

In CD: R.F. Olfenbittel and P.J. White (Eds.),  
Remediation of Contaminated Sediments—2005:  
Finding Achievable Risk Reduction Solutions.  
Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Contaminated  
Sediments  
(New Orleans, Louisiana; Jan 24–27, 2005).  
Paper B2-01, published by Battelle Press, Columbus, OH

## Снижение ртутного риска в реке золой теплоэлектростанции

*М.А.Илющенко, Е.В.Лапшин, А. Делебаррэ, Т.В. Тантон*

**РЕЗЮМЕ:** Река Нура (среднегодовой сток – 0,6 км<sup>3</sup>) в Центральном Казахстане загрязнена ртутью вниз по течению от г. Темиртау в результате сброса сточных вод ацетальдегидного производства в течение 47 лет. Около 1 миллиона техногенных илов с содержанием более 10 мг Hg/кг депонировано на 35 км участке реки в русле, берегах и пойме. Максимальная концентрация достигает 420 мг Hg/кг сухого веса. Эти илы сформировались на основе золы местной теплоэлектростанции, которая сбрасывала золу в реку в течение более 47 лет. Однако большую часть года концентрация ртути общей в речной воде на наиболее загрязненном участке остается ниже 500 нг/л. Она превышает санитарные нормы только во время больших паводков, когда ртуть переносится вместе с осадками. При этом концентрация растворимых форм ртути не превышает 20 нг/л. Были проведены лабораторные эксперименты по изучению адсорбции ртути золой и ее десорбции. Была продемонстрирована достаточная иммобилизующая способность золы. В 2004 г. Казахстан приступил к осуществлению проекта по очистке реки Нуры финансируемого займом Всемирного Банка.

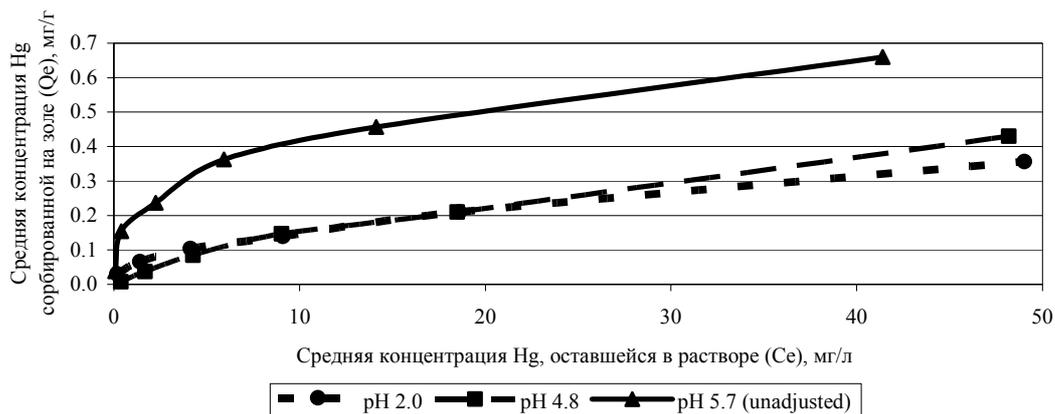
Река Нура, внутренняя река Центрального Казахстана, имеет исток на высоте чуть более 1000 м над уровнем моря в Казахском мелкосопочнике, протяженность 978 км, среднемноголетний сток 0,6 км<sup>3</sup>, 80% которого приходится на весенний паводок, и заканчивается на высоте около 300 м в заповедных водно-болотных угодьях и озерах Тенгиз-Кургальджинской депрессии. Она протекает мимо трех наиболее крупных городов Центрального Казахстана: индустриальных центров Караганда (400 тыс. жителей) и Темиртау (160 тыс. жителей) и новой столицы Казахстана города Астаны (700 тыс. жителей). Средний многолетний расход воды в реке Нуре в районе города Темиртау составляет 7,3 м<sup>3</sup>/с, города Астаны – 19,4 м<sup>3</sup>/с, минерализация речной воды в районе г. Темиртау - 0,6-0,9 мг/л, рН - 7,2-8,6. До 40-х гг. XX в. эта река была единственным источником водоснабжения немногочисленного населения в этом регионе, в основном, занимающегося сельским хозяйством. Для водоснабжения

