

**Бессонов В.В., Янин Е.П. Загрязнение городских почв ртутью: современные способы оценки и деконтаминации // Экологическая экспертиза, 2005, № 3, с. 63-78.**

Введение

Для России проблема деконтаминации (очистки) земель, загрязненных тяжелыми металлами и другими поллютантами, является очень актуальной. В стране насчитывается около 100 тыс. опасных производств и объектов, из них 3 тыс. химических, что априори предопределяет вероятность химического загрязнения участков их размещения и ближайших окрестностей. Около 10% городов страны имеют высокий уровень техногенного загрязнения среды обитания. Наиболее острыми экологическими проблемами городского землепользования считаются химическое загрязнение, захламливание и механическое нарушение земель, а также малые темпы их рекультивации. Особую проблему представляет загрязнение городских и промышленных территорий ртутью. В настоящее время в окрестностях российских действующих или выведенных из строя хлорно-щелочных, целлюлозно-бумажных, электроламповых, приборостроительных заводов, предприятий по производству хлорвинила, красителей, изотопов лития существуют интенсивные зоны ртутного загрязнения (суммарное количество аккумулированной в почвогрунтах ртути в целом по стране оценивается не менее чем в 3000 т). Высокими уровнями содержания ртути в почвах отличаются территории, испытывающее влияние выбросов предприятий цветной металлургии. Во многих городах страны широко распространено также загрязнение ртутью производственных и жилых помещений, прилегающих территорий, в том числе, нередко, за счет случайных или преднамеренных разливов металлической ртути.

Способы оценки опасности ртутного загрязнения

Принятие обоснованных решений относительно необходимости деконтаминации загрязненных ртутью почв должно базироваться на законодательно установленных регламентах, четко определяющих пороговые («опасные» и «безопасные») уровни содержания поллютанта.

В России нормативно-методические основы осуществления государственного санитарно-эпидемиологического надзора за санитарным состоянием почв населенных пунктов изложены в специальном документе, который утвержден 7 февраля 1999 г. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации и введен в действие с 5 апреля 1999 г.: «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания. МУ 2.1.7.730-99» [4]. Этот документ является основным в данной сфере деятельности и предназначен для учреждений Государственной санитарно-эпидемиологической службы Российской Федерации и специальных служб

федеральных органов исполнительной власти, осуществляющих ведомственный санитарно-эпидемиологический надзор.

Согласно указанному документу, под химическим загрязнением почвы понимается изменение ее химического состава, возникшее под прямым или косвенным воздействием фактора землепользования (промышленного, сельскохозяйственного, коммунального), вызывающего снижение качества (состояния) почвы и возможную опасность для здоровья населения. Основными критериями гигиенической оценки химического загрязнения почв являются ПДК (предельно допустимые концентрации) химических веществ, которые представляют собой комплексный показатель безвредного для человека содержания данного вещества, так как используемые при их обосновании критерии отражают возможные пути воздействия на контактирующие с почвой среды (воздух, воды, растения, биологическую активность почвы, процессы ее самоочищения).

К сожалению, однозначное использование существующих ПДК с точки зрения обоснования необходимости мероприятий по очистке загрязненных ртутью почв, особенно в условиях города, не только затруднено, но и не всегда возможно.

Как известно, обоснование ПДК химических веществ в почве основывается на 4 основных показателях вредности, устанавливаемых экспериментально и характеризующихся соответствующими концентрациями данного вещества в почве:

1) Транслокационный показатель вредности. Он характеризует переход (возможность перехода) вредного вещества из почвы в растения, т. е., иначе говоря, если содержание этого вещества в почве превышает установленную по данному показателю вредности предельную концентрацию, то оно (вещество) способно переходить в растения и накапливаться там в содержаниях, превышающих установленную для растений ПДК (речь в данном случае идет о сельскохозяйственных растениях).

2) Миграционный водный показатель вредности. Он характеризует способность перехода вредного вещества из почвы в грунтовые воды и водоисточники (поверхностные), т. е., если содержание данного вещества в почве превышает установленную по этому показателю вредности предельную концентрацию, то оно (вещество) способно переходить (*мигрировать*) в воды и с течением времени концентрироваться в них в содержаниях, превышающих установленную для воды ПДК.

3) Миграционный воздушный показатель вредности. Он характеризует возможность перехода вредного вещества из почвы в атмосферный воздух (с достижением концентраций, превышающих уровень ПДК, установленный для атмосферного воздуха).

