

Изучение возможности снижения ртутных загрязнений почвенного слоя промзоны химического предприятия

© 2020. С. Л. Фукс¹, к. т. н., с. н. с., доцент,
В. Ю. Филатов², к. х. н., зам. директора по экологии,
С. В. Хитрин¹, д. х. н., профессор, С. В. Девятерикова¹, к. т. н., доцент,
¹Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
²ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»,
613040, Россия, г. Кирово-Чепецк, Пожарный переулок, д. 7,
e-mail: tzb_fuks@vuatsu.ru, ikhitrina@mail.ru

Присутствие ртути отрицательно влияет на экологическую обстановку в регионе. Антропогенное поступление ртути в геосферу в 1,5 раза выше природного. Снижение эмиссии ртути в воду, атмосферный воздух, твёрдые производственные отходы и в продукты, получаемые методом электролиза с применением ртутного катода, является актуальной задачей.

Электролит для этого производства получают в специальном солевом растворе из природной соли, содержащей хлорид натрия и примеси солей других металлов, которые при очистке образуют шламы. Хлоранолит, возвращаемый для донасыщения хлоридом натрия, содержит соли ртути. При эксплуатации солевого раствора химического производства оказалось, что труднорастворимые соли переходят в шлам в количестве 0,5%. Кроме того, при очистке ртутьсодержащих сточных вод (СВ) образуется также шлам с содержанием сульфида ртути более 2,5%.

На территории исследуемого предприятия осуществлена инвентаризация источников эмиссии ртути и определено содержание ртути в ливневых и производственных СВ. Изучены причины попадания ртути в виде растворимых форм в СВ, почву и грунт, на основании чего выявлены максимальные концентрации фактического сброса растворимых форм ртути с ливневыми и производственными СВ. Также определены зависимости содержания растворимых форм ртути в ливневых и очищенных СВ от времени наблюдений (2011–2016 гг.).

Определён общий объём грунта производственной площадки, конструкций и сооружений, составляющий до 300 тыс. м³, в котором содержание ртути в наиболее загрязнённых точках достигает 1,5–3,0 г/кг. Установлены показатели эмиссии и оценено накопление ртути, которое составляет порядка 1200 т. Проведён анализ условий демеркуризации грунтов, созданы схемы их очистки от ртутных загрязнений и снижения попадания ртути в почву и грунт.

Ключевые слова: ртутный электролиз, хлорид натрия, загрязнение, сточные и ливневые воды, почва, иммобилизация.

Study of the possibility of reducing mercury contamination of the soil layer at the industrial zone of the chemical enterprise

© 2020. S. L. Fuks¹ ORCID: 0000-0002-9238-2944, V. Y. Filatov² ORCID: 0000-0001-8501-0223,
S. V. Khitrin¹ ORCID: 0000-0001-6374-6018, S. V. Devyaterikova¹ ORCID: 0000-0003-1863-1209^{*}
¹Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²LLC HaloPolymer Kirovo-Chepetsk,
7, Pozharnyy Pereulok, Kirovo-Chepetsk, Russia, 613040,
e-mail: tzb_fuks@vuatsu.ru, ikhitrina@mail.ru

The anthropogenic input of mercury into the geosphere is 1.5 times higher than the natural one. Reduction of mercury emissions into water, air, solid industrial waste and products obtained by electrolysis with the use of mercury cathode is an urgent task. On the territory of chemical enterprises, where one of the main manufacturing processes is the production of chlorine gas and sodium hydroxide by electrolysis with a mercury cathode from a saturated solution of sodium chloride, mercury contamination is observed. Pollution occurs due to mercury emissions into the atmosphere, followed by precipitation in the surrounding areas of the enterprise, waste disposal containing mercury salts and metallic mercury, and discharge of mercury-containing wastewater.

