

Бессонов В.В., Янин Е.П. Демеркуризация городских почв и грунтов: проблемы и способы // Доклады III Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде» (7-9 октября 2004 г.). Том 2. – Семипалатинск, 2004, с. 469–475.

Для многих промышленных городов проблема демеркуризации (очистки) почв и грунтов, загрязненных ртутью, является очень актуальной. В окрестностях действующих или выведенных из строя хлорно-щелочных, целлюлозно-бумажных, электроламповых, приборостроительных заводов, предприятий по производству хлорвинила, красителей, изотопов лития существуют зоны ртутного загрязнения. В городах распространено также загрязнение ртутью непромышленных помещений, жилого фонда и прилегающих территорий. Это определяет необходимость проведения исследований по выявлению загрязненных ртутью территорий и организации работ по их демеркуризации.

В России в начале 1990-х гг. активно стали создаваться демеркуризационные предприятия (станции демеркуризации). В настоящее время в стране функционируют порядка 50-60 таких станций, которые осуществляют утилизацию вышедших из строя ртутьсодержащих изделий и приборов и демеркуризацию помещений [1, 2, 4]. На большинстве предприятий используются установки, в основу которых положены термический или термовакuumный методы демеркуризации; на некоторых применяется устаревший гидрометаллургический способ утилизации ртутьсодержащих отходов потребления. На ряде предприятий используется прогрессивная вибропневматическая технология переработки люминесцентных ламп. Отечественные изготовители термоустановок демеркуризации утверждают, что на таких установках можно утилизировать не только ртутьсодержащие изделия и приборы, но и загрязненные ртутью почвы и грунты [5], что, однако, в силу различных причин не всегда осуществимо. В то же время во многих странах мира разработаны и внедрены в практику эффективные способы демеркуризации загрязненных ртутью почв и грунтов. Анализ публикаций показывает, что сейчас для демеркуризации почв и грунтов чаще всего используются термические (тепловые), химические (экстракционные), паровакuumные, электрокинетические способы, а также

различные их сочетания, в некоторых случаях - витрификация, [3, 8, 14]. При этом загрязненные почвы и грунты могут обрабатываться после их предварительного механического изъятия или без извлечения.

Методы термообработки загрязненных почвогрунтов в определенной мере базируются на исходном положении, что с точки зрения миграционной способности все типы соединений тяжелых металлов (в том числе ртути) в почвах можно разделить на подвижные, потенциально подвижные и неподвижные. В практике деконтаминационных работ к подвижным формам относятся адсорбированные, карбонатные и органические соединения металлов; к слабоподвижным и неподвижным - кристаллические оксиды металлов, силикаты, а также соединения, извлекаемые царской водкой [12]. В зонах загрязнения для многих металлов характерно преобладание подвижных и потенциально подвижных форм, поэтому температура обработки в 600-800°C, по мнению авторов цитируемой работы, является достаточной для удаления значительной части «металлических поллютантов».

Для удаления ртути из загрязненных почв обычно применяют различные модифицированные процессы. В большинстве используемых технологий термическая обработка изъятых загрязненных почв представляет собой двух стадийный процесс. На первой стадии создаются необходимые условия, в том числе температура, давление, концентрация кислорода и турбулентность, направленные на перевод твердожидкой фазы, адсорбированной на частицах почвы, в газообразную форму. Очищенный грунт затем охлаждается и может возвращаться на прежнее место, использоваться для планировки территорий и т. д. На второй стадии, включающей термическое окисление, очистке в специальных сепарирующих устройствах подвергаются отходящие газы с загрязняющими веществами, при этом, как показывает опыт, разрушаются все поллютанты, способные к окислению, а перед выбросом в атмосферу газы обеспыливаются и нейтрализуются. Установлено, что в некоторых применяемых термоустановках в течение 2-3 минут достигается очень высокая степень удаления из очищаемой почвы загрязняющих веществ (например, не менее 99,9% ртути) [10]. Сообщается о проведенных практических экспериментах по очистке загрязненных ртутью почв путем их термической обработки при температурах в 350°C и 600°C, что обеспечивало частичное и даже практически полное удаление из почв этого поллютанта [18]. В процессе экспериментов проводилась фитотоксикологическая экспертиза качества очистки, основанная на выращи-

