

УДК 546.49;121 546.492

Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”)

А. Г. ВЛАДИМИРОВ^{1,4,5}, А. В. БАБУШКИН², И. М. БЕЛОЗЕРОВ³, Ю. В. ОСТРОВСКИЙ³, В. Г. ВЛАДИМИРОВ¹, М. Ю. ПОДЛИПСКИЙ¹, В. А. МИНИН¹

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: vladimir@igm.nsc.ru

²ОАО “Новосибирский завод химконцентратов”, ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630075 (Россия)

E-mail: nzhk@nccp.ru

³Новосибирский филиал ОАО “Государственный специализированный проектный институт Новосибирский ВНИПИЭТ, ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

E-mail: ost@vnipiet-nsk.ru

⁴Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: pashkova@lab.nsu.ru

⁵Национальный исследовательский Томский государственный университет, проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: labspm@ggf.tsu.ru

(Поступила 01.06.12)

Аннотация

Приведены результаты гидрогеохимического мониторинга промышленной площадки ОАО “Новосибирский завод химконцентратов” и экспериментальные данные о демеркуризации грунтов и строительных материалов, в которых была депонирована ртуть. Предложен комплексный подход к демеркуризации и геоконсервации ртутьсодержащих отходов, включающий три этапа: 1) центробежное извлечение ртути из твердых отходов, включая загрязненные грунты, почвы и строительные конструкции; 2) химическая иммобилизация оставшейся ртути в нерастворимой форме (природный минерал шунетит); 3) геоконсервация.

Ключевые слова: литий, химико-металлургическая промышленность, ртутьсодержащие твердые отходы, демеркуризация, геоконсервация

ВВЕДЕНИЕ

На всех объектах промышленного производства металлического лития и его химических соединений (США, Англия, Россия) отмечено существенное загрязнение ртутью почвы, грунтов и строительных конструкций [1].

В каждом конкретном случае демеркуризация ртутьсодержащих твердых отходов проводилась с учетом экогеохимической обстановки [2–9]. ОАО “Новосибирский завод химконцентратов” не является исключением, поскольку проблема ртути как суперэкотоксиканта выходит здесь на первый план [7–10].

Настоящая статья посвящена анализу экогеохимической обстановки, в которой находится ртутно-техногенная аномалия, а также способам центробежной демеркуризации и химической иммобилизации твердых отходов, как основы для ликвидации и геоконсервации ртутного загрязнения.

ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЛОЩАДКИ ОАО "НОВОСИБИРСКИЙ ЗАВОД ХИМКОНЦЕНТРАТОВ"

Проблема подтопления территорий крупных заводов остро стоит для предприятий Западной Сибири. Это касается и правобережной части Новосибирска, где, по данным режимных наблюдений Новосибирского территориального центра государственного мониторинга геологической среды, прослеживается многолетний направленный подъем уровня грунтовых вод. Практически вся правобережная часть города, включая промплощадку ОАО НЗХК, относится к области подтопления, где уровень подземных вод возрастает до 10 см/год.

Для решения вопросов дренажа территорий предприятий широко используется математическое моделирование. Построение математических (гидродинамических) моделей позволяет удовлетворительно описывать колебания уровня грунтовых вод в различные сезоны, включая паводковый период, рассчитать эффективность дренажных работ инести соответствующие корректизы после их проведения [11]. В 2004–2008 гг. эти работы были поставлены на территории промплощадки ОАО НЗХК. Для корректного построения математической модели динамики поведения грунтовых вод создана равномерная сеть мониторинга (рис. 1) и проведен годичный цикл наблюдений за уровнем грунтовых вод, обобщены данные по физико-механическим свойствам грунтов, определено положение и количество водоносных и водоупорных горизонтов, их физико-механические и фильтрационные свойства. На этой основе создана цифровая модель рельефа территории промплощадки ОАО НЗХК, в том числе подошвы и кровли водоносных и водоупорных горизонтов, построены поверхности гидроизогипс уровня грунтовых вод для сезонных периодов, а также схемы аэрации на территории

промплощадки и прилегающих районов, сделана привязка к техногенным ртутным аномалиям.

В качестве результатов, полученных при построении гидродинамической модели и решении прогнозных экогеохимических задач, необходимо отметить следующие: 1) течение грунтовых вод на территории промплощадки ОАО НЗХК безнапорное и моделируется уравнением Буссинеска; 2) отсутствуют признаки гидродинамического взаимодействия грунтовых вод с нижезалегающим напорным водоносным горизонтом; 3) отсутствует существенный привнос воды, связанный с техногенными утечками на территории промплощадки ОАО НЗХК; 4) при подъеме грунтовых вод выше отметки насыпных грунтов происходит достаточно быстрая их разгрузка, благодаря хорошим фильтрационным свойствам техногенно-почвенного слоя.

Существующую ситуационную математическую модель можно было бы уже сейчас использовать при расчете и выборе систем дренажа промплощадки ОАО НЗХК. Однако прогрессивное изменение уровня грунтовых вод, происходящее из года в год на правобережье Новосибирска, требует постановки ежегодного мониторинга в качестве основы для построения экогеохимических сценариев поведения токсических аномалий в системе “грунт – вода – атмосфера” и принятия предпроектных решений [9].

ЭКОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

На основе бурения 32 скважин глубиной 8–10 м, поинтервального опробования грунта в этих скважинах, площадного опробования промплощадки в масштабе 1 : 500 и количественного определения ртути атомно-абсорбционным методом определено пространственное распределение техногенных ртутных аномалий в почвенно-техногенном слое и грунтах. Количественное определение ртути проводилось в Аналитическом центре ИГМ СО РАН с использованием современных ГИС-технологий при пространственном анализе и статистической обработке гидрогеологических и аналитических данных (ArcView GIS © компании ESRI ®). Установлено, что генеральный наклон поверхности водоупорного слоя в

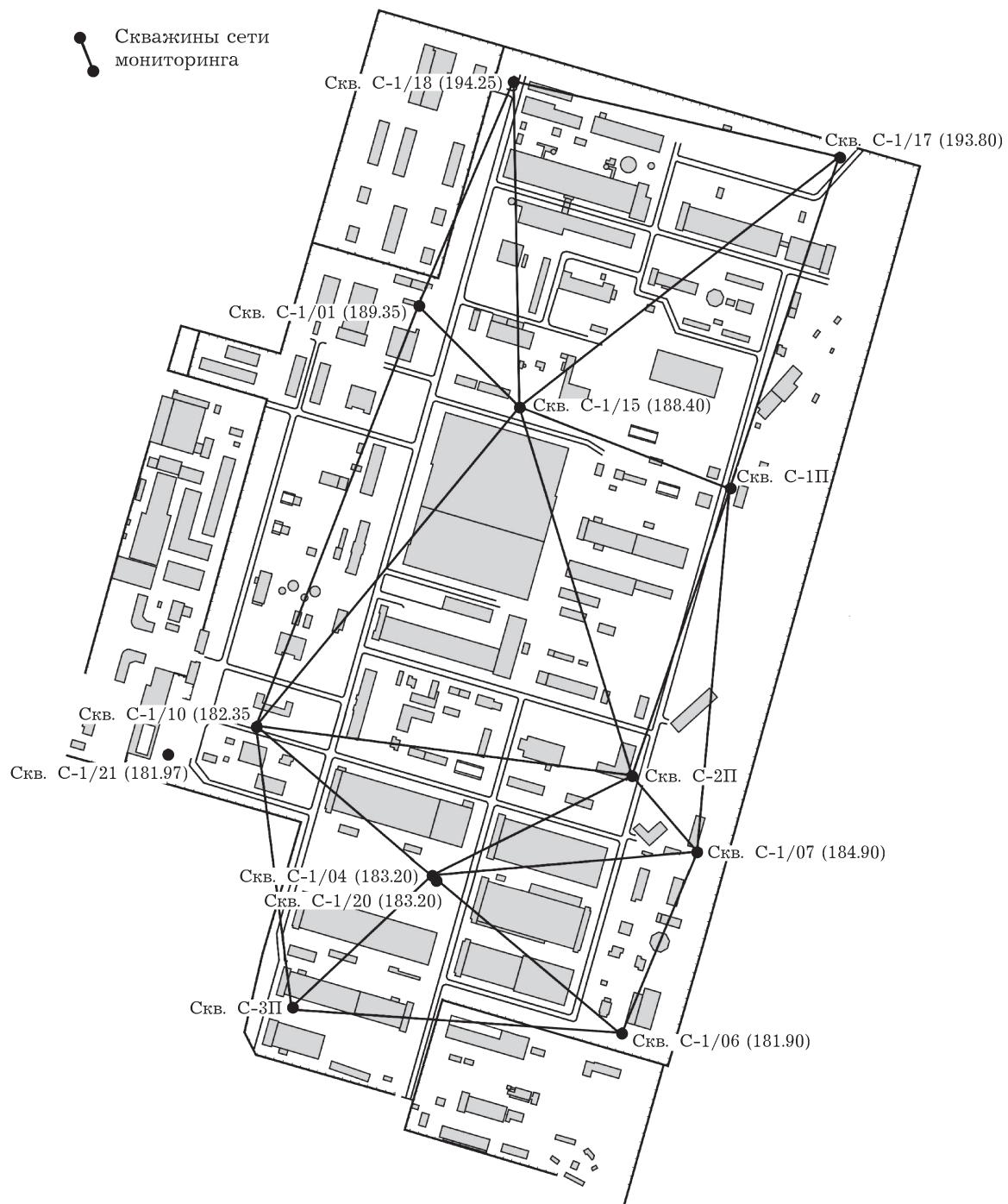


Рис. 1. Промышленная площадка ОАО НЗХК и сеть мониторинговых экогохимических и гидрогеологических скважин.

пределах ОАО НЗХК – южный и юго-восточный (рис. 2). Выявлены два “руслы” подземных потоков грунтовых вод по поверхности водоупорного слоя, разделенных приподнятыстями глин и суглинков. В месте слияния этих русел (центральная часть промплощадки) установлены повышенные мощности песчаного

коллектора, способного аккумулировать значительные объемы грунтовых вод, дренирующих зараженные ртутью участки грунта.

Существенно уточнены “запасы” ртути, захороненной в грунтах промплощадки ОАО НЗХК. Установлено, что подавляющая часть ртути сконцентрирована в верхнем техногенно-