4) Общесанитарный показатель вредности. Он характеризует влияние загрязняющего вещества на самоочищающую способность почвы и ее биологическую активность.

Тот показатель вредности, который имеет наименьшую пороговую величину, избирается как лимитирующий показатель вредности и принимается за ПДК данного химического элемента (вещества) в почве. Следует отметить, что практически для всех гигиенически нормируемых в почве

химических элементов таким лимитирующим показателем (т. е. самым «жестким») является транслокационный (учитывающий возможный переход загрязняющего вещества в сельскохозяйственные растения. Значения других показателей могут быть существенно выше (т. е. «мягче»).

Согласно упомянутым выше Методическим указаниям, оценка химического загрязнения почвы проводится по каждому химическому веществу с учетом следующих положений (при этом какие-либо количественные параметры, необходимые для учета этих положений, отсутствуют, так что речь в сущности идет об экспертной оценке «степени опасности загрязнения»):

1) опасность загрязнения почвы тем выше, чем больше фактическое содержание поллютанта превышает его ПДК, что может быть выражено коэффициентом опасности  $K_0 = C/ПДК$  (где  $C$  – реальная, установленная концентрация вещества в почве), т. е. опасность загрязнения тем выше, чем больше значение  $K_0$  превышает единицу;

2) опасность загрязнения тем больше, чем выше класс опасности поллютанта, его персистентность (устойчивость), растворимость в воде и подвижность в почве, а также чем больше мощность загрязненного слоя;

3) опасность загрязнения тем выше, чем меньше буферная способность почвы, т. е. чем меньше ее способность противостоять вредному воздействию; говоря проще, чем ниже содержание гумуса (органического вещества) в почве, легче ее механический состав (т. е. чем больше содержание песчаных фракций) и выше кислотность почвы (обычно характеризуемой значениями рН водной вытяжки из почвы), тем опаснее ее загрязнение химическими веществами.

В Методических указаниях подчеркивается, что при загрязнении почвы одним веществом неорганической природы (т. е., например, ртутью) оценка степени загрязнения проводится с учетом класса опасности компонента загрязнения, его ПДК и максимального значения допустимого уровня содержания элемента ( $K_{max}$ ) по одному из четырех показателей вредности. В частности, ПДК ртути в почве обоснована на следующих предельных уровнях ее содержания, установленных по различным показателям вредности (табл. 1).

Как следует из приводимой таблицы, наименьшая пороговая величина характерна для транслокационного показателя вредности, характеризующий переход вещества из почвы (главным образом пахотного горизонта) в растения (сельскохозяйственные), которая и принимается в качестве ПДК ртути в почве (2,1 мг/кг). Для оценки степени (категории) загрязнения почвы ртутью, исходя из положений Методических указаний [4], используется следующий подход (табл. 2).

Таблица 1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) ртути в почве и допустимые уровни ее содержания по показателям вредности [4]

ПДК, мг/кг	Показатели вредности и значения их лимитирующих концентраций, мг/кг			
	Транслока- ционный	Миграционный		Общесани- тарный
		водный	воздушный	
2,1	2,1	33,3	2,5	5

Таблица 2. Критерии оценки степени загрязнения почв ртутью (по [4])

Содержание ртути в почве, мг/кг	Категория загрязнения почвы ртутью
От 2 фоновых значений <sup>1</sup> до ПДК, т. е. от 0,12 до 2,1	Слабая
От ПДК до <i>Kmax</i> , т. е. от 2,1 до 33,3	Очень сильная <sup>2</sup>
Больше <i>Kmax</i> , т. е. больше 33,3	Очень сильная <sup>2</sup>

<sup>1</sup> В качестве фонового значения взято среднее содержание ртути в почвах мира, равное 0,06 мг/кг (такой уровень типичен для многих фоновых, т. е. незагрязненных почв); <sup>2</sup> в Методических указаниях приведено именно так (хотя в первом случае, очевидно, логичнее указать категорию «сильная»).

