

УДК 624.477:615.47/.46

В. Н. РАДИОНЕНКО, В. Ю. ГРЫЖЕНКУ

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ИСТОЧНИКИ РТУТИ НА ТЕРРИТОРИИ ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ В РЕЗУЛЬТАТЕ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Аннотация. В статье рассмотрен вопрос, связанный с влиянием ртути на организм человека. Изложены материалы заключений специалистов компетентных органов в отношении того, какие заболевания может спровоцировать ртуть. Наличие определённых форм ртути в природе обосновано проведенными экспериментальными исследованиями, в результате чего, было выделено пять форм нахождения ртути. Изложена сущность проводимых экспериментальных исследований. Перечислены основные антропогенные источники ртути, оказывающие существенную нагрузку на окружающую среду. Из перечисленных антропогенных источников, характерных для территорий Донецкой Народной Республики (ДНР), рассмотрено производство коксохимической промышленности Республики. В зависимости от марок углей, добываемых на территории ДНР, обосновано наличие в них ртути. Сделан акцент на углях, использующихся в коксохимическом процессе. На коксохимзаводе отобрана проба смолистого полимера из сепаратора бензола, который, накапливаясь в сепараторе, мешает нормальному протеканию технологического процесса и поэтому раз в квартал удаляется. Полный анализ состава полимера показал, что он состоит на 40...60 % из металлической ртути. Внесены предложения по стабилизации экологической безопасности в коксохимической промышленности Республики.

Ключевые слова: ртуть, загрязнения, источники, антропогенное воздействие, химические способы, уголь, коксохимическая промышленность.

ЦЕЛЬ

Анализ и обоснование проблем, связанных с образованием антропогенных источников ртути в атмосфере на территории Донецкой Народной Республики, на примере коксохимического производства.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В последние годы охрана окружающей среды от химических загрязнений является предметом широкого международного сотрудничества, предусматривающего изучение и решение на основе комплексного научного подхода различных аспектов указанной проблемы, исследования которой по своей природе носят многосторонний, двусторонний, региональный или субрегиональный характер. Основными направлениями этих исследований являются оценка влияния уровней загрязнения и деградации окружающей среды на здоровье человека, изучение и разработка критериев и стандартов для различных загрязнителей окружающей среды. Среди последних ртуть и ее соединения занимают особое место.

Реальность загрязнения биосферы ртутью и ее соединениями обусловлена их относительно высокой летучестью, устойчивостью во внешней среде, растворимостью в атмосферных осадках, способностью к сорбции почвой и зелеными насаждениями, что в совокупности приводит к постепенному накоплению и концентрации ртути в окружающей человека среде.

Интенсивное поступление ртути в окружающую среду в результате деятельности человека дало о себе знать локальным повышением содержания ртути в объектах окружающей среды, в первую очередь во внутренних водоемах, а также в растениях и тканях наземных организмов. Группа специалистов Национального института медицинских проблем окружающей среды (США) в своем докладе

отмечала возможность влияния химических загрязнителей внешней среды на процессы старения, возникновение и течение сердечно-сосудистых, и в частности коронарных заболеваний, эмфизему легких, бронхит, рак. В полной мере это относится к ртути и ее соединениям.

Основные минералого-геохимические особенности ртути и формы ее нахождения были изучены методом селективного прокаливания, дающего по опыту других исследователей относительно достоверные результаты. Каждую пробу после дробления до 0,14 мм и тщательного перемешивания делили на шесть навесок по 10...15 г. В одной из них определяли начальное количество ртути в пробе, а остальные прокаливали при последовательно повышающейся температуре (100, 200, 300, 400 и 500 °С) в муфельной печи в течение 8 часов. В прокаленных навесках определяли содержание ртути спектральным количественным методом.

Для контроля 20 % проб исследованы химическим методом, показавшим удовлетворительную степень сходимости с данными спектрального анализа. Результаты прокаливания интерпретировались по температурному показателю. Предполагалось, что каждой температурной ступени эксперимента соответствует испарение ртути, заключенной в определенной минеральной форме. Основываясь на данных температуры разрушения кристаллических решеток минералов, с которыми может быть связана ртуть, можно предположить, что каждая из указанных температурных ступеней будет характеризоваться испарением ртути, заключенной в определенной минеральной или химической форме.

Для проверки этого предположения было проведено прокаливании серии проб с известными формами нахождения в них ртути. Дальнейшее сопоставление эталонных проб с данными по изоморфизму и другим видам связи между элементами в природных соединениях позволили выделить пять следующих форм нахождения ртути:

1. Ртуть самородная – полное испарение при нагревании в течение 8 часов при 100 °С. Представлена в виде капелек в трещинках и пустотах нерудных минералов, реже в богатых гнездах кристаллической киновари. Отмечается также нахождение ртути в виде мелких точечных включений и плёночек.

2. Ртуть сульфидная в форме порошковатой киновари – испарение в интервале 200...300 °С. Отмечается в виде налетов и примазок вдоль небольших трещин в зернах кварца, диккита и флюорита. Встречается среди гидроксидов железа, малахита и оксидных минералов сурьмы, полностью замещающая отдельные зерна с образованием характерных реликтовых выделений. Иногда образует своеобразные ореолы вокруг кристаллической киновари.

3. Ртуть сульфидная в форме кристаллической киновари – полное испарение в интервале 300...400 °С. Представлена в виде мелкой рассеянной вкрапленности, системы различно ориентированных прожилков, гнездообразных скоплений и совокупности мелких кристаллов. Размеры выделений от 0,02...0,2 мм до 3...974 мм. Ассоциирует с антимонитом, оксидами сурьмы, реальгаром, аурипигментом, кварцем, кальцитом и флюоритом.

