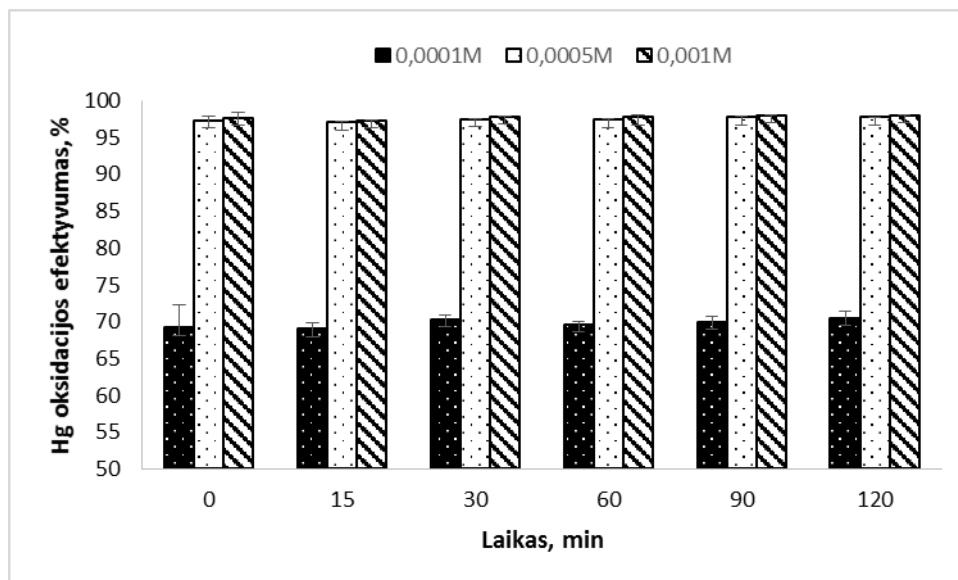
Kalio permanganato koncentracija, mol/l	Efektyvumas esant 0,2 l/min oro srauto debitui, %	Efektyvumas esant 0,5 l/min oro srauto debitui, %	Efektyvumas esant 1 l/min oro srauto debitui, %	Efektyvumas esant 1,45 l/min oro srauto debitui, %
0,0001	95,7 ±3,81	84,7 ±3,81	74,6 ±3,34	69,8 ±1,57
0,0005	97,4 ±0,12	98,6 ±0,12	98,1 ±0,19	97,5 ±0,33
0,001	98,5 ±0,09	98,8 ±0,09	98,4 ±0,22	97,8 ±0,42

Iš gautų rezultatų matome, kad 0,001 ir 0,0005 mol/l kalio permanganato koncentracijų įtaka Hg oksidacijos efektyvumui didėjančio srauto debito sąlygomis kinta nežymiai, o štai didinant Hg garų srauto debitą 0,0001 mol/l koncentracijos kalio permanganato tirpalo efektyvumas ženkliai mažėja.



10 pav. KMnO_4 efektyvumo priklausomybė nuo oro debito. 1 – 0,0001M, 2 – 0,0005M, 3 – 0,001M.

Efektyvumo kitimas laiko bėgyje nustatytas vykdant eksperimentą 2h prie 0,2 l/min srauto. 0,001 M ir 0,0005 M koncentracijos kalio permanganato tirpalai nuo reakcijos pradžios išsiskyrė aukštu, ne mažesniu nei 97 %, efektyvumu o 0,0001M buvo ženkliai žemesnis.



11 pav. KMnO_4 Efektyvumo kitimas laike.