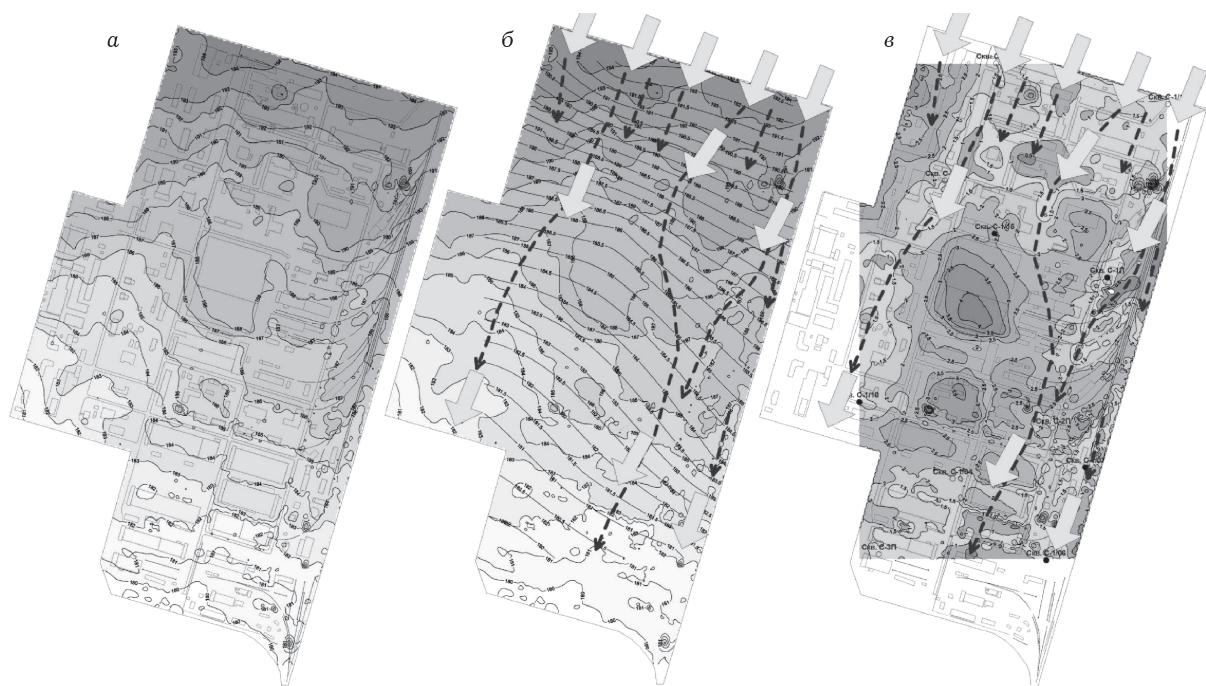


Рис. 2. Гидрогеологическая модель промплощадки ОАО НЗХК (1998 г. Составлена В. Г. Владимировым, А. Г. Владимировым, И. В. Кармышевой.): а – положение зданий в формах рельефа промплощадки, б – гидроизогипсы, естественная расчлененность рельефа промплощадки и направления движения грунтовых вод вдоль отрицательных форм рельефа, в – схема глубин уровня грунтовых вод и направления их движения на территории промплощадки ОАО НЗХК (Новосибирск).

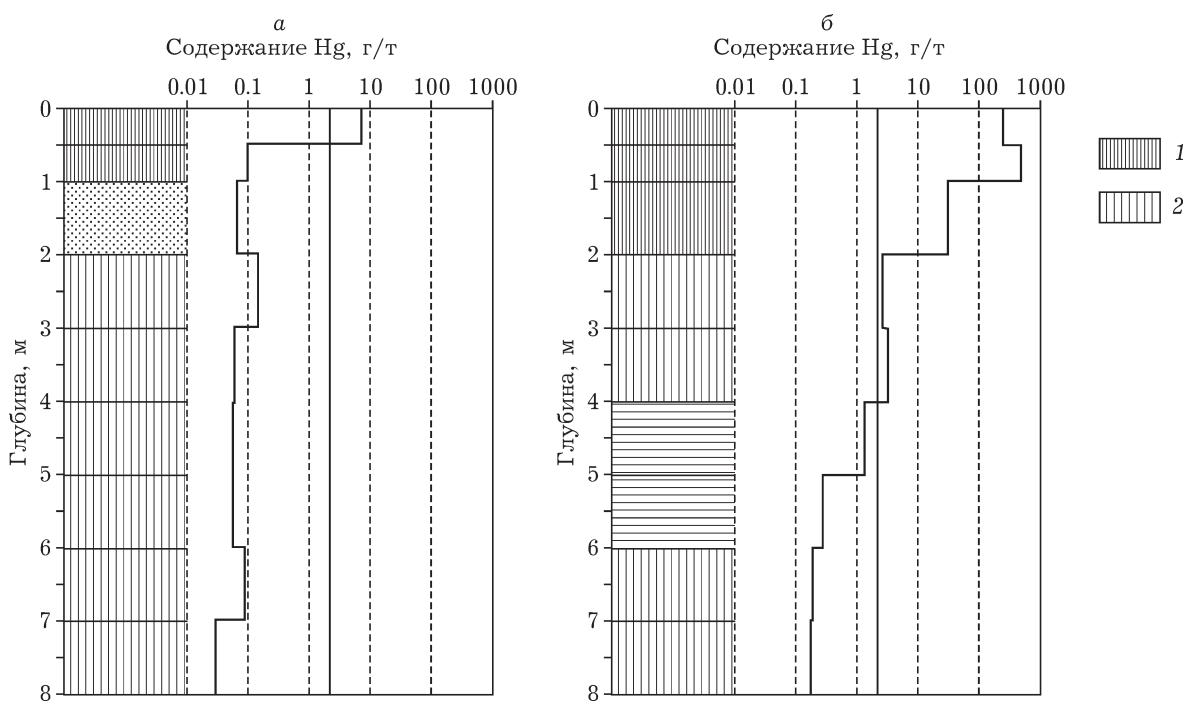


Рис. 3. Содержание ртути в разрезах грунтов по типовым скважинам № 13 (а) и 12 (б) в центральной части промышленной площадки ОАО НЗХК: 1 – грунты, 2 – техногенно-почвенный слой. Жирной линией показано ПДК в почвах (2.1 г/т).