вании на очищенных почвах контрольных растений. Использование подобной термической обработки почв особенно эффективно для их очистки при очень высоком уровне ртутного загрязнения, что, в частности, типично для промышленных площадок, и обеспечивает снижение концентраций металла ниже допустимых величин. В некоторых исследованиях особо подчеркивается, что определенные технологические проблемы могут возникать при демеркуризации термическими способами таких материалов, как, например, ил или пористый кирпич. Тем не менее считается, что термические методы эффективны для демеркуризации загрязненных почвогрунтов. Тепловые способы очистки почв и грунтов (в различных модификациях) получили широкое распространение в США, Нидерландах и во Франции, где несколько подобных технологий имеют крупномасштабное применение для демеркуризации предварительно изъятых почв [14].

В ряде стран разработаны методы и соответствующие устройства для демеркуризации загрязненных почв и промышленных отходов, многие из которых основаны на совместном использовании термической и химической обработки. Одно из таких изобретений, запатентованное в США, относится к системам, предназначенным для химической обработки почв и опасных отходов, включая золоостатки мусоросжигательных станций, содержащих ртуть и ее соединения, и их переводу в неопасное состояние за счет удаления поллютанта и его последующей утилизации или рециклинга с минимизацией риска для окружающей среды и обслуживающего персонала [15]. Загрязненный ртутью материал (почва) перед обработкой подвергается измельчению, в результате чего становится более однородным по своим физическим характеристикам. Затем он смешивается с соответствующими аддитивами, которые могут представлять собой металлические соединения, облегчающие разложение галоидных соединений ртути, содержащихся в отходах, с образованием термически стабильных нелетучих галоидных соединений металлов и элементарной ртути или ее подвижных соединений, из которых элементарная ртуть легко удаляется на стадии термообработки, либо же эти соединения способны реагировать с серой, содержащейся в загрязненном материале, образуя устойчивые соединения. В качестве аддитива используют, например, CaO , который способствует разложению галоидных соединений и стабилизации серы, что резко снижает концентрацию SO_2 в отходящих газах. Термообработка проводится в устройстве, состоящего из печи, конденсатора и колонки для очистки об-

разующихся газов. В ходе такой обработки происходит сушка смеси загрязненного материала, а затем испарение ртути и ее соединений, ртутьсодержащий газ охлаждается и конденсируется в конденсаторе; металл утилизируется или может использоваться как товарный продукт. Очищенный материал имеет концентрацию ртути ниже гигиенических нормативов.

В.А. Королев и др. [3] приводят сведения зарубежных авторов об использовании паровакуумной экстракции в условиях, когда загрязненный массив горных пород нагревали до перехода воды и летучих поллютантов в пар, который затем удалялся вакуумированием. Температура в массиве после обработки составляла $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Метод эффективен в отношении ртути и органических соединений. Способ очистки от ртути почвы предложен германскими специалистами [19]. Он заключается в том, что почва сначала нагревается до температуры $350\text{--}550^{\circ}\text{C}$, что приводит к переходу ртути в газовую фазу, затем горючие компоненты газовой фазы сжигаются, а образующиеся при этом продукты сгорания, содержащие ртуть, подвергаются для окисления последней на первой ступени промывки обработке кислым гипохлоритсодержащим раствором, а на второй ступени промывки из газов за счет добавления в промывочную жидкость специальных осадителей удаляются нерастворимые соединения ртути.

Другой способ демеркуризации предложен известной компанией «General Electric» [9]. В данном случае процесс извлечения ртути и ее соединений из загрязненных материалов основан на обработке последних водным экстрагирующим раствором, содержащим окислительный агент, в качестве которого используется йод (в количестве, достаточном для окисления элементарной ртути до оксидного состояния), и комплексообразующий агент, в качестве которого применяется водный раствор галоидных соединений типа RX или RX_2 , где R выбирается из группы K , Li , Na , Ca или NH_4 , а X - J или Cl (в количествах, достаточных для образования водорастворимых комплексных соединений ртути и сепарации водного экстрагирующего соединения из твердого материала). По мнению изобретателей, достоинством данного способа демеркуризации является тот факт, что из образующегося комплексного соединения ртути можно легко получить элементарную ртуть, а экстрагирующий раствор, из которого выделяются ртуть и(или) ее соединения, после регенерации может быть снова использован в демеркуризационном процессе. Важно, что рабочая температура, при которой протекает процесс, находится в диапазоне $20\text{--}65^{\circ}\text{C}$.