Таким образом, в практической деятельности под ПДК ртути подразумевается ее максимальное количество (выражаемое в мг/кг абсолютно сухой почвы) в пахотном горизонте почв, установленное в экстремальных почвенно-климатических условиях. Это количество гарантирует отсутствие отрицательного (прямого или опосредованного через контактирующие с почвой среды) воздействия на здоровье человека, его потомство, санитарные условия жизни населения, самоочищающую способность почвы. Например, в Приказе Минздрава РФ и Госкомсанэпиднадзора РФ от 05.10.1995 № 280/88 «Об утверждении временных, опасных веществ и производственных факторов, а также работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры работников» приводится значение ПДК ртути в почве, равное 2,1 мг/кг, и особо подчеркивается, что оно относится именно к пахотному горизонту почв. Именно такой уровень ПДК ртути – 2,1 мг/кг – используется в качестве лимитирующего (опасного) в «Методических рекомендациях по определению степени загрязнения почв и при проведении инвентаризации территорий, требующих рекультивации», которые призваны обеспечить единый подход к осуществлению указанных процедур в г. Москве [10]. Здесь следует отметить, что, к сожалению, в Указаниях [4], как и во многих других нормативных и методических документах (см., например, 8-10, 13)), установление категории загрязнения носит формальный характер, поскольку о необходимости очистки (деконтаминации), об условиях ее проведения и о порядке утилизации загрязненных грунтов ничего не говорится. В существенной мере такая ситуация обусловлена явной неопределенностью используемого нормативного уровня ртути в почвах и отсутствием нормативно определенного регламента определения степени загрязнения этим металлом почв. Например, в пределах г. Москвы, согласно данным одного из авторов упомянутых выше Рекомендаций, около 6 км<sup>2</sup> городских почв и грунтов характеризуются уровнями содержания ртути выше уровня ПДК (> 2,1 мг/кг) [16], т. е. характеризуются очень сильной категорией загрязнения и, таким образом, подлежат немедленной рекультивации, которая, насколько известно, до сих пор и не проведена.

В пределах значительной части современных городов, а тем более в пределах производственных зон сельскохозяйственные растения не выращиваются (так сказать, по определению), а возможное поступление и последующее накопление ртути, скажем, в декоративных и т. п. расте-

ниях с гигиенической точки зрения серьезной опасности не представляет. Более того, в данном случае растения являются своеобразными фиторемедиантами окружающей среды, способствуя ее очищению от техногенного загрязнения. Например, в документе [10], рекомендованном для определения степени загрязнения городских почв и проведения инвентаризаций территорий, требующих рекультивации, в г. Москве, сказано, что рекультивация почв, характеризующихся «умеренно опасным» и «опасным» загрязнением тяжелыми металлами (в том числе ртутью), предполагает «размещение древесных культур и травянистых растений, устойчивых к загрязнению» (с. 36).

Таким образом, если руководствоваться логикой составителей документа [10], то использование для оценки опасности ртутного загрязнения городских почв значения ПДК ртути в 2,1 мг/кг (соответствующего лимитирующему значению транслокационного показателя) просто бессмысленно. Очевидно, что для подобной оценки необходимо применять лимитирующие значения других показателей вредности, причем с дифференцированием для верхнего слоя почв и более глубоких слое городских грунтов. В частности, для верхнего слоя почв (скажем, верхних 30 см, соответствующих «пахотному горизонту» почв) в качестве нормативного показателя более логично использование концентрации в 2,5 мг/кг, установленной как лимитирующей по миграционному воздушному показателю вредности (т. е. с точки зрения поступления ртути в атмосферный воздух). Для более глубоких горизонтов почв (например, от уровня в 0,3 м и вниз по почвенному профилю, скажем, до материнской породы) оценку степени опасности их ртутного загрязнения обоснованно проводить, основываясь на значении общесанитарного показателя вредности, равного 5 мг/кг. Собственно для городских грунтов (материнских пород) оценку степени опасности их загрязнения ртутью следует проводить с позиций возможности поступления ртути в грунтовые воды и последующего концентрирования в них выше уровня ПДК для вод, т. е. по миграционному водному показателю вредности, лимитирующая концентрация для которого установлена в 33,3 мг/кг (представляется, что существенно завышена и совершенно не учитывает формы нахождения ртути в почвогрунтах в нативных условиях).