почвенном слое мощностью 1 м (рис. 3). С глубиной количество ртути резко падает и практически остается неизменным, начиная с глубины 3–4 м, что соответствует поверхности водоупорного слоя (± 1 м). Общий объем

захороненной ртути оценивается в 33.7 т. В пределах 1 м от поверхности содержится 26–29 т ртути, причем на 50 % территории промплощадки содержание ртути превышает ПДК (2.1 г/т). Выявлено шесть крупных

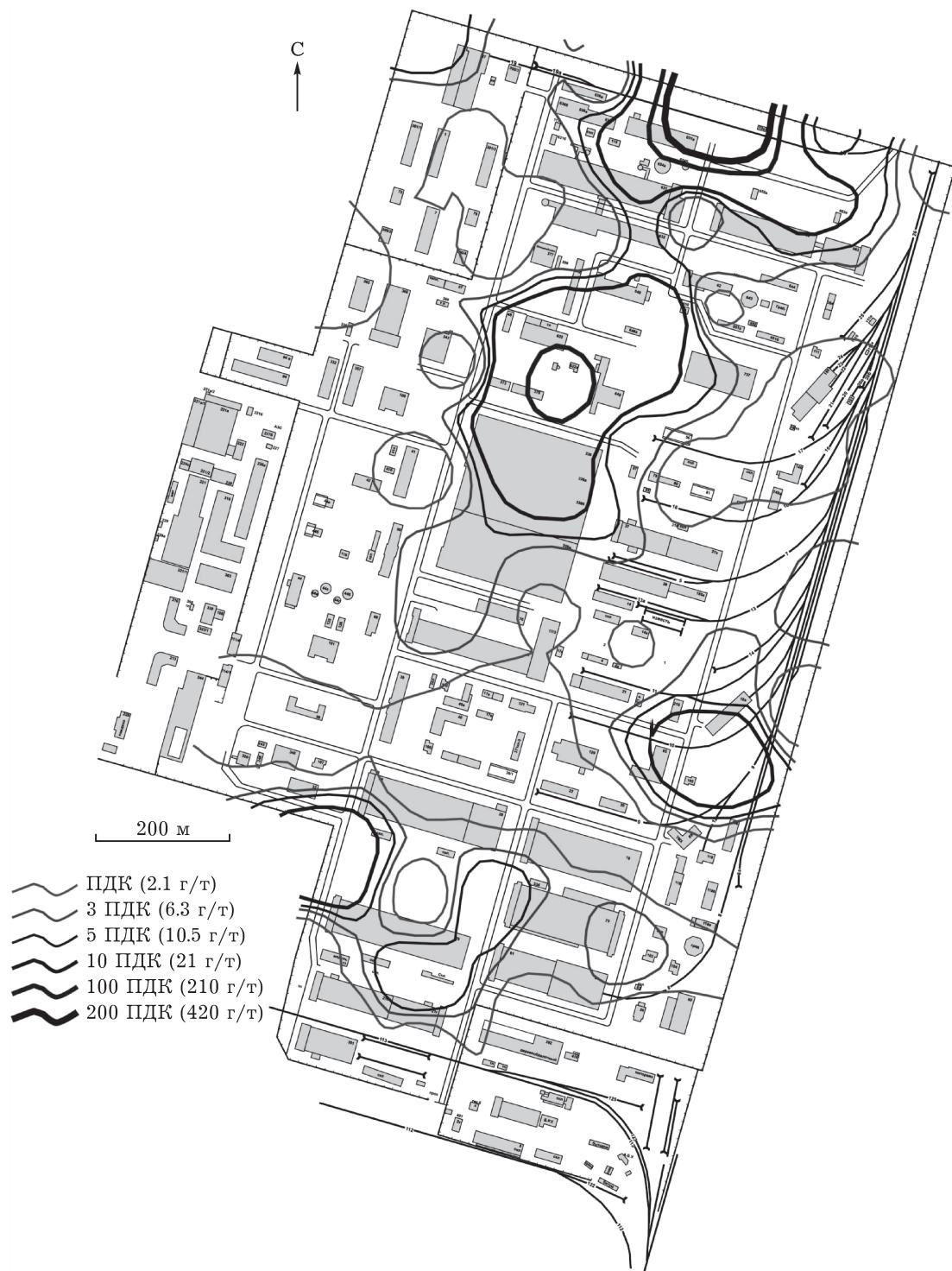


Рис. 4. Ртутные аномалии в приповерхностном техногенно-почвенном слое промышленной площадки ОАО НЗХК.
Составлена А. Г. Владимировым, И. М. Белозеровым и С. В. Выставным.

аномалий, в пределах которых концентрация ртути превышает ПДК (рис. 4). Аномалия А расположена в северной части промплощадки и характеризуется высокими содержаниями ртути в почвенном слое (до 700 г/т). В пределах аномалии Б содержание ртути достигает 400 г/т, затем снижается с глубиной, и на интервале 4–5 м они становятся ниже ПДК, сохраняя при этом повышенные значения относительно окружающего фона. Аномалии В–Е значительно уступают аномалиям А и Б по масштабам, глубине и концентрациям ртути (см. рис. 4). Здесь максимальные содержания ртути, проявленные в приповерхностном слое, не превышают 40 г/т (10–20 ПДК), а на глубине 2–3 м эти аномалии полностью исчезают.

Сравнительный анализ различных механизмов переноса ртути (техногенный, водный, воздушный) позволил установить, что на территории промплощадки преимущественно осуществляется механический перенос ртути, что обусловлено производственной деятельностью завода. Вклад водного и воздушного факторов переноса ртути на территории промплощадки уступает на порядки механическому переносу. Вместе с тем остается невыясненной динамика развития приповерхностных (почва – воздух) ртутных аномалий в зависимости от сезонных колебаний температуры воздуха (максимум переноса ртути на промплощадке приходится на летний период) и паводков (максимум – в весенний период). Произведенные исследования могут рассматриваться как первый шаг в постановке демеркуризационных работ, направленных на снижение загрязненности ртутью промплощадки ОАО НЗХК в условиях действующего литиевого химико-металлургического производства.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБ РЕАБИЛИТАЦИИ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВ И СТРОИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Металлическая ртуть в обычных условиях находится в жидким агрегатном состоянии, обладает высоким потенциалом ионизации и достаточно низкой температурой кипения, что определило выбор термического метода ее извлечения из рудных концентратов в качестве основного подхода. Этот традиционный

способ известен как пирометаллургический и состоит из двух основных операций: обжига руды и конденсации ртутных паров из технологических газов.

