

Загрязнение ртутью реки Нуры

М.А.Илющенко, Л.В.Яковлева, С.Хевен, Е. Лапшин

Загрязнение реки Нуры ртутью /1-5/ началось с августа 1950 г., когда на Карагандинском заводе СК г. Темиртау (с 1982 г. - ПО "Карбид", с начала 90-х гг. - АО "Карбид") приступили к освоению производства ацетальдегида по методу Кучерова прямой гидратацией ацетиленом в присутствии катализатора - сернокислой соли ртути(II). Разработку проекта осуществил "Гипрокаучук" г. Москва. Была использована технологическая схема действующего ацетальдегидного производства фирмы ИГФарбениндустрii г. Освенцим, а также оборудование, вывезенное из Германии по репарациям после окончания Второй мировой войны.

Реакция Кучерова осуществлялась в гидрататорах (с 1950г. по 1964 г. - трех, с 1964г. по 1995 г. - четырех, с 1995 г. - трех), представляющих собой полые колонны высотой 17 м с верхней расширенной частью, заполненные реакционным раствором (контактной кислотой): $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + HgSO_4$. В нижнюю, коническую часть гидрататора нагнетался ацетилен и водяной пар. Ацетилен барботируя сквозь контактную кислоту, на 60% превращался в ацетальдегид, пары которого выходили из верхней части гидрататора вместе с непрореагировавшим ацетиленом, водяными и ртутными парами. Ртутные пары образовывались за счет отдувки атомарной ртути в момент восстановления $Hg(II)$ примесными газами ацетиленом. Во всей дальнейшей технологической цепи (отделение ацетальдегида от непрореагировавшего ацетиленом, концентрирование ацетальдегида и его переработка в уксусную кислоту и этилацетат, регенерация ацетиленом) присутствовала примесная атомно-дисперсная элементарная ртуть, загрязнявшая как продукты производства* (ацетальдегид, уксусную кислоту, этилацетат), так и отходы (сточные и фузельные воды). Вентвыбросы цеха гидратации, производств уксусной кислоты и этилацетата содержали ртутные пары. Ртутные пары также образовывались при охлаждении зартученных оборотных вод, в частности, фузельных. Механизм реакции Кучерова предполагает возникновение промежуточных «квазикомплексных» соединений ионов ртути с молекулами ацетиленом, содержащих ковалентную связь C-Hg. В результате протекания побочных реакций в гидрататоре накапливались ртутьорганические соединения с небольшой молекулярной массой, хорошо растворимые в воде и перегонявшиеся без разложения. Часть из них испарялась

* Водный ацетальдегид, прежде чем быть подвергнутым ректификации, предварительно проходил через коксовые фильтры для очистки от ртути, однако уровень этой очистки был невысоким.

вместе с ацетальдегидом и попадала в дальнейшую технологическую цепь, часть удалялась из гидрататора вместе с отработанной контактной кислотой.

Регенерацию контактной кислоты осуществляли за счет добавления в гидрататор металлической ртути, которая окислялась Fe(III) в Hg(II), а также вне гидрататора за счет отстаивания, отдувки органических соединений острым паром и окисления Fe(II) в Fe(III) концентрированной азотной кислотой с последующей отпаркой оксидов азота. Отход контактной кислоты - ртутный шлам, содержащий осадок органических веществ, соли ртути и металлическую ртуть, перерабатывали путем сухой перегонки, а с 01.01.76 г. отправляли на Никитовский ртутный комбинат. Потери ртути при регенерации контактной кислоты происходили как в виде проливов металлической ртути, так и растворов, содержащих растворимые соли ртути, а также за счет испарения ртути при обработке острым паром. Пары ртути частично улавливались водой в конденсаторе смешения и поступали в канализацию в виде атомно-дисперсной и компактной металлической ртути, а так же частично выбрасывались с вентвыбросами.