Chloranolate returned from the mercury shop for additional saturation with sodium chloride contains mercury salts. During the operation of a salt dissolver in chemical production, it turned out that sparingly soluble salts pass into the sludge in an amount of 0.5%. In addition, during the purification of mercury-containing waste water a slurry with

the content of the mercury sulfide of more than 2.5% also is formed. On the territory of the enterprise, an inventory of mercury emission sources was carried out and mercury content in storm and industrial wastewater was determined. The causes of mercury ingress in the form of soluble forms into waste water, soil and soil were studied, on the basis of which the trend of changes in maximum concentrations and actual discharge of soluble forms of mercury with stormwater and industrial waste water was revealed. The total volume of soil at production sites, structures and buildings with mercury content up to 1.5–3.0 g/kg in the mostly contaminated points is determined as 300 thousand m³.

Keywords: mercury electrolysis, sodium chloride, pollution, sewage and storm water, soil, immobilization.

Ежегодное поступление ртути от антропогенных источников, находящихся вблизи промышленных объектов, в 1,5 раза выше природных значений. Высокая летучесть и большая продолжительность жизни её реакционно активных паров в атмосфере (до двух лет) обеспечивает возможность переноса аэрозоля на большие расстояния. Высокая реакционная способность паров ртути приводит к взаимодействию с органическими радикалами и атомами хлора, появляющимися в атмосфере от химических предприятий и микробиологической деятельности [1–3]. В тропосфере ртуть, агрегируясь с частицами других веществ, образует аэрозоль ртути, который выпадает на подстилающую поверхность [4–8]. Несмотря на высокую опасность, ртуть используют в больших объёмах для получения высококачественных продуктов [9].

Одним из крупнотоннажных предприятий, где используется ртуть, является производство хлора и щёлочи путём электролиза с жидким ртутным катодом. Образующиеся ртутьсодержащие отходы требуют переработки с целью извлечения содержащихся в отходах остаточных количеств ртути. К ним относятся отходы процессов солерастворения, очистки рассола и ртутьсодержащих сточных вод (СВ) с использованием гидросульфида натрия. В отходах, наряду с солями кальция, натрия, гидроксидами магния, железа, а также с нерастворимым остатком, являющимся производственным загрязнением соли (песок, глина), поступающей в солерастворитель, присутствуют значительные количества растворённых форм и нерастворимых сульфидов ртути.

Хлоранолит содержит существенное количество солей ртути. Его направляют для донасыщения в солерастворитель. В результате происходит загрязнение ртутью шламов солерастворения и рассолоподготовки. Для извлечения ртути из шламов солерастворения используют тиосульфат натрия. Содержание сульфида ртути в этих шламах и шламах реагентной очистки СВ ртутного производства хлора и гидроксида натрия достигает 0,5 и 2,6% соответственно. Общее количество шламов составляет тысячи тонн в год. Присутствие

в хлоранолите гипохлорит-иона приводит к образованию солей ртути и её атомарной формы. Летучесть ртути, интенсивность потока амальгамы натрия при высоких температурах электролиза (более 85 °С) и её последующий контакт с насадкой разлагателя при температуре разложения более 100 °С способствует увеличению количества паров ртути, которые уходят с потоками водорода и гидроксида натрия. Отходы, содержащие ртуть, направляются на термическое извлечение ртути до 0,01%. Также эти отходы могут передаваться в солерастворитель для извлечения ртути путём перевода в растворимую форму под воздействием хлора с последующим возвратом в производство на стадию электролиза.

Сточные воды и грунт, содержащие ртуть, направляются на двухстадийную очистку, включающую химическое осаждение ртути в виде сульфидов и тонкую очистку на ионообменных смолах. Применение такой усовершенствованной технологии снижает содержание ртути в отходах до 0,001%. Содержание ртути в товарном гидроксиде натрия предприятия минимизировано и не превышает 0,07%. Исходя из этого, основная эмиссия ртути приходится на выброс в атмосферный воздух, поступление в водные объекты со СВ и потери с твёрдыми отходами.

Источники выбросов ртути значительно различаются между собой по потенциальным и реальным объёмам, по степени методической сложности количественной оценки выбросов, по уровню затрат на их переработку. В программе UNEP зафиксировано, что среди всех источников выбросов ртутное производство хлора и щёлочи составляет постоянно присутствующую долю [10].