При обращении с ртутьсодержащими твердыми отходами наиболее широкое распространение получил именно термический способ демеркуризации (обжиг сырья – конденсация паров ртути – переработка ртутной ступы). Однако в большинстве случаев содержание ртути в огарках, направляемых в отвалы, составляет 25–26 мг/кг, что как минимум на порядок превышает ПДК (2.1 мг/кг). Более того, как справедливо замечал академик И. А. Шека еще в 70-х годах прошлого века, использование термодистилляционного метода в ртутных технологиях неизбежно сопряжено с заражением ртутью значительных удельных объемов газов и, следовательно, окружающей среды. Для снижения выбросов предлагалось переводить остаточную ртуть в стабильные соединения. Для этого на заключительной стадии переработки ртутных отходов использовалась продувка селеном или йодом, что приводит к переходу ртути в селениды или йодиды. Применение селена оказалось очень дорогим, при этом требуется хорошая герметизация рабочей камеры и системы подачи селена. Применение йода более привлекательно, но высокая коррозионная активность этого элемента не позволяет использовать его в рабочей камере. Обработка йодом отходов после выгрузки из установки также приводит к выбросу паров ртути в атмосферу.

Ртуть легко соединяется с хлором, образуя хлориды ртути $HgCl_2$. Это свойство ртути используется при проведении химической демеркуризации. В качестве реагентов рекомендуется применять растворы хлорного железа, кислые растворы перманганата калия, гипохлорит натрия или растворенный хлор [2, 4, 6]. Хорошие результаты получены при использовании гипохлорита натрия. Для извлечения ртути из раствора могут применяться разнообразные методы, в том числе восстановление муравьиной кислотой, цементация с использованием алюминия, электролиз, экстракция. Характеристика этих методов приведена в обзоре [4]. Химические методы позволяют в принципе обеспечить весьма вы-

сокую степень извлечения ртути и эффективную демеркуризацию различных объектов. Однако в каждом конкретном случае необходимо экспериментальным путем уточнять оптимальные условия выщелачивания ртути и выбирать наиболее рациональный способ извлечения ее из раствора. К тому же использование в данном процессе таких агрессивных реагентов, как хлор и(или) муравьиная кислота, еще больше повышают негативную нагрузку на окружающую среду.

Анализ различных способов ремедиации загрязненных ртутью территорий, выполненных в США в 2007 г. [6], показал, что наиболее востребованы технологии солидификации, основанные на физическом связывании полутанта в стабилизирующей массе, т. е. на уменьшении его растворимости, мобильности и токсичности. Однако узким местом стабилизационных технологий является отсутствие достоверной информации о длительности нахождения токсичного вещества в инкапсулированном состоянии [8]. Объекты ОАО НЗХК, подлежащие промышленной демеркуризации, находятся в черте мегаполиса с 1.5-миллионным населением, что делает невозможным применение термического, химического и стабилизационного методов ремедиации.

В силу изложенного нами предпринята попытка исследовать возможности извлечения ртути из загрязненных грунтов и строительных отходов низкотемпературным механическим методом с использованием промышленных центробежных концентраторов "Нельсон–Итомак". Принцип работы подобных концентраторов основан на использовании повышенной центробежной силы (от 60g до 200g). Цикл обогащения начинается с подачи ожижающей воды во вращающийся концентрирующий конус. Вода подается из водяной камеры через флюидизационные отверстия под высоким давлением. Затем через стационарную трубу питьевого подается пульпа. По достижении отражающей пластины внизу конуса пульпа направляется вверх под действием центробежной силы, заполняя рифли конуса снизу доверху. Концентрационная среда ("постель") оказывается сформированной, когда все рифли заполнены. Когда оптимальная флюидизация достигнута, частицы с высоким удельным весомдерживаются внутри конуса, а более лег-

кие частицы пустой породы выбрасываются из верхней части вращающегося конуса.

Обогащение с использованием классических гравитационных методов широко применяется для самых разнообразных полезных ископаемых – углей, железных, марганцевых, оловянных, вольфрамовых и других руд, а также для руд редких и благородных металлов, асбеста, каолина, мела и др. С целью оценить эффективность работы концентраторов "Нельсон–Итомак" в демеркуризационном процессе проведены эксперименты по извлечению ртути из строительных отходов и грунтов ОАО НЗХК [12].

Пробы грунтов (почвенно-техногенный слой) отобраны на участках промплощадки ОАО НЗХК с аномально повышенными содержаниями ртути. Все пробы разделяли на фракции +2.0 и -2.0 мм. Отквартовки из мелкой фракции без дальнейшей обработки направлялись в лабораторию для анализа на ртуть. Крупная фракция измельчалась в щековой дробилке, затем в вибропищевателе и также анализировалась на содержание Hg.

Пробы строительных отходов отбирались при реконструкции производственного корпуса из материала стен, пола на первом этаже здания и перекрытия на отметке +4.5 м. Эти пробы измельчались на щековой дробилке, затем отквартовки массой 200 г (представительные навески) истирались в пудру на вибропищевателе и анализировались на ртуть.

В результате выбраны наиболее "богатые" по содержанию ртути пробы грунтов и строительных отходов, которые подверглись сепарации на концентраторах "Нельсон–Итомак".