Установка термической регенерации ртутных шламов* представляла собой ртутную печь с огневым обогревом и два водяных конденсатора. В качестве топлива использовали оксид углерода(II) или мазут. В ртутный шлам добавляли 5-10 % сухой извести для нейтрализации кислоты, после перемешивания полученную массу вручную порциями по 250-300 кг загружали в печь. Температура прокаливания шлама составляла 800-900°C, продолжительность прокаливания 9-11 час, выгрузку огарка из печи осуществляли после 2-3 операций обжига. Из печи пары ртути вместе с дымовыми газами направляли последовательно в ряд конденсаторов смешения, в которых они охлаждались за счет орошения водой. Сконденсированная ртуть вместе с водой поступала в сборники, откуда ее периодически сливали в баллоны, избыток воды поступал в канализацию. Пониженное давление внутри установки - 20 мм рт. столба - поддерживали с помощью вентилятора, отсасывающего дымовые газы и выбрасывающего их в атмосферу через вытяжную трубу. Потери ртути при сухой перегонке шламов происходили в виде паров ртути в составе дымовых газов, поступавших в атмосферу, огарков ртутных шламов, вывозимых на свалку, механических потерь ртутных шламов на промплощадке при их транспортировке и загрузке в печь и атомно-дисперсной ртути, выносимой охлаждающей водой из конденсаторов в сточную канализацию.

Таким образом, технологическая схема получения ацетальдегида предполагала потери ртути в виде атомно-дисперсной ртути и ртутьорганических соединений в товарных продуктах, металлической компактной, атомно-дисперсной, ионной неорганической ртути и ртутьорганических соединений в сточных водах и газообразной ртути в вентвыбросах.

Первоначальная проектная мощность производства - 43200 т ацетальдегида в год. Производство было расширено к 1964 г. до 65000 т/год, а к 1975 г. - до 76500 т/год. В 1995 г. мощность цеха была сокращена до 36000 т/год путем вывода из эксплуатации 2-й системы гидратации по причине общего снижения потребности в ацетальдегиде и износа оборудования. В 1997 г. производство ацетальдегида было полностью прекращено, а 1998 г. АО "Карбид" г. Темиртау было разделено на три самостоятельных предприятия, из которых основное, включающее ацетальдегидное

* Перерабатывались как отходы регенерации контактной кислоты (80% всех перерабатываемых отходов), так и ртутные шламы из других ртутных цехов, и отработанные коксовые фильтры технологического участка очистки ацетальдегида.

производство, было объявлено банкротом. Был произведен демонтаж и распродажа оборудования, имеющего хоть какую-либо ценность (в основном в качестве металлолома). Однако демеркуризация производственных помещений ацетальдегидного производства, очистных сооружений, канализационных сетей и территории промплощадки не может быть выполнена силами предприятия, т.к. представляет собой большую техническую и экономическую проблему ввиду высокой степени их зартученности из-за длительного срока эксплуатации, отсутствия проекта демеркуризации и средств.

Первая очередь очистных сооружений Карагандинского завода СК была введена в эксплуатацию в декабре 1950 г., вторая в 1954 г. Технико-экономическое обоснование проекта очистных сооружений было разработано ВНИИ "Водгео" по результатам лабораторных экспериментов, выполненных на аналогичном заводе в Шкопау (ГДР). Проект был выполнен Ленинградским отделением НИИ Водоканалпроект, наблюдение за строительством и пусконаладочными работами осуществлял ВНИИ "Водгео".

Первоначальная мощность очистных сооружений составляла 3000 м³/сут., суммарная мощность первой и второй очереди после 1954 г. - 5500 м³/сут. В основе схем очистки первой и второй очереди были использованы биологические фильтры. Они представляли собой горизонтально расположенные фильтрующие слои мощностью 1,5 м, прорастающие в процессе созревания (в течение 1,5-2 мес.) биологической пленкой из зоогелей микроорганизмов, и периодически орошаемые сверху из форсунок предварительно отстаиванной сточной водой. Первая очередь биофильтров представляла собой две секции 60 м × 33 м каждая, в качестве наполняющей среды использовали полуметровый слой кокса, ниже - метровый слой гранитной щебенки. Вторая очередь также представляла собой две секции фильтров тех же размеров, заполненные щебенкой горной породы. Все четыре секции были расположены в не отапливаемом здании, основанием которому служил приемный резервуар.