Накопленный экологический ущерб, связанный с ртутным загрязнением, формируется в течение десятилетий и распространяется как по площади, так и по глубине, затрагивая в ряде случаев водоносные горизонты. При этом происходит частичный переход ртути в растворимые формы и рассеивание в атмосфере. Отсюда следует, что актуальным является контроль распространения ртути в окружающей среде (ОС), при приоритетной

реабилитации загрязнённых территорий промышленных предприятий.

В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании путей миграции ртути в окружающей среде, минимизации проникновения её в поверхностные и подземные водотоки путём локализации загрязнений, организации сбора и передачи на очистку от ртути дренажных и грунтовых вод и грунтов, разработке методов оптимальной утилизации ртути.

Объекты и методы исследований

Отбор проб и экспериментальные исследования проводили на производственной площадке химического предприятия с привлечением кафедры промышленной и прикладной экологии Вятского государственного университета. Для определения ртути использовали ртутный анализатор РА-915. Применяемая методика позволяет определять содержание ртути в природной поверхностной воде и СВ в диапазоне 0,00001–2,0 мг/дм³, что соответствует нормативу качества воды водных объектов рыбохозяйственного назначения. При отборе и анализе проб воды на содержание растворённой ртути применяли комплекты для фильтрации DURANGroup/25 710 5451 (Германия) и мембранные фильтры SUPELCO/Nylon 66 Membranes (США). Элементную (металлическую) ртуть определяли весовым методом.

Ввиду того, что ртуть и грунт имеют различную удельную массу (грунт около 1,3 г/см³, ртуть – 13,6 г/см³), их разделяли промывкой водой (метод «soil washing»), в том числе с добавлением поверхностно-активных веществ.

Результаты и обсуждение

Текущие уровни эмиссии ртути в ОС определены по фактическим данным российских

производств хлора и каустика. Максимальная суммарная эмиссия ртути составила 22,7 г/т гидроксида натрия, что значительно ниже верхней границы технологического норматива, соответствующего наилучшим доступным технологиям (55 г/т гидроксида натрия).

Эмиссия ртути в ОС складывается (в пересчёте потерь на тонну гидроксида натрия) из эмиссии в воздух – 0,99 г/т, со СВ – 0,007 г/т и потери с отходами в виде шламов – 21,7 г/т. Для определения объёмов эмиссии ртути проводили обследование производственных и ливневых СВ, а также отложений в системе водоотведения, почв и грунта (на глубине 1–4 м).

На основании статистических данных, полученных в результате обследования территории предприятия в течение пяти лет, определена эмиссия ртути с поверхностным ливневым стоком и с очищенными СВ. Результаты приведены в таблице.

При объёме отведения очищенных производственных СВ более 2% от общего объёма водоотведения, сброс ртути с производственными СВ составляет порядка 14%. При этом сброс ртути с загрязнённой территории предприятия в 6 раз превышает сброс с производственными СВ. Полученные данные свидетельствуют о преобладающем влиянии на систему водоотведения ртутьсодержащих грунтовых вод с загрязнённой территории ртутного производства.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследований по максимальным концентрациям ртути в ливневых и производственных СВ в сравнении с фактическим годовым сбросом ртути с 2011 по 2016 гг.

Из рисунка 1а видно, что фактический сброс ртути с ливневыми СВ не постоянен, зависит от природно-климатических условий и количества выпавших атмосферных осадков.