Пробы грунтов отбирались на участках с повышенным содержанием ртути. Грунт представлял собой почвенно-техногенный материал, состоящий из смеси почвы, суглинка и супеси с примесью щебня и гальки различных горных пород, обломками строительных материалов, редкими обломками графита, кусков гудрона и скрапа. Содержание ртути в мелкой (<2 мм) фракции грунтов составило в среднем 66 мг/кг, т. е. в 32 раза превышает ПДК для почв (2.1 мг/кг). Содержание ртути в крупнообломочном (>2 мм) материале более низкое и составляет 2.9 мг/кг, т. е. близко к ПДК для почв. Извлечение ртути на концентраторе производилось только из мелкой фракции грунта.

Перед обработкой проб в концентраторе создавалось искусственная легкая “постель” из кварцевого песка, добавлялись поверхностно-активные вещества (ПАВ) бытового применения, что благоприятствует процессу отделения фаз с высокой плотностью. Исходя из крупности материала и объема пробы, первичное давление в аппарате устанавливалось на уровне 12 кПа (1 кПа = 0.1 атм). Изменение давления к концу цикла обработки проб было незначительным. Данные по содержанию ртути в трех пробах грунта до и после отделения концентратов тяжелых компонентов и степени извлечения ртути приведены в табл. 1.

Для опыта по демеркуризации строительных отходов отобрана усредненная пробы массой 12 кг. Проба сначала измельчалась на щековой дробилке до размера 5 мм, далее – на вибропищевателе, до размера 0.5 мм. С использованием делителя Джонсона из усредненной пробы отобраны три независимых отквартовки, которые обрабатывали на концентраторах “Нельсон–Итомак”. Извлечение тяжелой фракции производилось без добавления кварца и ПАВ. Первоначальное давление флюидизационной воды задавалось на уровне 14–16 кПа, к концу процесса оно несколько возрастило. Результаты обогащения приведены в табл. 1.

Видно, что концентраторы “Нельсон–Итомак” позволяют извлекать из грунтов до 30 %

ртути. По данным РФА, в хвостах остается металлическая ртуть, сорбированная на поверхности глинистых частиц, а также ртуть, находящаяся в виде тонкодисперсной кристаллической фазы монтродитита (HgO). Из строительных отходов удается извлечь до 85 % депонированной в них ртути. Центробежная сепарация, таким образом, может быть использована для демеркуризации загрязненных грунтов и строительных отходов.

Предлагаемая схема переработки включает в себя одностадийное дробление, измельчение, классификацию, двухстадийную концентрацию с использованием “Нельсон–Итомак” концентрационного стола с получением металлической ртути, а также стущение и фильтрацию хвостов концентрации. Технологическая схема приведена на рис. 5.

Исходные строительные отходы и грунты крупностью ~340 мм с помощью погрузчика загружаются в приемный бункер агрегата среднего дробления СМД-521, дробленый материал крупностью ~80 мм посредством конвейера загружается в приемный бункер вместимостью 32.6 м³. Далее материал питателем подается в шаровую мельницу. Измельченный материал поступает для классификации в спиральный классификатор КСН-15. Пески классификатора возвращаются в мельницу для доизмельчения, а слив насосами перекачивается в приемный зумпф, расположенный

ТАБЛИЦА 1

Результаты извлечения ртути из грунтов и строительных отходов промплощадки ОАО НЗХК с помощью концентратора “Нельсон–Итомак”

Номер пробы	Содержание ртути, мг/кг		Извлечение ртути, %
	В исходных пробах	В хвостах после извлечения тяжелой фракции	
<i>Грунты</i>			
Г-11	74.0	54.9	25.8
Г-14	75.7	60.4	20.2
Г-15	61.0	33.2	45.6
Среднее			29.5
<i>Строительные отходы</i>			
20	3160	390	87.7
21	2900	450	84.5
22	2330	420	82.0
Среднее			84.7