Eksperimentas su kalio permanganato tirpalu parodė aukštą šio tirpalo gebėjimą oksiduoti Hg garus net ir didelio srauto greičio sąlygomis. Užtikrinti stabilų Hg efektyvumą pakanka 0,0005 mol/l kalio permanganato koncentracijos. Koncentracijos didinimas didelės reikšmės neturi, nes jau prie 0,0005 mol/l koncentracijos pasiekiamas virš 97% efektyvumas. Tačiau 0,0005 mol/l koncentracijos

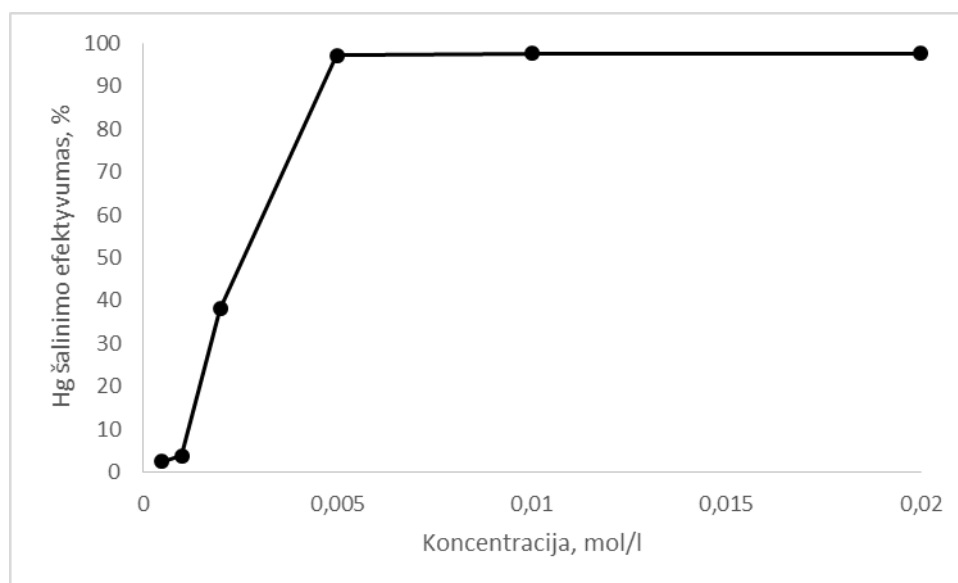
tirpalo efektyvumo maksimumas pasiekiamas per 30 min. nuo reakcijos pradžios, o 0,001 mol/l iškart reakcijai prasidėjus.

3.4. Hg nukenksminimo iš panaudotų KFL efektyvumas naudojant kalio permanganatą

KMnO₄ tirpalo koncentracijos įtakos rezultatai pateikti 11 lentelėje. Tyrimas atliktas kambario temperatūroje (20° C). Tirpalo pH reikšmė lygi 2, o panaudotų KFL stiklo masės ir reagento tūrio santykis 1:1.

11 lentelė. KMnO₄ koncentracijos įtaka Hg išsiplovimui

C_{KMnO_4} , mol/l	C_{Hg} , mg/ml	Efektyvumas, %
0,02	61,50	97,62
0,01	61,20	97,62
0,005	61,20	97,14
0,002	24,00	38,10
0,001	0,24	3,81
0,0005	0,16	2,54

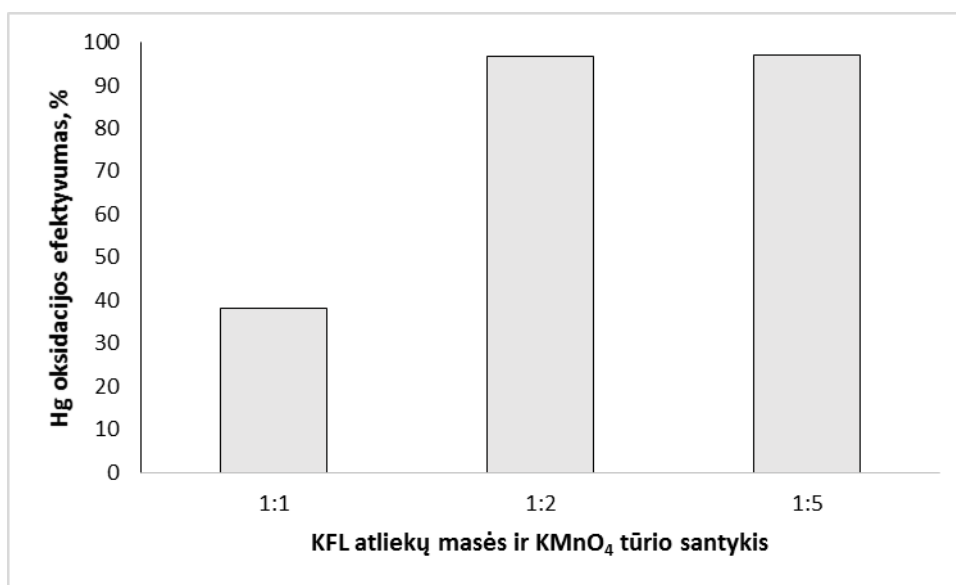


12 pav. KMnO₄ koncentracijos įtaka Hg išsiplovimui.