развивающейся с середины 30-х гг. промышленности и городов в Карагандинском угольном бассейне в бассейне реки Нуры были построены два крупных водохранилища (каждое более 250 млн.м<sup>3</sup>) и широко использовались аллювиальные подрусловые подземные воды. Для водоснабжения города Астаны было сооружено водохранилище (410 млн. м<sup>3</sup>) на реке Ишим. Однако этой воды не хватало, и за 13 лет был построен канал Иртыш-Караганда протяженностью 458 км и мощностью до 2 км<sup>3</sup> в год, с 1975 г. поднимающий на 416,6 м в города Караганда, Темиртау и Астана иртышскую воду, имеющую в хвосте канала себестоимость не менее \$0,5 за м<sup>3</sup> /1/. В советское время эта вода поставлялась потребителям практически бесплатно.

Канал Иртыш-Караганда создал такой избыток воды в регионе, что ее стало возможным широко использовать в сельском хозяйстве для поливного земледелия, как вдоль трассы канала, так и в долине реки Нуры. Тем не менее, из-за отсутствия достаточного числа потребителей его реально достигнутая водоподача составила только 1 км<sup>3</sup> в год. После коллапса СССР, когда государство было вынуждено переложить на потребителей часть расходов на содержание канала, водоподача сократилась до 0,3-0,5 км<sup>3</sup>. В настоящее время река Нура рассматривается Всемирным банком как будущая водоснабженческая альтернатива каналу Иртыш-Караганда. Ожидается рост водопотребления в регионе, связанный с бурным развитием новой столицы Казахстана города Астаны. Однако использованию воды реки Нуры для водоснабжения города Астаны препятствует ее загрязнение промышленными стоками городов Караганда и Темиртау, расположенных выше по течению.

В 2004 году была начата стадия предпроектного изыскания по программе очистки реки Нуры от ртути, загрязняющей ее в результате 47-летнего сброса в реку сточных вод ацетальдегидного производства химического завода ПО "Карбид" в городе Темирау, запущенного в 1950 г. Этот завод за все время своего существования потребил 2351,6 т ртути. До 1975 г. он не имел специальных технологий для очистки сточных вод от ртути, а его общие микробиологические очистные сооружения были предназначены только для очистки от разнообразной водорастворимой органики. Есть данные /2/, что в середине 60-х концентрация ртути в сточных водах, прошедших очистные сооружения завода, достигала 1,0-50,0 мг/л, однако в это же время ПО "Карбид" часто сбрасывал в реку Нуру свои сточные воды после их отстаивания на прудах-усреднителях минуя очистные сооружения /3/. Полевые исследования 90-х гг. /4-6/ позволили оценить в 135 т количество ртути, находящейся в почве поймы реки, береговых залежах техногенных илов, донных отложениях пойменных озер, рукавов и русла реки Нуры на участке в 70 км ниже города Темиртау.

В 1942 г. в городе Темиртау был запущен первый турбоагрегат тепловой электростанции КарГРЭС-1, достигшей к 1950 г. мощности 271 тыс. кВт (к концу 50-х гг. эта мощность была удвоена, а 60-х - утроена). Электростанция сжигала местные энергетические угли и флотационные отходы карагандинских углеобогатительных фабрик, имевшие зольность более 40%. До 1967 г. электростанция сбрасывала золу в реку Нуру 1 км выше места сброса сточных вод ПО "Карбид". Концентрация взвешенных частиц в шламовых водах КарГРЭС-1 по данным /7/ достигала 2500 мг/л, /2/ - 8500 мг/л. После 1967 г. электростанция сбрасывала золу в золоотвалы, расположенные рядом с рекой. Зимние аварии часто приводили возобновлению сброса золы в реку Нуру, последний такой случай произошел в 1997/98 гг. Общее количество сброшенной в реку Нуру золы можно приблизительно оценить в 5 млн. т.