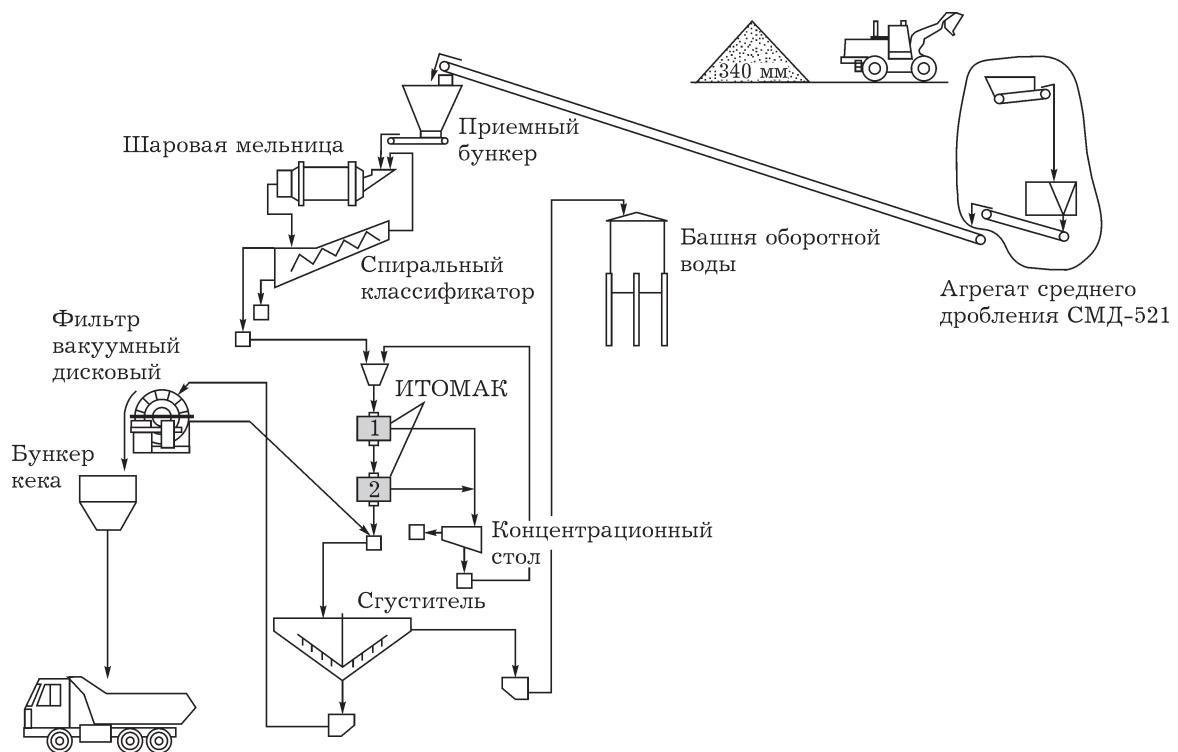


Рис. 5. Технологическая схема переработки твердых ртутьсодержащих отходов и строительных материалов на химико-металлургическом производстве ОАО НЗХК. Составлена А. В. Бабушкиным, И. М. Белозеровым, А. Г. Владимировым, В. А. Мининым.

женный перед концентраторами “Итомак”, что обеспечивает равномерную подачу материала. Хвосты “Итомак-1” поступают на “Итомак-2” для повторной чистки. Концентраты “Итомака” поступают на концентрационный стол для выделения металлической ртути. Хвосты стола с помощью насоса возвращаются на повторную чистку в концентраторы. Хвосты “Итомак-2” насосом перекачиваются в сгуститель. Сгущенный продукт поступает на фильтрацию в вакуумный дисковый фильтр. Кек фильтра направляется в бункер кека, откуда разгружается в машины и вывозится на площадку полусухого складирования. Слив сгустителя и фильтрат фильтра перекачиваются в башню оборотной воды объемом 200 м³. Оборотная вода из емкости подается в технологический процесс на измельчение, классификацию, центробежную концентрацию и концентрацию на столе. Свежая вода подается на смыв полов, который предусмотрен дважды в сутки и на восполнение потерь (вода с хвостами переработки). Для исключения попадания металлических предметов в мельницу после аг-

регата среднего дробления над конвейером устанавливается металлоуловитель.

Загрязненные ртутью грунты и строительные отходы ОАО НЗХК после количественного извлечения из них ртути по “холодной” технологии должны направляться на полигон постоянного хранения как материалы I класса опасности, поскольку в них остаются превышающие ПДК количества ртути, как в виде металла, так и в виде его оксида. В условиях хвостохранилища ОАО НЗХК, расположенного в непосредственной близости от границы Новосибирска, необходимо проведение дополнительной иммобилизации остаточной ртути посредством перевода ее химическими методами в труднорастворимые природоадаптированные химические соединения. На практике, как правило, в качестве такого соединения выбирают почти нерастворимый в воде сульфид ртути – HgS, присутствующий в природе в виде киновари (основное сырье для получения ртути) или метациннабарита. Вместе с тем промышленная иммобилизация остаточной ртути в санитар-

ных целях сопряжена с применением в избыточных количествах органолептически крайне нежелательных химических реагентов: сульфида натрия Na_2S либо сероводорода H_2S . Избыток любого из этих реагентов может привести к образованию растворимых в воде полисульфидов ртути.

ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ

На промплощадке ОАО НЗХК находятся здания и сооружения, подлежащие разборке. Их стены, пол и перекрытия содержат металлическую и окисленную ртуть. Для первичной обработки ртутьсодержащих отходов используется центробежная технология (концентратор “Нельсон–Итомак”), которая обеспечивает извлечение до 85 % металлической ртути [12]. Остальные 15 % ртути находятся в виде сорбированной на строительных отходах металлической ртути и ее окисленных форм (оксиды, галогениды). Для перевода всей оставшейся металлической ртути в окисленные формы, необходимого для последующего снижения класса опасности ртутьсодержащих строительных отходов, предложена окислительно-осадительная технология переработки ртутьсодержащих строительных отходов после “Итомака” на основе патента РФ [13]. Она основана на окислении оставшейся металлической ртути в отходах раствором пероксида водорода и последующем осаждении окисленной ртути путем обработки водным раствором реагента, переводящего ртуть в труднорастворимое соединение.

При реализации технологии окислительно-осадительной переработки хвостов ртутьсодержащих строительных отходов, прошедших обработку на центробежном концентраторе “Нельсон–Итомак”, происходит двухстадийная химическая реакция металлической ртути с пероксидом водорода с добавкой азотной кислоты:

$$\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{HgO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

В результате данной обработки дисперсная и адсорбированная металлическая ртуть, а также HgO переходят в единую химическую форму нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

При последующей обработке хвостов ртутьсодержащих строительных отходов 2 %

раствором карбоната натрия (Na_2CO_3) образуется практически нерастворимый основной карбонат двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$).

Реакция нитрата ртути (II) с карбонатом натрия описывается уравнением

$$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO} \downarrow + \text{CO}_2$$

В результате окислительно-осадительной переработки хвостов ртутьсодержащих строительных отходов вся ртуть в них переводится в не растворимый в воде осадок красно-коричневого цвета основного карбоната двухвалентной ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$).

Для реализации технологии окислительно-осадительной переработки хвостов ртутьсодержащих строительных отходов, прошедших обработку на центробежном концентраторе “Нельсон–Итомак”, предложена двухступенчатая двухконтурная технологическая схема. На первой ступени она предусматривает обработку ртутьсодержащих строительных отходов реагентом № 1 – смесью 1.2 % раствора пероксида водорода и 1 % раствора HNO_3 – в течение 1 ч (время разложения H_2O_2 на строительных отходах).

После разделения суспензии сгущением и фильтрованием твердая фаза направляется на вторую ступень обработки, с использованием реагента № 2 (2 % раствора карбоната натрия Na_2CO_3), а реагент № 1 выводится в промежуточную емкость на доукрепление пероксидом водорода и азотной кислотой и далее на обработку новой партии ртутьсодержащих строительных отходов. Разделение суспензии в два этапа (сначала сгущением суспензии, а затем фильтрованием осадка) позволяет более эффективно использовать фильтровальное оборудование.