Masės ir reagento tūrio santykio įtakos tyrimui parinkta 2,0 mmol/l koncentracija su tikslu apžvelgti ar Hg oksidacijos padidės keičiantis šiam santykiui. Iš gautų duomenų, pateiktų lentelėje, matyti, kad, sumažinus KFL atliekų kiekį, efektyvumas pakilo iki 96 % ir daugiau.

12 lentelė. Atliekų masės ir KMnO_4 tūrio santykio įtaka Hg išsiplovimui

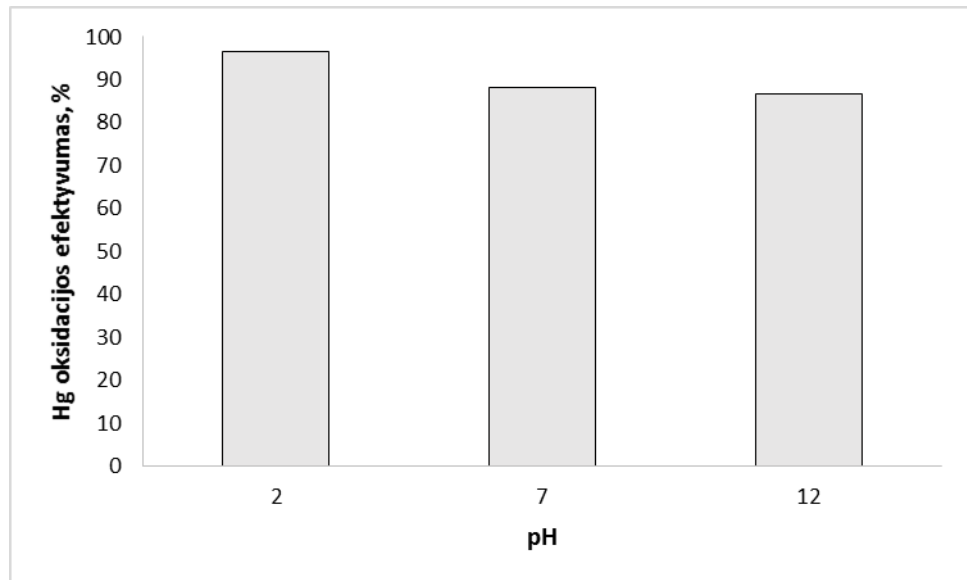
Masės ir reagento tūrio santykis	C_{Hg} , mg/ml	Efektyvumas, %
1/1	24,00	38,10
1/2	60,9	96,67
1/5	61,2	97,62

**13 pav. Atliekų masės ir KMnO_4 tūrio santykio įtaka Hg išsiplovimui**

Terpės įtaka tirta parinkus 2,0 mmol/l KMnO_4 koncentraciją ir masės ir tūrio santykį 1/2. Tiek prie 7, tiek prie 12 pH Hg oksidacijos efektyvumas nukrito atitinkamai iki 86,67 % ir 88,10 %. Gauti rezultatai pateikti 13 lentelėje.