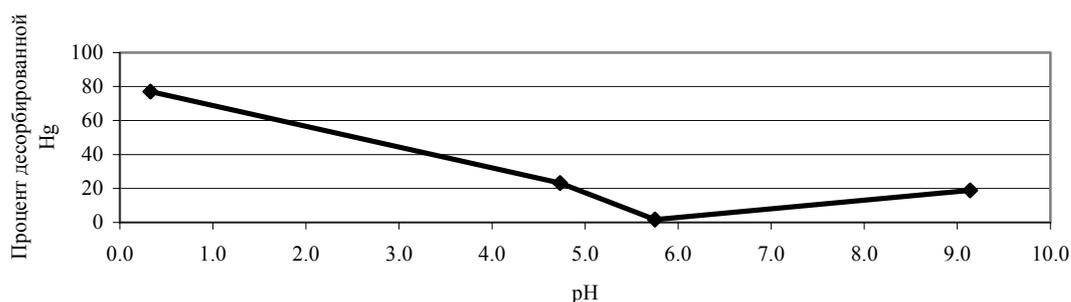
**Рисунок 1. Изотермы адсорбции ртути на золе, полученной при сжигании карагандинских углей при различных уровнях pH (pH 5,7 – естественный уровень, начальное значение  $[HgCl_2]$  изменялась в пределах 0.5-50 мг Hg/л,  $C_{зола}=10$ г/л,  $t=25^{\circ}C$ , 4-часовой эксперимент)**

На Рис.1 приведена типичная кривая изотермы адсорбции хлорида ртути (II) золой Карагандинского угля при различных pH, иллюстрирующая уменьшение адсорбции при увеличении кислотности. Лабораторные исследования показали, что взвесь золы карагандинского угля в воде с содержанием золы 10 г/л полностью поглощает  $HgCl_2$  из растворов с естественным pH при концентрации ртути (II) до 1 мг/л. Из более концентрированных растворов хлорида ртути (II) эта зола поглощает ртуть до насыщения на уровне 0,7 г/кг.

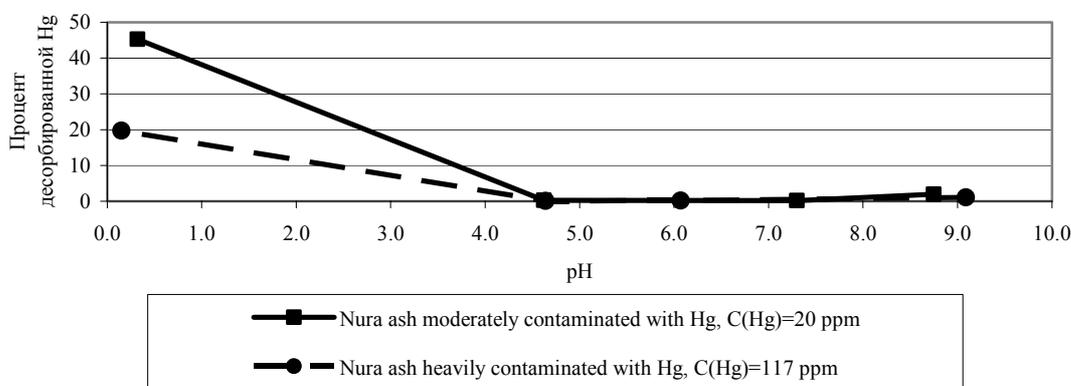
Зольные материалы образовали в реке Нура новый тип аллювиальных отложений - техногенные илы /8/, которые по своим параметрам резко отличаются от естественного руслового аллювия. На первых 30-ти км ниже города Темиртау речное русло выложено этими илами слоем 1-2 м практически повсеместно, иногда их мощность достигает 3,5 м. На этом же участке техногенные илы, вынесенные из русла реки во время паводка, образовали обширные береговые залежи (площадью около 130 га), также достигающие мощности более 3-х м. Часто эти береговые залежи имеют прослойки типичного речного аллювия и бывают перекрыты слоем плодородной почвы от 0,5 до 1,0 м, заросшей кустарником. Вблизи города Темиртау техногенные илы имеют типичный вид местной каменноугольной золы (в том числе голубоватый цвет), ниже по течению они смешиваются с большим количеством плодородной почвы, выносимой с созданных непосредственно в затопляемой пойме поливных полей, и их внешний вид и цвет постепенно изменяется по мере удаления от города. Загрязненные ртутью участки и слои четко приурочены именно к зольным материалам: чем более типичной золой выглядит техногенный ил, тем больше, как правило, содержится в нем ртути. На протяжении 35 км ниже г. Темиртау в русле и берегах реки Нуры в настоящее время депонировано около 1 млн. т техногенных илов, загрязненных ртутью выше 10 мг/кг (западно-европейская норма интервенции). Максимальная концентрация ртути в зольных материалах достигает 420 мг/кг сухого веса и приурочена к руслу реки. Почва поймы реки Нуры, загрязненная в слое 0-15 см свыше 2,1 мг/кг (казахстанская санитарная норма), занимает площадь 2400 га, из них свыше 10 мг/кг – 600 га.