Здесь надо отметить, что в Западной Европе уже относительно долгое время используется достаточно простая, но строго регламентированная нормативная база, определяющая необходимость проведения практических мероприятий по оценке и деконтаминации загрязненных ртутью (и другими поллютантами) городских почв. Так, сейчас во многих западноевропейских странах используется трехуровневая система нормативов предельно допустимых концентраций химических элементов и их соединений в почвах с соответствующими каждому уровню правовыми требованиями в отношении ограничения объема эмиссий, видов землепользования и необходимости проведения работ по деконтаминации и восстановлению загрязненных территорий, часто с дифференцированием методов очистки по срокам достижения необходимого результата (нормативной концентрации поллютанта). В свое время такой подход к оценке загрязнения почв был законодательно принят в Нидерландах [22], а затем в других странах Западной Европы.

В настоящее время используемый подход (несколько модернизированный) в общем случае базируется на следующих принципах. Так, очистка (деконтаминация) или изоляция загрязненных (например, ртутью) почв осуществляется в тех случаях, когда концентрация поллютанта превышает норматив известного голландского списка – так называемую величину *C* (*Dutch C value*, или *intervention value*). Эта величина представляет собой концентрацию поллютанта, при которой необходимо срочное проведение соответствующих деконтаминационных (демеркуризационных) работ; для ртути такая «минимально-опасная» концентрация составляет 10 мг/кг. Этот норматив базируется на токсикологических и экотоксикологических предельных значениях концентраций поллютантов, учитывающих возможные риски для человека и экосистем. В ходе проведения деконтаминационных работ в почвах участка, отнесенного к загрязненным, должны быть достигнуты концентрации поллютантов, которые в упомянутом голландском списке не превышают величину *A* (*Dutch A value*, или *target value*), которая соответствует «целевому, требуемому» уровню содержания данного вещества в почве (так сказать, абсолютно безопасному для человека и экосистемы); для ртути такая безопасная концентрация определена в 0,3 мг/кг. В практике используется также величина *B* (*Dutch B value*), или так называемый средний уровень (*middle value*) содержания поллютанта, который определяется как  $\frac{1}{2} (target\ value + intervention\ value)$  и является значением, вызывающим определенную озабоченность и указывающим на необходимость проведения дополнительных (детальных) исследований.

Безопасные концентрации (*target value*) служат базовыми значениями, при которых химические элементы (это либо точно известно, либо предполагается) не влияют на природные свойства почвы. Опасные концентрации (*intervention value*) представляют собой максимальный уровень содержания данного элемента, при превышении которого требуется очистка (деконтаминация) почв, поскольку возникает угроза для здоровья человека или нормального функционирования экосистемы в целом. Обычно деконтаминационные работы осуществляются в тех случаях, если концентрации хотя бы одного химического вещества или элемента (например, ртути), равные или превышающие этот уровень (т. е. *intervention value*), обнаружены в объеме почвы (грунтов), большем чем 25 м<sup>3</sup>.

Указанные выше различные нормативные значения концентраций ртути определены для так называемой стандартной почвы, т. е. почвы, содержащей 10% органического вещества и 25% глинистых частиц. Хорошо известно, что реальные концентрации ртути (как и других металлов) в почвах изменяются в зависимости от содержания в них глинистых и(или) органических веществ. Именно поэтому в каждом конкретном случае проводится специальная коррекция почвенного типа по следующей формуле:

$$I_b = I_{st} \times \frac{A + (B \times \%_{\text{гл}}) + (C \times \%_{\text{орг}})}{A + (B \times 25) + (C \times 10)},$$

где  $I_b$  – опасная концентрация в релевантной почве (мг/кг);  $I_{st}$  – опасная концентрация в стандартной почве (мг/кг);  $\%_{\text{гл}}$  – процентное содержание глины в релевантной почве;  $\%_{\text{орг}}$  – процентное содержание органического вещества в релевантной почве, которое составляет минимум 2% и максимум 30%;  $A, B, C$  – константы, зависящие от свойств исследуемого химического элемента (для ртути они соответственно равны 0,2; 0,0034 и 0,0017). Скорректированная таким способом величина концентрации поллютанта, учитывающая физико-химические особенности почвы, используется для соответствующей оценки ее состояния с целью определения необходимых действий (например, проведения дополнительных исследований или осуществления деконтаминационных работ).

Не исключено, что именно такой подход к оценке степени и масштабов техногенного загрязнения и эколого-токсикологической опасности городских почв с целью определения необходимости осуществления работ по их деконтаминации и восстановлению должен законодательно внедряться и в нашей стране.