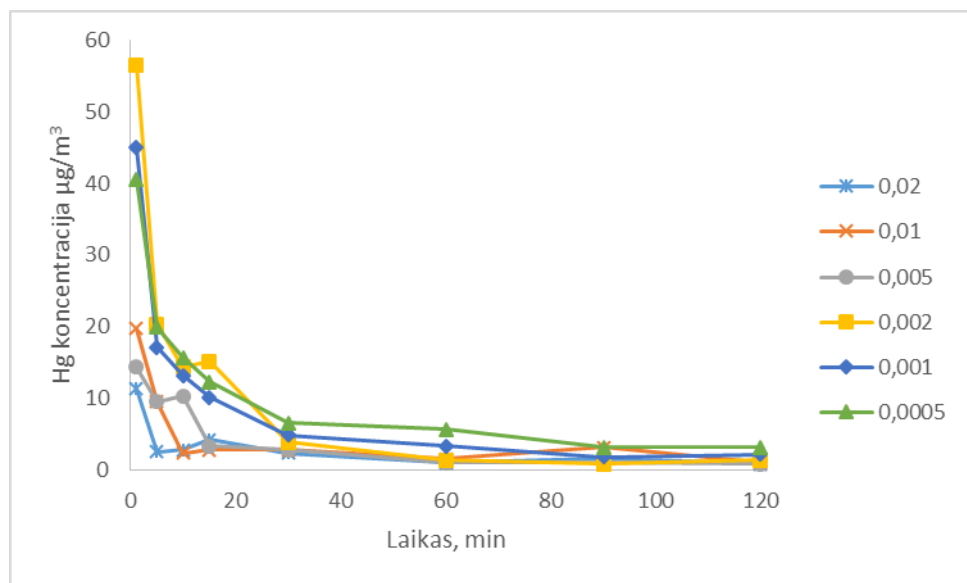
13 lentelė. KMnO_4 tirpalo pH įtaka Hg išsiplovimui

pH	C_{Hg} , mg/ml	Efektyvumas, %
2	60,9	96,67
7	54,60	86,67
12	55,50	88,10



14 pav. KMnO_4 tirpalo pH įtaka Hg išplovimui

15 paveiksle atvaizduoti rezultatai gauti stebint Hg koncentraciją virš tirpalų eksperimento metu. Virš 0,5, 1,0 ir 2,0 mmol/l koncentracijos tirpalų pirmąją minutę nuo reakcijos pradžios Hg koncentracija siekė nuo 40 iki 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Praėjus 30 min nuo reakcijos pradžios Hg koncentracijos virš tirpalų nusistovėjo ir neviršijo 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



15 pav. Hg koncentracijos virš KMnO_4 kitimas laike

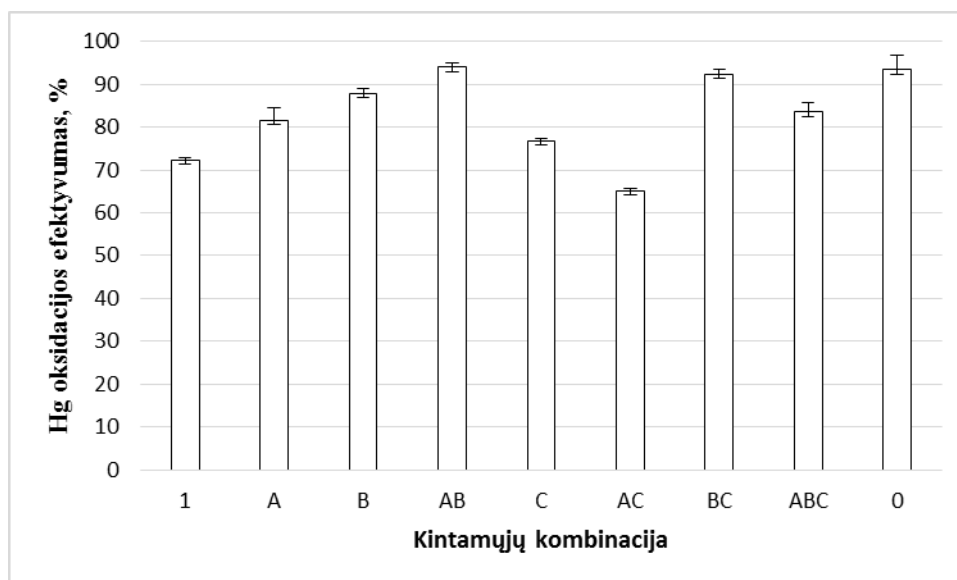
3.5. Hg nukenksminimo iš panaudotų KFL efektyvumas naudojant natrio hipochlorito ir natrio chlorido mišinį