На Рис.2 и 3, а также в Таблице 1 приведены данные, полученные в лабораторных опытах /9/ по десорбции ртути из различных зольных материалов. Кривая на Рис. 2

иллюстрирует действие элюентов различной кислотности на ртуть (II), только что осажденную золой карагандинского угля из раствора  $HgCl_2$ . Из рисунка видно, что уже 20% свежесажженной ртути (II) десорбируется при отклонении pH от нейтрального значения на 2 единицы pH как в кислую, так и в щелочную область. То же происходит при увеличении ионной силы нейтрального раствора выше 0,1 М. Промывка 1М соляной кислотой или ацетатом аммония золы карагандинского угля, содержащей свежесажженную ртуть (II), приводит к мобилизации 85% ртути. Состаривание осадков золы с сорбированной на ней ртутью, например, при их высушивании (Таблица 1), приводит к значительному снижению химической мобилизуемости ртути (II). На Рис. 3 приведены кривые десорбции ртути из двух золосодержащих образцов природных нуриных илов с оригинальным содержанием ртути 20 и 117 мг/кг. Эти кривые иллюстрируют переход сорбированной ртути в более связанное состояние при старении осадков, препятствующее ее сколько-нибудь заметной мобилизации в области pH 4,5-9, и делающих ее более устойчивой к действию буферных растворов и кислот: ацетат натрия, тетраборат натрия и ацетат аммония мобилизовывали не более 2% Hg (II), а сильные минеральные кислоты – только до 45%. Данные Таблицы 1 также иллюстрируют большую прочность связи состаренной золы с ртутью (II) по сравнению с элементарной. Проведенные опыты позволяют предположить химическую природу иммобилизации ртути частицами золы за счет образования оксидных соединений ртути, для которых известно несколько переходящих друг в друга различных модификаций, различающихся химической стойкостью.



**Рисунок 2. Степень десорбции ртути с влажной, загрязненной ртутью золы, полученной при сжигании карагандинских углей при различных уровнях pH ( $C_{\text{зола}} = 10$  г/л,  $C_{\text{Hg на золе}} = 82-87$  мг/кг в пересчете на сухой вес,  $t=25^{\circ}C$ , 24-часовой эксперимент)**



**Рисунок 3. Степень десорбции ртути при различных уровнях pH с сухих зол, умеренно загрязненных ртутью ( $C_{\text{Hg}}=20$  мг/кг) и сильно загрязненных ртутью**