Таблица / Table

Общий сброс сточных вод и ртути / General discharge of wastewater and mercury

Вид сточных вод Type of wastewater	Доля в общем объёме водоотведения, % The share in the total volume of wastewater, %	Доля в общем сбросе ртути, % Share in the total discharge of mercury, %
Ливневые сточные воды с загрязнённой производственной территории Storm water from polluted industrial area	97,7	85,7
Производственные сточные воды ртутного производства после очистки Industrial wastewater of mercury production after purification	2,3	14,3

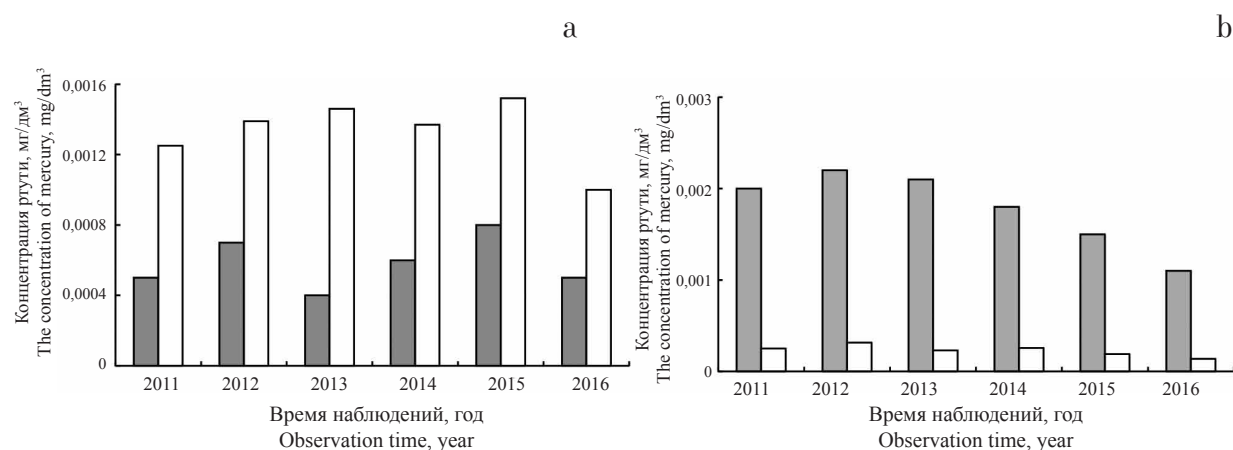


Рис. 1. Максимальная концентрация валовых форм ртути ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в сравнении со среднегодовым сбросом ртути ($\text{т}/\text{год}$) с ливневыми водами (а) и в сравнении с фактическим годовым сбросом ртути с производственными сточными водами после установки очистки (б):

■ – концентрация валовых форм ртути; □ – среднегодовой сброс ртути
Fig. 1. Maximum concentration of gross forms of mercury ($\text{мг}/\text{дм}^3$) compared to average annual discharge of mercury ($\text{т}/\text{год}$) from storm water (а) and compared to actual annual discharge of mercury from industrial wastewater after treatment (б):
 ■ – concentration of gross forms of mercury; □ – average annual discharge of mercury

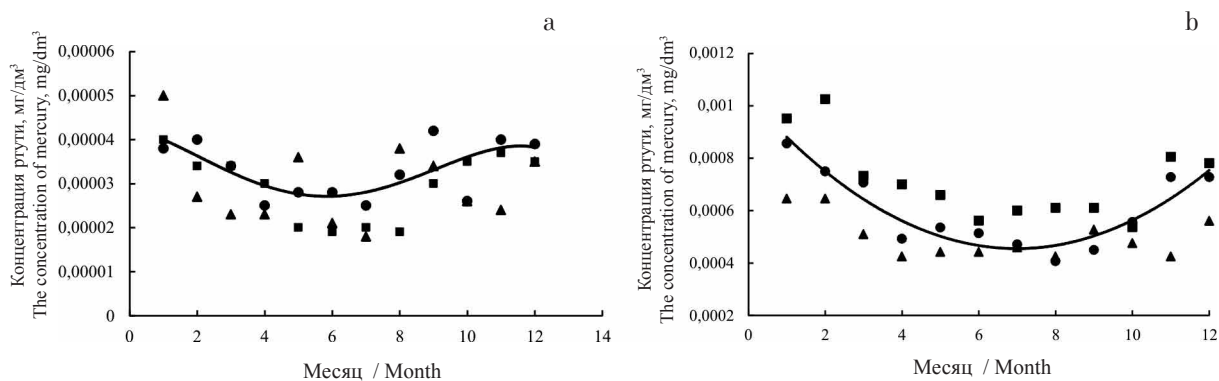


Рис. 2. Зависимость концентрации валовых форм (а) и растворённых форм (б) ртути в ливневых водах от времени определения в течение года:

● – 2014, ■ – 2015, ▲ – 2016
Fig. 2. Dependence of the concentration of gross forms (а) and dissolved forms (б) of mercury in stormwater on the determination time during the year:
 ● – 2014, ■ – 2015, ▲ – 2016

Например, в 2015 г. при выпадении большого количества атмосферных осадков отмечено увеличение сброса валовых форм ртути с ливневым стоком и содержания валовых форм ртути в ливневых водах. Снижение содержания и валового сброса ртути с ливневыми водами достигнуто в 2016 г. за счёт устройства новой системы водоотведения ртутьсодержащих грунтовых вод с территории расположения ртутного производства. Из рисунка видно также, что фактический сброс ртути с ливневыми СВ за шесть лет наблюдений снизился в среднем на 20,72%, а максимальная концентрация ртути соответствует санитарно-гигиеническим требованиям.

Из рисунка 1б видно снижение сброса ртути с очищенными производственными СВ, что обусловлено техническим перевооружением водоочистной установки и модернизацией технологии очистки. Фактический сброс ртути с очищенными производственными стоками снизился на 44%, а максимальная концентрация ртути уменьшилась на 45%.

Результаты наблюдений за изменениями содержания ртути в ливневых СВ и очищенных производственных стоках, проводимых ежемесячно и рассчитанных в зависимости от времени года, представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видна тенденция повышения содержания ртути в ливневых СВ в периоды

летней и зимней межени. Это объясняется увеличением доли ртутьсодержащих грунтовых вод в подпитке СВ, отводимых по ливневой канализации, в условиях отсутствия разбавления поверхностным стоком в меженный период. Разовые повышения концентрации ртути в ливневых СВ в летний период обусловлены сезонным увеличением количества атмосферных осадков, и, как следствие, подъёмом уровня почвенных и грунтовых вод с последующим вымыванием ими и разгрузкой в систему водоотведения ранее созданных подпочвенных загрязнений ртутью.

Значительное количество ртути в основном в форме металла в грунте накапливается в течение длительной эксплуатации цехов и распространяется грунтовыми водами как по площади, так и по глубине, попадая в ряде случаев в водоносные горизонты. При этом происходит частичный переход ртути в водорастворимые формы и поступление в атмосферу в результате испарения.

Анализ источников информации [11–21] показал, что эффективными методами удаления ртути из почв и твёрдых отходов являются термический и химический. При высокой температуре ртуть испаряется с последующей конденсацией в виде чистого металла. В качестве сорбента можно использовать шунгит с последующим извлечением из него ртутных солей. Все приведённые способы очистки от ртути направлены на изъятие почвы и грунта с поверхности, на которой располагаются загрязняющие их производства. В условиях действующих предприятий сделать это затруднительно. Для предотвращения миграции любых форм ртути эффективным процессом является дренажирование участка, создание барьерных слоёв на пути движения поверхностных и грунтовых вод, а также фиксирование ртути в почве в нерастворимой и недоступной живым организмам форме. Иммобилизация ртути в грунте может быть осуществлена внесением реагентов, например, меркапто-8-триазина.

По материалам изучения процесса попадания ртути в почву и нижележащие грунты в зоне влияния ртутных производств установлено, что в районе расположения производства с обращением ртути загрязнению подвергается территория площадью в 80–100 тыс. м², которая включает район размещения ртутного производства, участки размещения ртутьсодержащих отходов и места сброса ртутьсодержащих СВ. Содержание ртути в почвогрунтах загрязнённых территорий изменяется от 200 до 3000 мг/кг на наиболее загрязнённых участках.