После очистки на биофильтрах сточные воды поступали в отстойники, где их хлорировали и освобождали от ила, выносимого из биофильтров. Осветленные сточные воды по подземным коллекторам уходили в Главную канаву сточных вод (ГКСВ), а из нее в реку Нуру. Ил, накапливавшийся в отстойниках, подавался на иловые карты размером 10 м × 25 м для просушки. При пуске первой очереди в 1950 г. было введено в эксплуатацию 4 иловых карты.

При пусконаладочных работах на Заводе СК были устроены временные поля фильтрации - биологические пруды. Выпуск сточной воды с временных полей фильтрации осуществлялся в ГКСВ. Биопруды в дальнейшем также принимали сточные воды завода СК во время остановок очистных сооружений, а также при поступлении некондиционных (кислых, с рН ниже 6,0 или щелочных, с рН выше 9,0) сточных вод. После ликвидации временных полей фильтрации некондиционные сточные воды до 1969 г. (возможно и позже) сбрасывали в бессточное болото Жаур.

В начале 60-х гг. в связи с расширением карбидного и ацетальдегидного производств было начато строительство дополнительных очистных сооружений по проекту Ленинградского отделения НИИ Водоканалпроект, которое было закончено в 1966 г. Пропускная способность дополнительных очистных сооружений составляла 43000 м³/сут.

Были построены и введены в эксплуатацию 7 аэротенков емкостью 4180 м³ (4 - в первую очередь в 1961 г. и 3 - во вторую - в 1966 г.), дополнительные отстойники, старые иловые площадки были перестроены в 10 карт размером 100 м × 15 м (1963 г.) и построены 14 карт новых иловых площадок размером 120 м × 18 м (7 - в 1964 г. и 7 - 1966 г.). В качестве дополнительной иловой площадки и для депонирования

перегоревших илов стали использовать “Старый золоотвал” КарГРЭС-1. Для анаэробной переработки осадков были построены метантенки (2 - емкостью 680 м³ в первую очередь в 1964 г. и 2 - емкостью 1000 м³ во вторую очередь в 1966 г.).

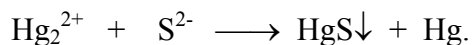
В 1969 г. по проекту конструкторского бюро Завода СК были построены поля фильтрации, предусматривающие усреднение около 1 млн. м³ некондиционных сточных вод в год и последующую их переработку на очистных сооружениях.

Проектная документация очистных сооружений 1950-1954 гг., а также дополнительных очистных сооружений 61-66 гг. не предусматривала очистку сточных вод от ртути. Технологический регламент 1973г. даже рекомендовал использование перебродившего после метантенков ила в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Однако высокие концентрации ртути в стоках Завода СК не только превышали санитарные нормы, но также являлись причиной отравления ртутью активного ила, что существенно затрудняло работу самих очистных сооружений.

С октября 1973 г. и в течение 1974 г. фузельные воды цеха ректификации ацетальдегида с концентрацией ртути 1,5-3 мг/л и объемом 120 м³/час смешивали со шламовыми водами карбидного производства объемом 300 м³/час и направляли на шламонакопитель. После нейтрализации известью образующийся сток объемом 420 м³/час с содержанием ртути 0,04 мг/л сбрасывали по ГКСВ в реку Нуру.

В 1975 г. было принято решение о срочном создании на территории Завода СК локальной установки очистки сточных вод от ртути и подачи на нее всех ртутьсодержащих, в том числе фузельных вод. В качестве технологической схемы локальной очистки был выбран упрощенный вариант очистки ртутьсодержащих сточных вод на Никитовском ртутном комбинате. Кроме этого до конца 70-х годов предполагалось радикально решить проблему ртутных сточных вод за счет закрытия производства с ртутным катализатором и строительства нового ацетальдегидного производства парофазным методом на основе кадмиевого катализатора. Строительство нового ацетальдегидного производства проводилось в течение нескольких лет, однако, оно не было завершено из-за запрета Минздрава КазССР.