( $C_{\text{Hg}}=117$  мг/кг), отобранных из береговых отложений реки Нуры ( $C_{\text{зола}}=10$  г/л,  $t=25^{\circ}\text{C}$ , 24-часовой эксперимент)

В природе, концентрация ртути в воде реки Нуры ниже города Темиртау имеет достаточно низкие значения. Например, в межень осенью 2001 г. даже в наиболее загрязненном месте, 8,2 км ниже места сброса сточных вод города Темиртау, при потоке  $16 \text{ м}^3/\text{с}$  концентрация ртути общей не превышала 126 нг/л. Только во время весеннего среднего паводка при потоке около  $100 \text{ м}^3/\text{с}$  (Таблица 2) концентрация ртути общей в воде превышает казахстанскую санитарную норму (500 нг/л) на участке протяженностью около 15 км. Во время большого паводка 2004 г. при увеличении потока до  $125 \text{ м}^3/\text{с}$  концентрация ртути общей увеличивалась до 4200 нг/л, однако при дальнейшем увеличении расхода воды до  $650 \text{ м}^3/\text{с}$  концентрация ртути стала снижаться до уровня 1200 нг/л из-за разбавления. Протяженность участка с загрязнением воды выше казахстанской санитарной нормы составила весной 2004 г. около 50 км. Фильтрация речной воды через мембранный фильтр 0,45 мкм приводило к ее очищению от ртути до уровня 5-20 нг/л, что свидетельствует о преобладающем переносе ртути вниз по течению не в растворенном состоянии, а в составе речных наносов.

**Таблица 1. Десорбция ртути из влажных и сухих загрязненных ртутью зол в 1М раствор ацетата аммония ( $C_{\text{зола}} = 10 \text{ г}^* \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $t=25^{\circ}\text{C}$ , часовой эксперимент)**

Тип золы	рН в конце эксперимента	Содержание Hg в золе, мг/кг (в пересчете на сухой вес)	Процент десорбированной ртути в 1М раствор ацетата аммония
Влажная зола, полученная при сгорании карагандинских углей, загрязненная $\text{HgCl}_2$	6.81	81.5	85.2
Высушенная зола, полученная при сгорании карагандинских углей, загрязненная $\text{HgCl}_2$	6.60	21.0	15.3
Сухая зола, полученная при сгорании карагандинских углей, загрязненная парами элементарной Hg	6.52	283.9	47.3
Зола из береговых отложений реки Нуры (средний уровень загрязнения ртутью)	6.60	20.2	0.2
Зола из береговых отложений реки Нуры (высокий уровень загрязнения ртутью)	6.70	117.1	0.1

**Таблица 2. Концентрация ртути общей в образцах поверхностных водах реки Нуры во время паводка 2002 года, период отбора – 8-13 апреля (расход воды в районе Темиртау  $70 \text{ м}^3/\text{с}$ )**

Расстояние от места сброса сточных вод в г. Темиртау, км	Средняя концентрация растворенной ртути, нг/л	Средняя концентрация общей ртути, нг/л	Средняя концентрация ртути во взвеси, нг/л	Средняя концентрация взвешенных частиц в воде, мг/л	Расчетная концентрация ртути во взвеси, мг/кг	рН
0		128.47				
1.8	10.50	304.39	203.5	14.8	13.8	7.24
4.6		894.46				
8.4		1043.56				

14.4		824.17				
18.3	5.02	451.25	383.5	34.7	11.1	7.46
29.7		377.67				
53	4.40	161.96	116.5	34.6	3.4	7.56
71		38.20				
84	2.33	7.93	11.5	28.8	0.4	7.46
109		12.79				
167		8.70				
200		5.45				7.63
252		6.29				
281		4.08		36.4		
236		6.98				
342		4.74				
381		7.38				
467		3.86				

Высокая иммобилизация ртути техногенными илами, основанными на золе тепловой электростанции, вызвала затруднение в обосновании необходимости очистки от ртутьсодержащих донных отложений по проекту Всемирного банка. В своем современном состоянии эта ртуть не представляет очевидного риска для здоровья населения города Астаны даже во время сильных паводков, во время которых происходит значительное перераспределение ртутьсодержащих техногенных илов. Тем не менее, уже более 10 лет прошло с тех пор, как местные санитарные власти запретили забор воды из реки Нуры даже для технических нужд.