Oksidacinis Hg išplovimo eksperimentas buvo atliktas siekiant nustatyti efektyvias išplovimo sąlygas Hg ekstrakcijai iš pulverizuotų FL mėginių. Lentelėje pateikti Hg oksidacijos efektyvumai

naudojant NaOCl reagentą. Silpniausia 65 % oksidacinį efektyvumą eksperimento metu turėjo sąlygos, kuriose mėginio masės ir tirpiklio tūrio santykis buvo maksimalus (1:1) su minimalia oksidatoriaus koncentracija (0,01M NaOCl/0,001M NaCl) esant 90° C temperatūrai. Didžiausias 95 % efektyvumas pasiektas esant: 50 C temperatūrai, mėginio masės ir tirpiklio tūrio santykis 1/2 ir reagentų 0.5M NaOCl/0.2 M NaCl koncentracijai. Kitoms eksperimento sąlygomis Hg oksidacinis efektyvumas siekė nuo 73 % iki 94 %.

14 lentelė. Hg oksidacijos natrio hipochloritu rezultatai

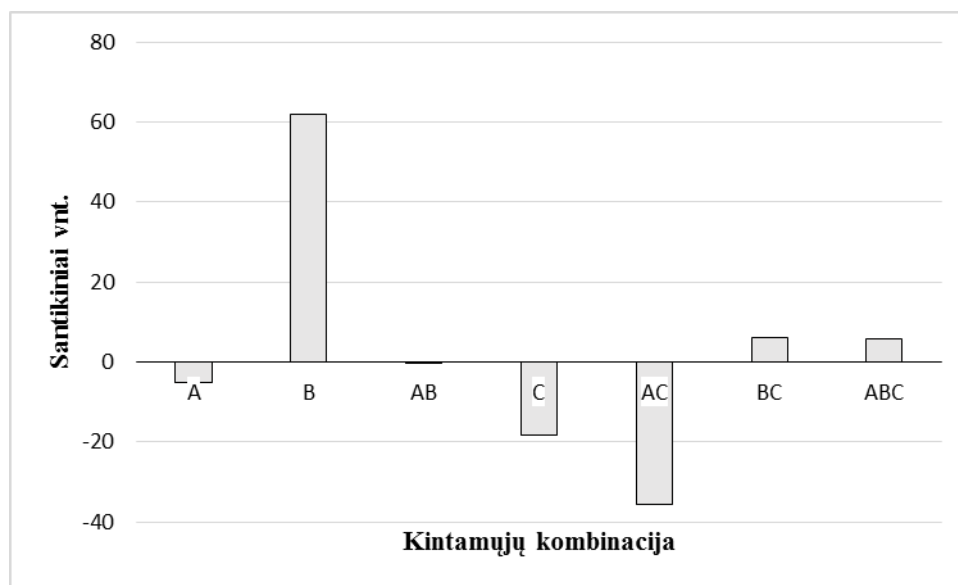
Kintamųjų kombinacija	Hg koncentracija natrio hipochlorite po eksperimento, mg/l	Standartinis nuokrypis (1 SD)	Nukenksminimo Efektyvumas, %
1	9,699	±0,501	72,38
A	54,640	±2,911	81,55
B	11,767	±1,286	87,82
AB	62,975	±1,030	93,99
C	10,278	±0,760	76,70
AC	43,614	±0,611	65,10
BC	12,365	±1,122	92,28
ABC	55,939	±2,251	83,49
0	23,349	±3,347	93,40



16 pav. Hg nukenksminimo natrio hipochloritu efektyvumo diagrama

Pagrindinio kintamojo ir kintamųjų sąveikos įtakos reakcijai nustatyti pritaikyta daugiafaktorinė ANOVA analizė. Kintamojo A (masės ir tūrio santykis) ir sąveikų AB (santykio ir koncentracijos), BC

(koncentracijos ir temperatūros) ir ABC (visų kintamųjų) neturėjo statistinio reikšmingumo remiantis 95 % pasikliautinumo intervalu. Reakcijos kintamojo efekto įtakos santykiniam stiprumui nustatyti panaudotas Jeitso algoritmas, o apskaičiuotos reikšmės pateiktos paveiksle. Didžiausią teigiamą įtaką turėjo kintamasis B (reagentų koncentracija). Neigiama reakcijos efektyvumui įtaką turi didesnės kintamųjų C (temperatūra) ir AC (santykio ir temperatūros sąveika) reikšmės. Kitaip tariant didinama reagentų koncentracija turės didžiausią įtaką siekiant aukštesnio Hg oksidacijos efektyvumo, o didinama temperatūra atvirkščiai turės didžiausią įtaką oksidacijos sumažėjimui.