На переработку отправляются полученные твердые ртутьсодержащие отходы I класса опасности. После обработки в центробежном поле класс опасности понижается до II категории, а после реагентной обработки полученные отходы переходят в III класс опасности, что позволяет проводить их геоконсервацию.

Таким образом, технологическая схема позволяет реализовать две ступени обработки ртутьсодержащих строительных отходов: сначала реагентом № 1, а затем реагентом № 2 – при двух контурах разделения твердых и жидких фаз. После обработки ртутьсодержащих строительных отходов реагентом

№ 2 и разделения суспензии сгущением и последующим фильтрованием твердая фаза, содержащая природоадаптированный нерастворимый в воде основной карбонат двухвалентной ртути, с концентрацией ртути в ней около 0,4 г/кг (III класс опасности) направляется на захоронение, а реагент № 2 выводится в промежуточную емкость на доукрепление карбонатом натрия Na_2CO_3 . Содержание ртути в твердой и жидкой фазах после переработки определяется химическим анализом. По результатам химического анализа также определяется концентрация пероксида водорода, азотной кислоты и карбоната натрия в реагентах, производится доукрепление реагентов № 1 и 2.

Данная схема позволяет многократно использовать реагенты, корректируя их составы по мере снижения в них расходуемых веществ.

ВЫВОДЫ

1. Построена гидрогеологическая модель динамики подтопления промышленной площадки ОАО НЗХК, а также экогеохимическая модель поведения ртути в системе “грунт – почва – вода”.

2. Установлено, что ртутные техногенные аномалии, расположенные на промышленной площадке ОАО НЗХК, сконцентрированы в техногенно-почвенном слое (0–1 м) и не представляют собой угрозу для Новосибирска.

3. Предложен низкотемпературный механохимический (центробежный) способ реабилитации ртутьсодержащих грунтов и строительных отходов.

4. Для промышленной площадки ОАО НЗХК запатентован [13] способ санитарной иммобилизации остаточной ртути в твердых отходах посредством ее перевода в нерастворимые в воде основные соли ртути – предпочтительно в карбонат и(или) сульфат, присутствующий в природе в виде минерала шуеттита, с составом $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)$.

5. Сочетание механохимической сепарации и химической иммобилизации остаточной ртути в одном технологическом цикле, по мнению авторов, не только позволит решить экологические проблемы ОАО НЗХК, но и открывает хорошие перспективы для применения при демеркуризации ртутьсодержащих

отходов на золотодобывающих приисках и химико-металлургических производствах, как в России, так и за рубежом.

Авторы признательны д-ру геол.-мин. наук А. П. Кривенко (ИГМ СО РАН) и д-ру физ.-мат. наук А. А. Кошеварову (ГИиЛ СО РАН), чьи работы легли в основу проведенного исследования. Особую благодарность авторы выносят дирекции ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», без чьей поддержки выполнение предпринятых исследований было бы невозможным. Инженерно-техническую помощь в изучении ртутьсодержащих отходов промплощадки ОАО “Новосибирский завод химконцентратов” оказали А. А. Айриянц, А. Е. Богуславский, О. П. Герасимов, И. В. Кармышева, Т. В. Мирясова, О. Г. Порфириев и В. П. Раевский, которым авторы искренне благодарны.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО ТВЭЛ, ОАО НЗХК ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2012–2013 гг.” (проект № 2012-1.2.1-12-000-2008-8340).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Козин Л. Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата, 1964. 168 с.
- 2 Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: Справочник. М.: Химия, 1989. 122 с.
- 3 Таун Д. У., Стикни У. А. Обогащение и металлохимическая обработка сложных ртутных продуктов. М.: Цветметинформация, 1967. 24 с.
- 4 Узбеков А. А., Ноэль А. Ю. Аналитический обзор методов санитарной демеркуризации объектов техногенного происхождения. Киев: Квантел, 2003. 184 с.
- 5 Янин Е. П. // Материалы Международного симпозиума “Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты”. Москва, ГЕОХИ РАН, 7–9 сентября, 2010. С. 466–471.
- 6 Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. US EPA. August 2007. P. 262–265.
- 7 Бабушкин А. В., Белозеров И. М., Владимира А. Г., Минин В. А., Подлипский М. Ю., Кривенко А. П., Айриянц А. А. // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность”. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 171–174.
- 8 Бабушкин А. В., Белозеров И. М., Островский Ю. В., Зaborцев Г. М., Кривенко А. П., Владимира А. Г. // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность”. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 174–178.
- 9 Владимира В. Г., Кошеваров А. А., Владимира А. Г., Бабушкин А. В., Макаренков В. А., Порфириев О. Г. // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность”. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 178–179.
- 10 Левченко Л. М., Косенко В. В., Галицкий А. А., Бадмаева Ж. О. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 1. С. 125–132.

- 11 Бабушкин А. В., Владимиров А. Г., Белозеров И. М., Островский Ю. В., Владимиров В. Г., Подлипский М. Ю. // Материалы Всерос. науч.-практ. конф. "Геолого-геохимические проблемы экологии". Москва, ИМГРЭ. 2012. С. 33–34.
- 12 Чапаев И. Г., Бабушкин А. В., Владимиров А. Г., Криденко А. П., Белозеров И. М., Айриянц А. А., Богус-лавский А. Е., Подлипский М. Ю., Кудрин В. Е., Герасимов О. П. // Вторая Междунар. науч.-практ. конф. "Актуальные проблемы экологии и природопользования в Казахстане и сопредельных территориях". Павлодар, 2007. С. 321–323.
- 13 Пат. 2342449 РФ, 2008.