#### Способы деконтаминации загрязненных ртутью почв

В настоящее время в России формально функционируют порядка 50-60 демеркуризационных предприятий (станций демеркуризации), которые в основном осуществляют утилизацию вышедших из строя ртутьсодержащих изделий и приборов, ртутный мониторинг и демеркуризацию различных помещений; некоторые из них проводят рафинирование некондиционной металлической ртути [1, 2, 7, 11]. На большинстве таких предприятий используются демеркуризационные установки, в основу которых положены термический или термовакуумный методы демеркуризации; на некоторых применяется морально и технологически устаревший гидрометаллургический способ утилизации ртутьсодержащих отходов потребления [7]. На некоторых станциях демеркуризации используется прогрессивная вибропневматическая технология переработки люминесцентных ламп.

Несмотря на то, что отдельные отечественные изготовители термических и термовакуумных установок демеркуризации декларируют в рекламных материалах, что на таких установках можно перерабатывать (утилизировать) ртутные лампы разного типоразмера, ртутные термометры, а также загрязненные ртутью почвы, шламы и т. д. [12], практически все ныне существующие в России станции демеркуризации технологически не готовы к полномасштабной и экологически безопасной утилизации значительных объемов загрязненных ртутью почв и грунтов. В лучшем случае демеркуризационные предприятия осуществляют сбор металлической ртути, механическое изъятие загрязненных ртутью грунтов и, как правило, их вывоз на свалки и полигоны захоронения. Действительно, в нашей стране, в лучшем случае, практически всегда практиковался так называемый механический способ рекультивации химически интенсивно загрязненных почв и грунтов, предусматривающий изъятие загрязненного материала и его вывоз на свалки. Например, в Реко-

мендациях [10], для рекультивации загрязненных тяжелыми металлами почв селитебных и промышленно-транспортных территорий предлагаются (вернее, декларируются) следующие способы (у авторов «методы»): 1) вывоз и утилизация почвы на спецполигонах, 2) изоляция загрязненных участков, 3) вынесение источников загрязнения за пределы жилой зоны. К сожалению, не совсем понятно, что представляет собой «утилизация почвы на спецполигонах», поскольку в России не существует ни одного спецполигона, на котором бы загрязненная почва утилизировалась, т. е. перерабатывалась, употреблялась с пользой. Речь, судя по всему, идет о простом захоронении почвы и присутствующих в ней поллютантов на свалке (полигоне). Совершенно не ясно также каким образом осуществляется так называемая «изоляция загрязненных участков» (огораживаются забором и по периметру ставится охрана? – Авт.). Третий способ, предлагаемый составителями Рекомендаций – вынесение источников загрязнения за пределы жилой зоны – безусловно, эффективен, однако ничего не говорится о том, как это «вынесение» ликвидирует уже накопленное в почвах загрязнение.

Здесь самое время обратиться к мировому опыту. В настоящее время в развитых странах мира проблеме очистке загрязненных в процессе человеческой деятельности городских почв уделяется пристальное внимание [5, 6, 18, 19]. В ряде стран законодательно утверждены нормативы содержания загрязняющих веществ в почвах, при которых необходимо обязательное и немедленное проведение работ по восстановлению зараженных территорий. Во многих странах при поддержке и непосредственном участии государства создана целая индустрия по выявлению, инвентаризации и оценке экологической значимости техногенно нарушенных территорий (независимо от их размеров), по очистке и восстановлению загрязненных почв; существуют прикладные и научные фирмы и компании, специализирующие на очистке почв и переработке загрязненных материалов, на разработке соответствующих технологий, профессиональные объединения предприятий, занимающихся деконтаминацией загрязненных участков; функционируют предприятия по производству необходимого оборудования и строительству заводов по очистке почв; издаются специальные журналы и проводятся конференции, посвященные проблемам деконтаминации окружающей среды. В частности, уже состоялось несколько Международных конференций по загрязненным почвам и мерам их реабилитации. На 7-й подобной конференции, состоявшейся в 2000 г. в г. Лейпциге, рассмотрено более 500 сообщений; проведено 26 лекционных сессий, 7 семинаров, 9 специальных сессий, техническая сессия Агентства по охране окружающей среды США, сессии по отдельным странам и регионам (земли Саксония и Саксония-Ангальт, Германия; Каталония, Испания; Италия; Великобритания; Голландия), семинар по спутниковому обнаружению заброшенных предприятий, а также различные встречи для обсуждения вопросов координации деятельности [20].