17 pav. Pagrindinių ir sąveikaujančių kintamųjų įtaka Hg oksidacijos efektyvumui

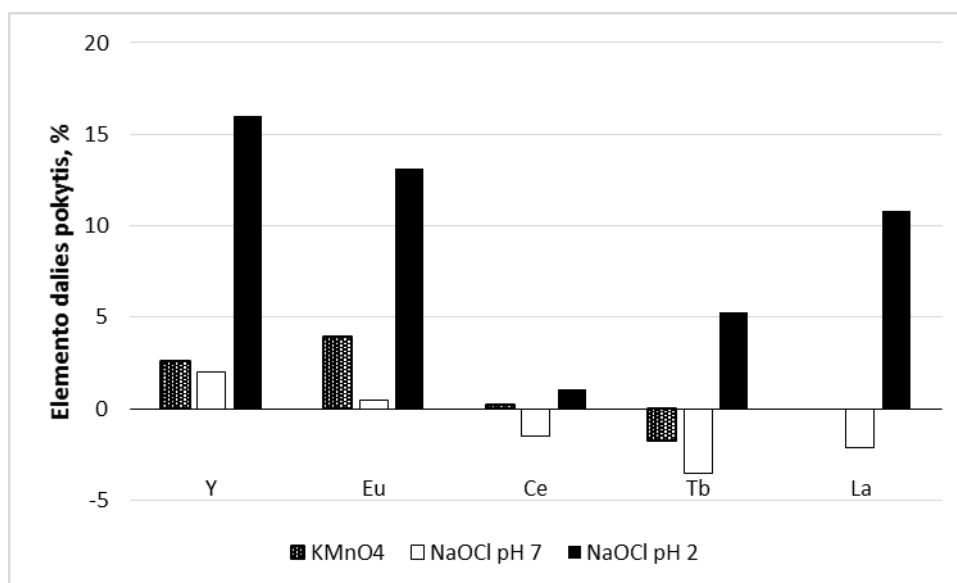
3.6. Retųjų žemės elementų išplovimas

Darbe buvo apžvelgtas ir RŽE išplovimas nagrinėjamais reagentais. Reagentų parametrai parinkti remiantis KFL esančio Hg oksidacijos tyrime gautais rezultatais. Taipogi papildomas bandymas atliktas pakeitus NaOCl pH reikšmę, kadangi neutralioje terpėje RŽE išplovimas neturi teorinio pagrįstumo.

Tyrimas atliktas maišant iš panaudotų KFL išgautą liuminoforą su tiriamaisiais oksidatoriais santykiu 1/2. Eksperimentas vykdomas kambario temperatūroje mėginius pamaišant rankiniu būdu kas 5 min. Bendra eksperimento trukmė – 2h. Po eksperimento mėginys profiltruojamas pro filtro popierių ir džiovinamas traukos spintoje mažiausiai 72 h. Galiausiai atliekama RSFA elementinė analizė. Rezultatai pateikti 15 lentelėje ir 18 paveiksle.