Ртуть в высоких концентрациях присутствует в производственных сооружениях и коммуникациях, включая систему водоотведения. Толщина слоя загрязнённых ртутью грунтов определяется глубиной залегания водонепроницаемых глинистых пород и составляет в среднем 3,5–5,0 м. Высокое содержание ртути в глубоких слоях грунта свидетельствует о высокой ртутной нагрузке на территорию в прошлые годы (70 лет), обусловленной сбросом на рельеф ртутьсодержащих стоков и отходов. Объём загрязнённых ртутью грунтов и материалов строительных конструкций в пределах территории производства составляет до 300 тыс. м³, а суммарное количество ртути, аккумулированной в почвогрунтах на промплощадках цехов ртутного электролиза получения хлора, оценивается не менее, чем в 3000 т [5]. Сточные воды производства очищаются комбинированным способом, который включает осаждение ртути в виде сульфида и последующую очистку на ионообменной смоле. Богатые ртутьсодержащие отходы отправляют на переработку, бедные шламы захоранивают.

Нами установлено, что при скорости миграции ртути в грунте до двух м/год в местах размещения ртутьсодержащих отходов, а также вследствие влияния на скорость миграции совместного захоронения различных отходов, в том числе содержащих синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), дренажирование грунта необходимо проводить со сбором и передачей на очистку загрязнённой ртутью воды из дренажной системы, что позволит максимально снизить дальнейшую миграцию ртути и осуществить её выделение из ливневых вод. Для создания водонепроницаемого барьерного слоя на глубину до 5–10 м целесообразно использовать крупнотоннажные отходы производства, например, фторгипс, обладающий низким коэффициентом фильтрации (до 0,01 м/сут) в смеси с мелкодисперсной глиной. Наибольший интерес для интенсификации удаления ртути из грунтов представляют ПАВ на основе олигомеров окиси гексафторпропилен и их производных, являющихся отходами фторполимерного производства [22].

Основными условиями оптимальных технологических решений по снижению скорости миграции ртути в почвах и грунтах с потоками воды следует считать создание ограждения на пути ливневых вод, выполненного из непроницаемого материала, а также обработку почв и грунтов растворами синтетических ПАВ из не утилизируемых в настоящее время отходов действующего химического производства.

Выводы

Установлены основные источники эмиссии ртути, причины и пути её миграции, представлена сезонная динамика ртути в ливневых водах.

Показана возможность минимизации ртутных выбросов в ОС за счёт внедрения технологий иммобилизации ртути в почве и дренирования грунта, сбора и последующей очистки ртутьсодержащих грунтовых и дренажных вод.

Установлено, что эффективность принимаемых мер воздействия на загрязнение промзоны действующего химического производства достаточно надёжно обеспечивается проводимыми мероприятиями по снижению концентрации растворимых и валовых форм ртути в ливневых и очищенных производственных сточных водах.

References

1. Lindqvist J., Rodhe H. Atmospheric mercury. A review // *Tellus*. 1985. V. 37B. P. 136–159. doi: 10.1007/978-94-009-1780-4_4
2. Brosset C., Lord E. Mercury in precipitation and ambient air – a new scenario // *Water Air Soil Polin*. 1991. V. 56. P. 493–506. doi: 10.1007/978-3-662-03754-6_14
3. Brosset C. Total airborne mercury and its possible origin // *Water, Air and Soil Pollution*. 1987. V. 17. P. 37–50. doi: 10.1007/BF00164090
4. Kuzubova L.I., Shuvaeva O.V., Antoshin G.N. Methylmercury in the environment (Distribution, education in nature, methods of determination). Analytical overview // *Seriya “Ekologiya”*. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2000.No. 59. 82 p. (in Russian).
5. Yanin E.P. Experience of remediation of mercury contaminated territory (Marktredwitz city, Germany) // *Problems of Environment and Natural Resources*. 2009. No. 9. P. 70–95 (in Russian). doi: 10.1007/s10653-019-00408-1
6. Vladimirov A.G., Babushkin A.V., Belozero I.M., Ostrovsky Yu.V., Vladimirov V.G., Podlipsky M.Yu., Minin V.A. Ecogeochemistry of mercury and the methods for demercurization of solid mercury-containing wastes in the conditions of South Siberia (by the example of the industrial site of JSC “Novosibirsk chemical concentrates plant”) // *Khimiya dlya ustoychivogo razvitiya*. 2012. No. 20. P. 531–542 (in Russian).
7. Bergan T., Gallardo L., Rodhe H. Mercury in the global troposphere: a three-dimensional model study // *Atmospheric Environment*. 1999. No. 33. P. 1575–1585.
8. Carpi A. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere // *Water, Air and Soil Pollution*. 1997. V. 98. P. 241–254.