Установка локальной очистки сточных вод от ртути была запущена в 1977 г. Схема очистки включала нейтрализацию сточных вод щелочью NaOH до pH 9,4 - 9,9, магнитную и сульфидную обработку в специальном отстойнике с добавлением полимерного коагулянта ПАА и раствора сульфата железа(II). Мощность установки составляла 180 м³/час, очистка сточных вод от ртути обеспечивалась от уровня концентраций 3-10 мг/л до 0,7-1,0 мг/л. В отличие от Никитовского ртутного комбината сточные воды производства ацетальдегида содержали большое количество органических восстановителей, а также атомно-дисперсную ртуть. Поэтому ионная неорганическая ртуть здесь, в основном, находилась в виде Hg(I). Действие сульфид-ионов приводило к образованию смеси сульфида ртути(II) и дисперсной металлической ртути



Кроме этого сточные воды ртутных цехов содержали большое количество нерастворимых соединений ртути и элементарную ртуть, находившиеся во взвешенном и коллоидном состоянии. Эти вещества также не осаждались полностью в процессе сульфидной обработки. Таким образом, сульфидная очистка без предварительного доокисления Hg(I) и Hg(0) очищала стоки только от компактной металлической ртути и части ионной неорганической ртути, переводя другую часть в атомарно-дисперсное состояние и увеличивая тем самым ее содержание в сточных водах. Ртутьорганические соединения сульфид-ионами не разрушались и очистными сооружениями не задерживались.

После прохождения установки локальной сульфидной очистки ртутьсодержащие сточные воды далее поступали в общий сток предприятия и на очистные сооружения Завода СК. За счет разбавления до объема 800-1000 м³/час концентрация ртути в сточной воде снижалась на порядок, еще на один порядок концентрация ртути снижалась за счет действия микробиологической очистки. В ГКСВ сточные воды Завода СК с содержанием ртути 0,01-0,02 мг/л смешивались со стоком Карметкомбината и общим стоком г.Темиртау. Средний расход воды в ГКСВ составлял 5000-7000 м³/час. Ртутьсодержащие стоки Завода СК, таким образом, еще раз разбавлялись в 10 раз, и содержание ртути снижалось до 0,001-0,002 мг/л, что, тем не менее, было выше предельно допустимой концентрации (0,0005 мг/л) в 2-4 раза.

Ртутный шлам, образующийся при очистке сточных вод на установке локальной очистки и содержащий до 20 % ртути, отправляли в контейнерах на переработку на Никитовский ртутный комбинат.

В 1980 г. очистные сооружения Карагандинского завода СК были реконструированы. Отделение биофильтров было закрыто и оборудование демонтировано, однако производственные помещения, щебень и кокс биофильтров, а также канализационные системы были брошены без демеркуризации. Метантенки были переоборудованы: два из них стали использовать как аэробные стабилизаторы, два - как дегельминтизаторы. Мощность очистных сооружений была снижена до 43000 м³/сут.

Таким образом, в 50-х гг. поступление ртути в реку Нуру осуществлялось за счет сброса неочищенных или частично очищенных сточных вод (прошедших только временные поля фильтрации или биофильтры). С начала 60-х гг. на Заводе СК начинают скапливаться отработанные илы с очистных сооружений. С этими илами на иловые площадки стало поступать около 10 т ртути в год. Это свидетельствует, что после введения в эксплуатацию дополнительных очистных сооружений произошло резкое снижение объемов ртути, поступающих в реку Нуру по ГКСВ. Однако в течение всего периода существования Завода СК отработанные илы депонировали не только на иловых площадках на территории очистных сооружений, но и на "Старом золоотвале" КарГРЭС-1, расположенном на берегу реки Нуры. Многочисленные аварии и прорывы золоотвала, особенно в зимнее время, приводили к сбросу вместе с золой КарГРЭС-1 неучтенных объемов ртутьсодержащих отходов. Только с 1977 г. положение изменилось радикально, когда была введена в эксплуатацию установка локальной очистки ртутьсодержащих сточных вод и организована отправка ртутных шламов на Никитовский ртутный комбинат. С этого момента стало возможным если не полностью прекратить сброс ртути в реку Нуру, то, по крайней мере, его контролировать и регулировать.

Литература

1. M.A.Ilyushchenko, S.Heaven, T.W.Tanton. Problems of demercurisation of the River Nura in Central Kazakhstan. In book: International Conference on "Problems of Freshwater Mercury Pollution in Natural and Manmade Reservoirs and Possible Ways for their Remediation" (Irkutsk, 13-16 September 2000). Abstracts of Papers. Vinogradov Institute of Geochemistry SB of RAS, 2000, P. 40-41 (Ru & En).
2. S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin. Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediment and water. The Science of the Total Environment, V. 260, 2000, P. 35-44.
3. S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, I.M.Kamberov, M.I.Politikov, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin. Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain

soils and riverbank silt deposits. The Science of the Total Environment, V. 260, 2000, P. 45-55.