15 lentelė. Retųjų žemės elementų iššplovimo rezultatai

Elementas	Masės dalis liuminofore, %	Masė dalis liuminofore po išplovimo su KMnO_4 , %	Masė dalis liuminofore po išplovimo su NaOCl (pH 7), %	Masė dalis liuminofore po išplovimo su NaOCl (pH 2), %
Itris Y	20,91	20,36	20,49	17,56
Europis Eu	2,28	2,19	2,27	1,98
Ceris Ce	4,68	4,67	4,75	4,63
Terbis Tb	0,57	0,58	0,59	0,54
Lantanas La	1,85	1,85	1,89	1,65

**18 pav. Retųjų žemės elementų kiekio pokyčiai po iššplovimo cheminiais reagentais**

Kalio permanganatas ir natrio hipochloritas prie sąlygų užtikrinančių aukštą, virš 97 %, efektyvumą nepasizymėjo aukštu RŽE išplovimu. Sumažinus hipochlorito pH reikšmę iki 2 po iššplovimo Y dalis liuminfore sumažėjo 16,02 %, o Europio 13,16 %.

IŠVADOS

Išnagrinėtame KFL atliekų sraute didžiausias frakcijas sudarė stiklas – 67,1 % ir plastikas - 19,6%. Elektroniniai komponentai (balastai ir starteriai) ir metalai (cokolis, laidai) atitinkamai sudarė 4,8 % ir 2,7 %. Hg koncentracija siekė 0,0063 % arba 0,063 g/kg bendros masės. Retųjų žemės elementų kiekiai sudarė 0,69 % bendros panaudotų KFL masės tarp kurių dominavo tokie elementai kaip Y, Ce, Eu, Tb ir La.

Tiesioginio Hg garų oksidacijos tyrimo metu gauti rezultatai rodo, kad 0,5 mmol/l kalio permanganatas 97,5 % efektyvumu nukenksmina iki 970 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentracijos Hg garus, tiekiamus pro 150 ml šio oksidatoriaus tirpalo 1,5 l/min dujų debito ir kambario temperatūros sąlygomis. Fentono reagento oksidacinis efektyvumas tyrimo metu daugiausiai siekė 70,1 %, esant 0,05 mol/l H_2O_2 koncentracijai tirpale, 0,5 l/min dujų debitui ir maksimaliai 970 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg garų koncentracijai dujose.

Hg oksidacijos panaudotose KFL tyrimams parinkti reagentai - KMnO_4 ir NaOCl . Pagal ištirtus įtakojančius veiksnius nustatytos optimalios Hg nukenksminimo panaudotose KFL sąlygos. KMnO_4 efektyvumas siekė 96,67 % esant 2 mmol/l reagento koncentracijai, pH=2, masės ir tūrio santykiui 1/2. NaOCl efektyvumas siekė 94 %, esant 50° C temperatūrai, masės ir tūrio santykiui 1/2 ir 0.5M NaOCl bei 0.2 M NaCl koncentracijoms.

Retųjų žemės elementų išplovimui iš KFL buvo parinkti KMnO_4 ir NaOCl tirpalai su optimaliais Hg oksidacijai nustatytais parametrais. Gauti rezultatai abiejų tirpalų atvejais neparodė aukštų iššiplovimo reikšmių: itris Y išplaunamas iki 2,6 % ir europis Eu iki 4 %. Pakeitus NaOCl tirpalo pH reikšmę iššiplovimo tyrime gauti rezultatai kiek aukštesni: Y -16,02 %, Eu - 13,16 %, lantanas La - 10,81 %.

LITERATŪRA

1. Opinion on Mercury in Certain Energy-saving Light Bulbs. (2010). *Scientific Committee on Health and Environmental Risks*. Peržiūrėta 2014-06-18. Prieiga internete: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_124.pdf
2. Rey-Raap N., Gallardo A. (2012). Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry. *Waste Management Volume 32*
3. Changa T.C., Youb S.J., Yuc B.S., Chena C.M., Chiu Y.C. (2008). Treating high-mercury-containing lamps using full-scale thermal desorption technology. *Journal of Hazardous Materials Volume 162, Issues 2–3*
4. Tunsu C., Ekberg C., Retegan T. (2014). Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy Volumes 144–145*
5. Simpson R.S. (2003). *Lighting Control: Technology and Applications*
6. Khan N., Abas N. (2010). Comparative study of energy saving light sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 15, Issue 1*
7. Aman M.M., Jasmona G.B., Mokhlisa H., Bakar A.H.A. (2012). Analysis of the performance of domestic lighting lamps. *Energy Policy Volume 52*
8. Rey-Raap N., Gallardo A. (2012). Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry. *Waste Management Volume 32*
9. Nancea P., Patterson J., Willis A., Forondab N., Dourson M. (2011). Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology Volume 62, Issue 3*
10. Sarigiannisa D.A., Karakitsiosa S.P., Antonakopoulou M.P., Gottib A. (2012). Exposure analysis of accidental release of mercury from compact fluorescent lamps (CFLs). *Science of The Total Environment Volumes 435–436*
11. Elijošiūtė E., Balciukevičiūtė J., Denafas G. (2012). Life cycle assessment of compact fluorescent and incandescent lamps: comparative analysis. *Environmental Research, Engineering and Management, 2012. No. 3(61), P. 65-72*

12. Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society. (2008). *European Commission Directorate-General Environment*.
13. Rodríguez O., Padilla I., Tayibi H., López-Delgado A. (2012). Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: A review of the treatment technologies for the safe storage. *Journal of Environmental Management Volume 101*
14. Urniežaitė I. (2010). *Sunkiųjų metalų išsiplovimas iš liuminescencinių lempų apdorojimo atliekų*. Daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas
15. Denafas G. (2002). Netinkamų naudojimui gyvsidabrio lempų nukenksminimas. *Poveikio aplinkai vertinimo ataskaita*.
16. Apisitpuvakula W., Piumsomboonb P., Wattsa D.J., Koetsinchaid W. (2007). LCA of spent fluorescent lamps in Thailand at various rates of recycling. *Journal of Cleaner Production Volume 16, Issue 10*
17. Lee K.J., Lee T.G. (2012). A review of international trends in mercury management and available options for permanent or long-term mercury storage. *Journal of Hazardous Materials 241–242*
18. Ping F., Chao C., Zi-jun T. (2012). Experimental study on the oxidative absorption of Hg^0 by KMnO_4 solution. *Chemical Engineering Journal Volumes 198–199*
19. Coskun S., Cirlengic M., Ozgur C., Guncan A., Civelekoglu G. (2013). The mercury recovery from the spent fluorescent lamps using chemical leaching and heterogeneous photocatalytic reduction. *Sardinia 2013, 14th International Waste Management and Landfill Symposium*
20. Zhan F., Li C., Zeng G., Tao S., Xiao Y., Zhang X., Zhao L., Zhang J., Ma J. (2013). Experimental study on oxidation of elemental mercury by UV/Fenton system. *Chemical Engineering Journal Volume 232*
21. Xua X., Yea Q., Tanga T., Wanga D. (2008). Hg^0 oxidative absorption by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution catalyzed by Ag^+ and Cu^{2+} . *Journal of Hazardous Materials Volume 158, Issues 2–3*.
22. Wang Z., Zhou J., Zhu Y., Wen Z., Liu J., Cen K. (2007). Simultaneous removal of NO_x , SO_2 and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. *Fuel Processing Technology. Volume 88, Issue 8, Pages 817–823*
23. Leopold K., Foulkes M., Worsfold P. (2010) Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters – A review. *Analytica Chimica Acta 663, p. 127-138*.
24. Pandey S., Ki-Hyun Kim, Brown R. Measurement techniques for mercury species in ambient air. *Trends in Analytical Chemistry, Vol. 30, No. 6, 2011*.

25. Vedrına-Dragojević I., Dragojević D., Čadež S. (1997) Spectrofluorimetric method for the determination of total mercury content in sediment and soil. *Analytica Chimica Acta* 355, p. 151-156.
26. Determination of Mercury in Liquids. (2009). *Analytical 7 3rd Edition. EURO CHLOR.*
27. Jamaluddin M., Ahmed Shah Alam Md. (2003) A rapid spectrophotometric method for the determination of mercury in environmental, biological, soil and plant samples using diphenylthiocarbazone. *Spectroscopy Volume 17, Issue 1, Pages 45-52*
28. Keeler G.J., Landis M.S. (1994). Standard Operating Procedure for Analysis of Mercury in Precipitation. *University of Michigan*
29. Montgomery D. (1991). Design and Analysis of Experiments. *SAS Institute Inc., Cary, North Carolina, USA*