В 2004 г. впервые со времени возникновения ртутного загрязнения проводится официальная программа годичного ртутного мониторинга воды реки Нуры на всем ее протяжении ниже города Караганды (в течение последних 15-ти лет такими исследованиями занимались только научно-исследовательские организации по инициативным проектам за счет зарубежных грантов). К сожалению, эта программа имеет ограниченный характер, например, в воде определяют содержание только ртути общей без фильтрования отбираемых образцов, а определение содержания ртути общей в донных отложениях и рыбе проводят для ограниченного количества образцов. Кроме недостаточного финансирования проведению широкомасштабных исследований мешает плохая оснащенность местных лабораторий современным химико-аналитическим оборудованием. Например, в настоящее время Казахстане нет ни одной лаборатории, способной определить содержание метиловой ртути в объектах окружающей среды. Между тем очевидна высокая актуальность исследований микробиологической мобилизации ртути в донных отложениях в водоемах в пойме реки Нуры и ее передачи по пищевым цепям, т.к. содержание ртути в речной нехищной рыбе достигает 1,5 мг/кг для влажного веса.

**ПРИЗНАТЕЛЬНОСТЬ:** Авторы выражают благодарность за предоставление финансирования для выполнения данной работы по программе ЕС ИНТАС, грант № 00-855

#### Литература

1. T.W.Tanton, M.A.Ilyushchenko, S.Heaven. Some water resources issues of Central Kazakhstan. Water and maritime engineering. V.148, № 4, 2001, P. 227-233.

2. Б.А.Мусина. Санитарный режим реки Нуры в связи с загрязнением ее промышленными сточными водами. В кн.: Состояние и задачи охраны природы Центрального Казахстана. Караганда, 1966. С. 52-53 (Ru)
3. В.Н.Белоусов, Б.Ф.Сидоренко, К.Б.Хаит. Из практики санитарной охраны реки Нуры. Гигиена и Санитария, №8, 1965, С.79-81 (Ru)
4. S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin. Mercury in the The Nura River and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediment and water. The Science of the Total Environment, V. 260, 2000, P. 35-44.
5. S.Heaven, M.A.Ilyushchenko, I.M.Kamberov, M.I.Politikov, T.W.Tanton, S.M.Ullrich, E.P.Yanin. Mercury in the The Nura River and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt deposits. The Science of the Total Environment, V. 260, 2000, P. 45-55.
6. M.A.Ilyushchenko, S.A.Abrashitova, T.W.Tanton, S.Heven, E.P.Yanin. Results of research into mercury pollution of the the Nura River in Central Kazakhstan and proposals for demercurisation. Informational ecological bulletin of the Republic of Kazakhstan. III quarter 1999, P. 57-61 (Ru)
7. В.Ф.Охманович. Водные ресурсы Казахстана и Карагандинско-Темертауской агломерации и их использование. В кн.: Вопросы географии Казахстана. Вып. 14, Алма-Ата, 1968. С.74-82 (Ru)
8. Е.П.Янин. Экогеохимическая оценка загрязнения реки Нуры ртутью. Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. Москва 1989, С. 17-20 (Ru)
9. A.A.Belyustin, A. Delebarre, I.Dyo, A.G.Howard, M.Ilyushchenko, E.Lapshin, L.Pak, N.Kim, Y.Paretskiy. Immobilization of mercury in silts and soils by sorption onto fly ash. In book: Rewas'04. Global sumposium on recycling, waste treatment and clean technology. V. III. Madrid, 2004. P. 2333-2342.