4. T.W.Tanton, E.P.Yanin, S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, S.M.Ullrich. Mercury polluted sediments of the river Nura and its floodplain. In book: Mercury as a Global Pollutant - 5th International Conference (Rio de Janeiro, 23-28 May 1999). Abstracts. Rio de Janeiro, 1999, P. 187.

5. M.A.Ilyushchenko, S.A.Abrashitova, T.W.Tanton, S.Heaven, E.P.Yanin. Results of research into mercury pollution of the river Nura in Central Kazakhstan and proposals for demercurisation. "Materials of the Second Congress in memory of B.A.Beremzhanov in Chemistry and Chemical Technologies" (Almaty 6-8 September 1999). Vestnik KazGU, Chemistry series, No. 5, 1999, P. 18-21. And also: Informational ecological bulletin of the Republic of Kazakhstan. III quarter 1999, P. 57-61 (Ru).

Приложение:

Таблица

Выпуск ацетальдегида и потребление ртути на ПО "Карбид" г. Темиртау
с 1950 по 1997 гг.

Год	Выпуск а/альдегида	Расход свежей ртути		Расход регенерированной ртути		Общий расход ртути	
	тыс.т	т	кг/т	т	кг/т	т	кг/т
1950	1,48						
1951	5,81	23,4	4				
1952	4,47	14,5	3,25				
1953	10,5	20,5	1,96				
1954	13,9	19,7	1,42				
1955	20,8	27	1,3				
1956	36,3	47,2	1,3				
1957	39,6	48,8	1,23				
1958	42,7	52,2	1,22				
1959	40,2	47,6	1,19				
1960	35,6	40,9	1,15				
1961	35,8	40,8	1,14				
1962	37,1	41,9	1,13				
1963	41,7	46,7	1,12				
1964	40,1	44,9	1,12				
1965	45,4	51	1,13				
1966	56,7	66,3	1,17	58,3	1,03	124,6	2,2
1967	63,2	55,5	0,88	62	0,98	117,5	1,86
1968	64,2	54,7	0,85	75,7	1,18	130,34	2,03
1969	61,5	51,8	0,84	71,5	1,17	123,3	2
1970	65	49,8	0,77	81,7	1,25	131,5	2,02
1971	62,1	36,8	0,59	69,9	1,09	106,7	1,72

1972	59,1	28,65	0,49	61,8	1,05	90,5	1,54
1973	68	28,45	0,42	75,6	1,11	104,1	1,53
1974	75,8	31,3	0,41	80,8	1,06	112,1	1,48
1975	77,5	34,5	0,44	73,9	0,95	108,4	1,40
1976	77,56	113,86	1,47				
1977	77	88,33	1,15				
1978	70,4	70,26	1				
1979	70,5	74,35	1,06				
1980	76,59	72,2	0,94				
1981	71,9	67,31	0,94				
1982	72,3	80,17	1,11				
1983	75,6	72,19	0,95				
1984	69,74	74,1	1,06				
1985	60,78	68	1,12				
1986	67,5	70,9	1,05				
1987	65,2	61,15	0,94				
1988	75,37	79,9	1,06				
1989	68,43	81,58	1,19				
1990	64,47	84,2	1,31				
1991	54,93	54,25	0,99				
1992	35,75	35,55	0,99				
1993	23,04	24,62	1,07				
1994	18,05	33,32	1,84				
1995	12,42	22,18	1,79				
1996	9,53	15,4	1,62				
1997	1	2,91	2,9				
всего	2322,62	2351,63					

Примечания к таблице:

1. Данные таблицы были представлены нам в 1998 г. начальником отдела охраны природы ПО "Карбид" Матюшевой М.Ф., за что мы приносим ей нашу искреннюю благодарность.
2. Установка термической регенерации ртути находилась в эксплуатации с 1966 по 1975 гг. включительно.
3. Данные о потреблении ртути ацетальдегидным производством в 1950 г. отсутствуют в архиве ПО "Карбид".