9. Savchenkov M.F., Rukavishnikov V.S., Yefimova N.In. Mercury in the environment and its impact on population health (on the example of Baikal region) // *Sibirskiy meditsinskiy zhurnal*. 2010. No. 8. P. 9–11 (in Russian). doi: 10.2307/3431518
10. UNEP Global mercury assessment 2013: Sources, emissions releases, and environmental transport. Division of technology, industry and economics (DTIE), chemicals branch. Geneva Switzerland, 2013. P. 9–10.
11. Raskin I., Nanda R.B., Kumar A., Donchenko S. A slurry that can speed up soil remediation and cut costs // *Patent 53644451 USA*. *Chem. Eng (USA)*. 1998. No. 1. P. 27–29.
12. Ellis B., Gorder K. Acid cleans heavy metals // *Chem. Eng*. 1991. V. 98. No. 4. P. 17–19.
13. Khrapunov V.E., Kenzhaliyev B.K., Isakova R.A., Kelehsaev L.S., Volodin V.N., Abramov A.S., Trebukhov S.A., Sadvakasov D.A., Moldabaev M. Method of removing mercury from the soil and/or man-made materials // *Patent KZ 12264*. Publication date: 15.11.2002. Bull. 11 (in Russian).
14. Chapaev I.G., Babushkin A.V., Belozero I.M., Vladimirov A.G., Zabortsev G.M., Krivenko A.P., Ostrovsky Yu.V., Stepanov V.I., Tkachenko V.V., Shpak A.A. Method of disposal of metallic mercury immobilization // *Patent RF No. 2342449*. Publication date: 27.12.2008. Bull. 36 (in Russian).
15. Levchenko L.M., Kosenko V.V., Mitkin V.N., Galitsky A.A. Method of demercurization of mercury-containing waste for recycling // *Patent RF No. 2400545*. Date posted: 27.09.2010. Bull. 27 (in Russian).
16. Yakunin I.A., Klets A.N., Kim A.K. Method of purifying contaminated soil // *Russian Federation Patent No. 215435*. Publication date: 15.05.2005. Bull. 5 (in Russian).
17. Levchenko L.M., Sagidullin A.K., Galitsky A.A., Kosenko V.V. Method of disposal of solid mercury-containing wastes and device for its implementation // *Patent RF No. 2522676*. Publication date: 20.07.2014. Bull. 20 (in Russian).
18. Moore G.V., Ramamurthy S. Heavy metals in natural waters. Control and impact assessment. New York: Springer-Verlag, 1987. 286 p.
19. Tinsley L.J. Chemical concept in pollutant behavior. New Jersey: Publishen by John Wiley and Sons., Inc., 2004. 399 p.
20. Behardir M., Klein W., Ley J.P., Pavlar H., Scheunert I. Principles and concepts for the ecological division of chemicals. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1992. 396 p.
21. Ostrovsky Y.V., Zabortsev G.M., Belozero I.M., Babushkin A.V., Minin V.A. Method of immobilization of mercury in solid waste // *Patent 2541258*. Date of publication: 10.02.2015. Bull. 4 (in Russian).
22. Devyaterikova S.V. Preparation of composit materials using secondary products of production of fluoropolimers: Dis. ... kand. tekhn. sciences. Moskva: RCT University name of D.I. Mendeleev, 2009. 165 p. (in Russian).