Анализ публикаций показывает, что для деконтаминации (демеркуризации) почв и грунтов чаще всего используются физические, термические (тепловые), химические (экстракционные), паровакуумные, электрокинетические, гидрометаллургические способы, а также различные их соче-

тания, в некоторых случаях – витрификация, [5, 6, 18, 20, 24, 30]. При этом загрязненные почвы и грунты могут обрабатываться после их предварительного механического изъятия или непосредственно на месте загрязнения (т. е. без изъятия). Некоторые технологии реализуются как на небольших (мобильных, передвижных) заводах, так и на достаточно крупных предприятиях с производительностью более 100 т загрязненного материала в час [24].

Методы термообработки (тепловой обработки) 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 (мобильные), потенциально подвижные (мобилизуемые) и неподвижные (немобильные). В практике деконтаминационных работ к подвижным (мобильным) формам относятся адсорбированные, карбонатные и органические соединения металлов; к слабоподвижным и неподвижным – кристаллические оксиды металлов, силикаты, а также соединения, извлекаемые царской водкой [28]. Эксперименты, выполненные авторами цитируемой статьи, показали, что с увеличением температуры обработки загрязненной почвы подвижность тяжелого металла уменьшается, что обусловлено повышением степени его фиксации частицами почв. Так, после обработки почв при температуре 800°C в них в основном остаются тяжелые металлы, связанные с труднорастворимыми соединениями, извлекаемыми царской водкой, с кристаллическими оксидами, а также с силикатами. После обработки при 1000°C в почве преобладают силикатные соединения металлов. Поскольку в зонах загрязнения для многих тяжелых металлов обычно характерно преобладание подвижных и потенциально подвижных форм нахождения, то температура обработки в 600-800°C, по мнению авторов указанной 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) [25]. 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 [35]. В процессе экспери-

ментов проводилась фитотоксикологическая экспертиза качества очистки, основанная на выращивании 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 в настоящее время считается, что термические методы достаточно эффективны для демеркуризации загрязненных почвогрунтов. Некоторые тепловые технологии уже имеют крупномасштабное внедрение [24]. В частности, тепловые способы очистки загрязненных почв и грунтов (в различных модификациях) получили широкое распространение в США, Нидерландах и во Франции, где несколько подобных технологий имеют широкое применение для демеркуризации предварительно изъятых почв [30]. Считается, что преимущество тепловой технологии заключается в максимально полном извлечении ртути из загрязненного материала, хотя и возникают определенные проблемы при очистке таких пористых материалов, как кирпичи и шламы.

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 загрязненных материалов. 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 [31]. Загрязненный ртутью материал (например, 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 (термически разлагающихся) соединений, из которых элементарная ртуть легко удаляется на стадии термообработки, либо же эти соединения способны реагировать с серой, содержащейся в загрязненном материале, образуя устойчивые сернистые соединения. В качестве аддитива используют, например, CaO, который способствует разложению галоидных соединений и стабилизации серы. Это, в частности, резко снижает концентрацию SO<sub>2</sub> в отходящих газах, образующихся при термической обработке загрязненного материала. Термообработка проводится в особом устройстве, состоящего из печи, конденсатора и колонки для очистки образующихся 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 то-

варный продукт. Очищенный материал имеет концентрацию ртути ниже гигиенических нормативов.

В.А. Королев и др. [6] 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 был особенно эффективен в отношении соединений ртути, углеводородов, ацетона, бензина.

Германскими специалистами предложен способ очистки от ртути и других поллютантов загрязненной почвы и подобных материалов [36]. Он заключается в том, что зараженная 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 металлическую 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*» [23]. 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  $\text{RX}$  или  $\text{RX}_2$ , где R выбирается из группы K, Li, Na, Ca или  $\text{NH}_4$ , 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 и то, что рабочая температура, при которой протекает процесс, находится в диапазоне всего лишь  $20\text{-}65^{\circ}\text{C}$ .

Итальянские исследователи провели теоретические и экспериментальные исследования процессов очистки почв от тяжелых металлов (в том числе от ртути) с использованием промывки и выщелачивания [21]. Эксперименты проводились в реакторе с механическим перемешиванием проб исходного материала и применением растворов уксусной, лимонной и соляной кислот, а также раствора хлористого кальция, применявшихся на стадиях промывки и выщелачивания исследуемых проб почв. Установлена возможность и эффективность разработанной технологии для очистки зараженных металлами почв. В другом исследовании в качестве экстрагентов ртути и других тяжелых металлов использовались слабые органические кислоты (цитрат аммония, смеси,

содержащие тетраты или оксалаты и цитраты, а также этилендиаминтетрауксусная и диэтилен-триаминпентауксусная кислоты) [38].