В США разработан многоступенчатый способ демеркуризации твердых материалов (шламов и т. д.), базирующийся на гидрометаллургическом процессе удаления ртути и ее соединений [13]. Он включает обработку зараженных материалов кислотой, хлористым натрием и гипохлоритом натрия для получения продукта, обогащенного ртутью и ее соединениями. Этот продукт затем подвергается промывке и обезвоживанию до получения остатка с низким содержанием ртути и промывной жидкости, которую подают в резервуар для обработки. Твердые материалы сгущают до подачи на выщелачивание. Промывную жидкость обрабатывают соединениями, содержащими железо, до образования сцементированного продукта, промываемого на фильтре, для получения цемента и водослива, который рециркулируют обработкой свинцовыми соединениями. Цементационный продукт пропускают через электролитическое сито для получения ртути и водослива. Выщелачивание проводят в течение не менее 15 минут при $\text{pH}=6$ и напряженности электрического поля не менее 900 В/м. Используемый выщелачиватель обычно содержит не менее 5% хлористого натрия.

Для очистки почв от летучих металлов и органических соединений рекомендуются также способы, основанные на применении электрического тока, в том числе совместно с различными растворителями [3, 8, 14]. Так, в США запатентовано несколько изобретений, относящихся к процессам и устройствам для удаления поллютантов, включая тяжелые металлы, из загрязненных почв, илов, глин, рыхлых отложений, водных суспензий [16, 17]. Один из предлагаемых способов основан на пропускании электрического тока через суспензию загрязненной почвы, которая подвергается специальной промывке [16]. Вода, используемая для этих целей, содержит добавки для облегчения процесса и последующего отделения загрязненных компонентов, вымываемых из частиц почвы. За счет пропускания тока почвенная суспензия, обладающая определенным электрическим сопротивлением, кипит вследствие выделения тепловой энергии. Кипение имеет объемный характер (т. е. происходит в самой суспензии), вследствие чего возбуждается процесс промывки, причем нет необходимости доводить весь объем суспензии до кипения. Пузырьки пара, образующиеся на загрязненных частицах почвы, обуславливают выделение из них поллютантов. Этот процесс можно интенсифицировать путем применения центрифуги или циклона, в которых имеются электроды, находящиеся в непосредственном контакте с почвенной суспензией, движущейся вдоль стенок, например,

циклона. Разделение собственно почвенного материала и поллютантов может происходить и с использованием специального осадительного бассейна. В конечном счете, водная суспензия очищается и используется для подготовки следующей порции почвенной суспензии, а восстановленный материал обезвоживается и возвращается на первоначальный участок.

Китайскими исследователями проведены эксперименты по удалению ртути и метилртути из загрязненных почв путем применения электрического поля [21]. В экспериментах использовался малазийский каолинит. Было установлено, что в процессе обработки каолинита создается неравномерное распределение значений pH, электропроводности и градиента потенциала, что замедляет удаление загрязняющих веществ. Так, содержание ртути и метилртути за 100-дневный период обработки снизилось соответственно лишь до 73,6 и 59,4%. Для предотвращения обратной миграции ионов OH^- , образующихся на катоде, были применены буферные растворы или катиониты. Это привело к увеличению эффективности очистки: уже после 60 дней обработки ртуть была удалена на 88%, а метилртуть на 94%.

Для удаления труднорастворимых металлоидов (As, Sb, Se), тяжелых металлов (Ni, Cd, Cu, Pb, Hg) и актиноидов (U, Th) из почв и других отложений в Германии предложен способ, основанный на обработке материала (например, складированного в кучи) газом в восстановительных условиях, что обуславливает переход химических элементов в водорастворимое состояние с последующей их сорбцией или осаждением из жидкой фазы [20]. В качестве газа-восстановителя используются метан, водород, дымовые отходящие газы или их смеси с азотом. Подобная обработка активизирует деятельность микроорганизмов, содержащихся в обрабатываемом материале, что соответственно способствует разложению вредных веществ.

В России работы по использованию электрокинетического метода для очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов ведутся на предприятии МосНПО «Радон» [6]. Так, в полевых условиях успешно испытаны электроды фирмы ISOTOP (США) для очистки грунтов от ртутного загрязнения. Запатентован способ электрокинетической очистки грунтов от радиоактивных и токсичных веществ и устройство для его реализации [7]. Устройство имеет два катодных узла, между которыми располагается анодный узел, разделительную емкость с вакуумным насосом, а также транспортирующий насос, узел очистки, корректировочную емкость, дозирующий перистальтический насос и источник постоянного тока. Для прак-

тического использования в очищаемом грунте создают две катодные и анодную полости, где размещают электролит и подводят положительный и отрицательный потенциалы напряжения постоянного тока. Затем выводят электролит и газовую фазу из анодной полости и подают их в катодные полости, после чего выводят электролит и газовые фазы из катодных полостей и вводят электролит в анодную полость. Следующий этап заключается в смешении выведенных из катодных полостей электролитов и газовых фаз, в отделении последних от смеси электролитов и удалении смеси газовых фаз. Далее очищают смесь электролитов, корректируют ее состав и вводят в анодную полость. Такую циркуляцию смеси электролитов осуществляют непрерывно до достижения необходимой очистки грунта.

В зарубежной практике для локализации поллютантов (в том числе ртути) и стабилизации зон загрязнения часто применяют метод витрификации, т. е. остеклование грунта при высокой температуре. Для таких целей эффективно также использование различных неорганических вяжущих (цемент, зола, Na- и K-силикаты, доменный шлак, смесь зола-известь, вещества типа бентонита и целлюлозы). В Германии предложен способ капсулирования загрязненных территорий путем поверхностной цементации [11]. Суть этого метода, прошедшего опытно-промышленную апробацию, сводится к нанесению на поверхность санируемой территории 1-2-х слоев специального цемента толщиной 7,5-10 см, перемешиванию его с верхним слоем почвы (до 75 см) с последующим уплотнением смеси тяжелыми катками. В результате последующего схватывания цемента загрязненный слой капсулируется и становится практически недоступным для выщелачивания из него токсичных компонентов.

Анализ опубликованных данных показывает, что на сегодня не существует универсальной технологии для эффективной и относительно недорогой демеркуризации загрязненных почв и грунтов. Действие конкретных способов зависит от масштабов, интенсивности, форм нахождения ртути, физико-химических свойств почв, условий расположения загрязненного участка, его размеров и т. д. Именно поэтому выбор соответствующей технологии или способа демеркуризации осуществляется только после проведения исследований физико-химических характеристик почв, особенностей распределения в них ртути и ее форм нахождения.