В США разработан многоступенчатый способ демеркуризации твердых материалов (типа шламов и т. д.), базирующийся на гидрометаллургическом процессе удаления ртути и ее соединений [29]. Он включает обработку зараженных материалов кислотой, хлористым натрием и гипохлоритом натрия в течение достаточного промежутка времени 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.

Некоторые эксперты считают [24], что гидрометаллургические способы очистки почв должны получить более широкое, чем, например тепловые, распространение, поскольку имеют более низкую стоимость, отличаются меньшей эмиссией, поскольку можно избежать образования сточных вод благодаря повторному использованию расходуемой жидкости; они также отличаются меньшим расходом энергии. Тем не менее к существенным недостаткам гидрометаллургических способов относятся коррозия заводского оборудования, образование хлористых соединений ртути, эмиссия хлора и выщелачивание реагентов, растворяющих карбонаты в грунтах.

Трудность очистки загрязненных ртутью почв, особенно в пределах промышленных площадок, нередко определяется разнообразием форм существования металла, в том числе в виде комплексных соединений. С этой целью в США (Пенсильвания) было проведено изучение ртутьсодержащих сложных по составу отходов бывшего завода по производству фталатангидрида [34]. В ходе экспериментов определялась возможность извлечения ртути такими растворителями, как  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ртуть была выделена в виде нерастворимого сульфида  $\text{HgS}$  в результате добавления раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  к фильтратам, полученным в ходе обработки отходов последовательной смесью  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  и раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В общей сложности было извлечено 87% ртути, первоначально содержащейся в отходах. Этот способ, считают его авторы, позволяет получать ртуть в виде рециклируемого продукта, он может использоваться для очистки ртутьсодержащих отходов перед их размещением или захоронением.

Для очистки почв от летучих металлов и органических соединений рекомендуются также способы, основанные на применении электрического тока, в том числе совместно с различными растворителями [5, 6, 18, 30]. Так, в США запатентовано несколько изобретений, относящихся к процессам и устройствам для удаления органических и неорганических поллютантов, включая

тяжелые металлы, из различных материалов, в том числе из загрязненных почв, илов, глин, рыхлых отложений, водных суспензий [32, 33]. Один из предлагаемых способов основан на пропускании электрического тока через суспензию загрязненной почвы, которая подвергается специальной промывке [32]. Вода, используемая для этих целей, содержит специальные 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 матрицы (собственно почвенного материала) и поллютантов, концентрирующихся в ней, может происходить и с использованием специального осадительного бассейна. В конечном счете, водная суспензия очищается и используется для подготовки следующей порции почвенной суспензии, а восстановленный почвенный материал обезвоживается и возвращается на первоначальный участок.

Китайскими исследователями проведены эксперименты по удалению элементарной ртути и метилртути из загрязненных почв путем применения электрического поля [39]. 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  $\text{OH}^-$ , образующихся на катоде, были применены буферные растворы или катиониты. Это привело к заметному 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 (осадков сточных вод, шламов и т. п.) в Германии предложен способ, основанный на обработке материала (например, складированного в кучи) газом в восстановительных условиях, что обуславливает переход указанных химических элементов в водорастворимое состояние с последующей их сорбцией или осаждением из жидкой фазы [37]. В качестве газа-восстановителя используются метан, водород, дымовые отходящие газы или их смеси с азотом (могут использоваться и инертные газы, если обрабатываемый материал содержит в достаточном количестве вещества с восстановительными свойствами – гумус, опилки и т. п.). Подобная обработка активизирует деятельность микроорганизмов, содержащихся в обрабатываемом материале, что соответственно способствует разложению вредных веществ. Данный способ может быть рекомендован также для обработки осадков сточных вод и т. д.

В России опытно-исследовательские работы по использованию электрокинетического метода для очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов ведутся на предприятии МосНПО «Радон» [14, 15]. 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 [17]. 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 практического использования в очищаемом грунте создают две катодные и анодную полости, в которых 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 [27]. 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 [26]. 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. Данная технология может быть достаточно эффективной при санации территорий промышленных предприятий.