Литература

1. Бессонов В.В. Опыт работы МУЭП «Меркурий» по утилизации ртутьсодержащих отходов // Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. мат-лов 3-й науч.-практ. конф. – СПб., 1999, с. 66-68.
2. Бессонов В.В. Утилизация ртутьсодержащих искусственных источников света на станциях демеркуризации // Эколого-геохимические проблемы ртути. – М.: ИМГРЭ, 2000, с. 139-142.
3. Королев В.А., Некрасова М.А., Полищук С.Л. Геопургология: очистка геологической среды от загрязнений. – М.: Геоинформмарк, 1997. – 47 с.
4. Косорукова Н.В., Янин Е.П. Утилизация отходов ртутьсодержащих изделий: состояние и проблемы // Светотехника, 2002, № 3, с. 25-29.
6. Ртуть. Каталог продукции и услуг. Приложение к мат-лам 3-й науч.-техн. конф. «Ртуть. Комплексная система безопасности». – СПб., 1999. – 24 с.
7. Соболев И.А., Купцов В.М., Баринев А.С., Прозоров Л.Б. Проблемы электрокинетического метода очистки от ртутных загрязнений // 2-й Обнинский симп. по радиоэкологии, Обнинск, 1966. – Обнинск, 1966, с. 93-94.
10. Способ электрокинетической очистки грунтов от радиоактивных и токсичных веществ и устройство для его реализации: Пат. 2172531 Россия, МПК⁷ G 21 F 9/28, В 09 С 1/08. Московское гос. предприятие – объедин. экол.-технол. и н.-и. центр по обезвреж. РАО и охране окруж. среды (Моск. НПО «Радон»), Баринев А.С., Прозоров Л.Б., Щеглов М.Ю., Николаевский В.Б., Батусов С.С. № 2000106890/06; Заявл. 22.03.2000; Оpubл. 20.08.2001.
11. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3-49.
12. Extraction of mercury and mercury compounds from contaminated material and solutions: Пат. 5226545 США, МКИ⁵ В 03 В 1/00/ Foust D.F.; General Electric Co. – № 963.225; Заявл. 19.10.92; Оpubл. 13.07.93.
13. Haemers J. Contaminants behaviour during thermal desorption of contaminated soil // Contaminated Soil 2000: Proc. of the 7 International FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil. Leipzig, 18-22 Sept., 2000. V. 2. – London: Thomas Telford, 2000, p. 1272-1273.
14. Horn R., Rostek J., Possel H., Koselowske M. Einkapselung von Altlastenflächen durch Oberflächenzementierung // Wasser und Boden, 1999, 51, № 11, s. 34-38.
15. Margane J., Boenigk W. Reinigungsleistung thermischer Dekontaminationsverfahren für Schwermetalle // Entsorg. Prax., 1993, № 1-2, s. 30-32, 35-36.
16. Mercury contaminated mud treatment: Пат. 5314527 США, МКИ⁵ С 22 В 43/00 / Michael A.R., Larry G.T. – № 52655; Заявл. 26.4.93; Оpubл. 24.5.94.
17. Mercury Contaminated Sites. Characterization, Risk Assessment and Remediation. – Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1999. – 538 p.

18. Method for removing mercury from contaminated solids and industrial wastes and related apparatus: Пат. 5300137 США, МКИ⁵ С 22 В 43/00/ Weyand T.E., Koshinski C.J.; Pittsburgh Mineral and Environmental Technology, Inc. – № 947.811; Заявл. 18.09.92; Опубл. 05.04.94.

19. Process for washing contaminated soil: Пат. 5391018 США, МКИ⁵ В 09 В 3/00/ Parker H.W.; Toxic Environmental Control Systems, Inc. – № 862422; Заявл. 2.4.92; Опубл. 21.02.95.

20. Removal of organics and volatile metals from soils using thermal desorption: Пат. 5230167 США, МКИ⁵ F 26 В 21/06 / Lahoda E.J., Grant D.C.; Westinghouse Electric Corp. – № 785.397; Заявл. 30.10.91; Опубл. 27.7.93.

21. *Roh Y., Edwards N.T., Lee S.Y. et al.* Thermal-treated soil for mercury removal: Soil and phytotoxicity tests // J. Environ. Qual., 2000, 29, № 2, p. 415-424.

22. Verfahren zur Dekontaminierung von mit quecksilber belasteten Feststoffen: Заявка 19801321 Германия, МПК 6 А 62D 3/00/ Hormeyer H., Jahns F.; BRZ-Bodenreinigungszentrum Herne GmbH & Co. KG. – № 19801321.3; Заявл. 16.01.1998; Опубл. 22.07. 1999.

23. Verfahren zur Mobilisation von Metalloiden und Schwermetallen mit Gasen: Заявка 19923171 Германия. МПК7 А 62 D 3/00, В 09 С 1/00. Haas R., Oeste F. № 19923171.0; Заявл. 20.05.1999; Опубл. 23.11.2000.

24. *Wu Yong-Fu, Chou Wei-Lung, Yen Shi-Chern* Removal of mercury and methylmercury from contaminated soils by applying an electric field // J. Environ. Sci. and Health. A., 2000, 35, № 7, p. 1153-1170.