В США технология витрификации впервые была применена в конце 1980-х гг., а в 1994 г. уже коммерчески использована на загрязненных участках [27]. Суть используемого метода заключается в следующем. Расположенные квадратом 4 погруженных электрода при температуре около  $2000^{\circ}\text{C}$  остекловывают почву и пиролизуют органические соединения. Выделяющийся газ проходит очистку, а стекловидная масса почвы после остывания надежно консервирует тяжелые металлы, радионуклиды и другие неорганические поллютанты. В частности, на одном участке было обработано 4800 т почвы, содержащей Hg, Pb, As и полихлорированные бифенилы (ПХБ). Плавление (остеклование, витрификация) проводилось в траншеях размером 8 x 8 x 6 (глубина) м. Объем поч-

вы при этом уменьшился на 35%. Выщелачивание показало, что в приповерхностной части стекловидной массы содержание ртути находилось ниже порога определения, а ПХБ отсутствовали; газ после очистки отвечал санитарным нормам.

Одна из японских фирм запатентовала способ фиксации тяжелых металлов меркапто-8-триазином. При применении этого препарата кадмий, свинец, медь, ртуть и никель прочно фиксируются в почве в нерастворимой и недоступной растениям форме. При этом питательные элементы (калий, кальций, магний) не закрепляются. Инактиватор вносится в почву в виде раствора, аэрозоля или с известью и другими наполнителями. Негативной стороной вещества-инактиватора являются их ограниченные емкость и инактивирующая способность.

### Заключение

Принятие обоснованных решений относительно необходимости деконтаминации загрязненных ртутью почв должно базироваться на законодательно установленных регламентах, четко определяющих пороговые («опасные» и «безопасные») уровни содержания поллютанта. Очевидно, что основой для создания соответствующей системы оценки может послужить опыт стран Западной Европы, в которых используется достаточно простая, но строго регламентированная нормативная база, определяющая необходимость проведения практических мероприятий по оценке и деконтаминации загрязненных ртутью (и другими поллютантами) городских почв.

Анализ опубликованных данных показывает, что во многих странах мира разработаны и уже внедрены в практику эффективные способы деконтаминации загрязненных ртутью почв и грунтов, причем многие технологии могут применяться для утилизации и обеззараживания не только почвогрунтов, но и твердых отходов (прежде всего, шламов, осадков сточных вод и т. д.). В то же время на сегодня не существует универсальной технологии для эффективной и относительно недорогой демеркуризации загрязненных почв и грунтов. Действие конкретных способов зависит от масштабов, интенсивности и химической специфики загрязнения (форм нахождения ртути), от физико-химических свойств загрязненных почв, условий расположения загрязненного участка, его размеров и т. д. Именно поэтому выбор соответствующей технологии или способа демеркуризации осуществляется только после проведения необходимых исследований физико-химических характеристик почв, особенностей распределения в них ртути и ее форм нахождения. Главным же принципом деконтаминации почв должен быть мультифункциональный, т. е. такой, когда после восстановительных работ почвы (территории) могут использоваться в самых различных функциональных направлениях.

Опыт развитых стран в области деконтаминации загрязненных ртутью почв свидетельствует о том, что при правильной постановке дела аналогичные работы полномасштабно могут быть организованы и в российских городах.

## 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.: НПО «Мониторинг», 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. *Бессонов В.В., Янин Е.П.* Современные подходы к демеркуризации городских почв // Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 313-324.
- 4.
- 5.
- 6.
7. *Косорукова Н.В., Янин Е.П.* Утилизация отходов ртутьсодержащих изделий: состояние и проблемы // Светотехника, 2002, № 3, с. 25-29.
- 8.
- 9.
- 10.
11. *Нехайчик В.П., Бессонов В.В.* Мониторинг и утилизация ртутных загрязнений на территории Новгородской области и смежных регионов // География на рубеже веков: проблемы регионального развития: Матер. междунар. науч. конф., Курск, 22-25 сент., 1999. Т. 3. Ч. 8-10. – Курск, 1999, с. 194-195.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.
- 17.
18. *Янин Е.П.* Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3-49.
19. *Янин Е.П.* Организационно-правовые аспекты очистки загрязненных городских почв (зарубежный опыт) // Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 286-
- 20.
- 21.
- 22.
- 23.
- 24.
- 25.

- 26.
- 27.
- 28.
- 29.
- 30.
- 31.
- 33.
- 34.
- 35.
- 36.
- 37.
- 38.
- 39.