4. Ртуть тонкодисперсная – устойчивая форма при температуре 400...500 °С. Представлена мельчайшими выделениями самородной ртути, порошковатой и кристаллической киновари. Метасоматически замещающая вмещающую породу, окрашивает последнюю в ярко-красные тона; образует тонкие механические смеси с антимонитом, реальгаром, кварцем и глинистыми минералами.

5. Ртуть в виде ультратонкой и, возможно, изоморфной примеси в рудных минералах (пирите, сфалерите, арсенопирите) и в виде ультратонкой примеси в вакуолях жильных минералов (кварца, кальцита, флюорита). Температура полного испарения ртути соответствует температуре разрушения кристаллических решеток этих минералов и составляет более 500 °С.

В дальнейшем в продуктах обогащения и обжига были исследованы установленные формы нахождения ртути. Характерно, что в ртутно-сурьмяном концентрате более чем на 30 % ртуть представлена сульфидной формой, причем преобладает кристаллическая киноварь. Около 8 % ртути отмечено в виде самородных выделений или тонкодисперсных образований. Основная масса киновари находится в виде свободных от сростков зерен размером от 0,016 до 0,235 мм. В хвостах флотации киноварь отмечается в виде порошковатых примазок на зернах кварца и карбонатах, а также в виде свободных от сростков зерен размером от 0,001 до 0,025 мм. В продуктах обжига ртутно-сурьмяных концентратов в печи кипящего слоя и монометаллических ртутных руд в трубчатых вращающихся печах киноварь и сопутствующие ей рудные и нерудные минералы претерпевают ряд характерных изменений. Во многих продуктах установлены минеральные новообразования, которые предварительно диагностированы как вторичная модификация сернистой ртути и разного состава соли мышьяка. Фазовый анализ проб показал наличие ртути во всех продуктах переработки руд, за исключением ступпы, в основном

сульфидной формы. По мере удаления от печи содержание ртути возрастает обратно пропорционально крупности частиц пыли. В ступе оно зависит главным образом от ее концентрации в технологических газах и количества пыли, попадающей в концентрационную систему. Большое количество сульфидов ртути в ступе, а также в пыли циклона и пылевой камеры объясняется либо механическим выносом киновари потоками газов, либо сдвигом равновесий химических реакций при охлаждении технологических газов в системе пылеулавливания и конденсации. Нахождение металлической ртути в пыли пылевой камеры и циклона можно объяснить не оптимальным режимом технологического процесса. Результаты проведенных исследований можно использовать для совершенствования технологических процессов и прежде всего по поддержанию высокой температуры по всему газоходному тракту до входа в конденсационную систему – основного источника поступления ртути в атмосферу, что значительно уменьшит негативное влияние ртутного производства на окружающую среду.

Основными антропогенными источниками ртути, загрязняющими атмосферу, почву и водные экосистемы, являются: собственно производство ртути, черная и цветная металлургия, целлюлозно-бумажная промышленность, сжигание угля, коксохимическое производство, сжигание отходов, химико-технологические процессы. Из перечисленных антропогенных источников, нами будет рассмотрено коксохимическая промышленность.

Указанный вид промышленности Донецкой Народной Республики (ДНР) находится в стадии становления. Ясиновский, Горловский, Макеевский коксохимические заводы постепенно начинают набирать производственные мощности. В связи с этим нагрузка на окружающую среду безусловно нарастает.

Известно, что горючие полезные ископаемые – уголь, нефть, горючие сланцы, углеводородные газы – содержат сравнительно повышенные концентрации ртути. Их использование соответственно приводит к загрязнению окружающей среды ртутью. Из имеющихся литературных данных, каменные угли, добываемые на территории ДНР, содержат существенное количество ртути. В зависимости от марки углей и особенностей угленакопления ее содержание варьирует от 2×10^{-6} до $3,48 \times 10^{-4}$ %. Согласно имеющимся лабораторным данным по анализу угольной шихты одного из коксохимзаводов, содержание ртути составляло $5,0...7,0 \times 10^{-3}$ %. Донецкие угли используются главным образом как энергетическое и коксохимическое сырье. Проблема загрязнения ртутью окружающей среды при использовании энергетических углей на ТЭС широко известна и в этой работе не рассматривается.

В коксохимическом процессе используются коксующиеся угли и близкие к ним по свойствам угли марок Ж (жирные), ОС (отощено-спекающиеся) и Т (тощие), которые содержат больше ртути, чем энергетические угли (марки «Д» и «Г»). Содержащаяся в углях ртуть в процессе коксохимической переработки переходит в продукты коксования, уходит частично с отходящими газами в атмосферу и, частично, остается в коксе. Анализ ее распределения в продуктах коксования показывает, что максимум приходится на смолы и вязкую фракцию (полимер), образующуюся при окислении поглотительного масла, которое сорбирует пары бензола и ртути. На коксохимзаводе отобрана проба смолистого полимера из сепаратора бензола, который, накапливаясь в сепараторе, мешает нормальному протеканию технологического процесса и поэтому раз в квартал удаляется. Объем извлекаемого за один раз полимера составляет $1,0...2,0$ м³.

Как правило, извлеченный полимер выбрасывался на свалку или возвращался в исходную шихту, где, разлагаясь, отравлял ртутью окружающую среду.

Полный анализ состава полимера показал, что он состоит на 40...60 % из металлической ртути. Присутствуют, очевидно, и ртутьорганические соединения.

Органические компоненты представлены пиреном, атраценом и другими конденсированными ароматическими органическими соединениями.

Примерный расчет показывает, что за год из сепаратора бензола коксохимзавода извлекается до $4...8$ м³ полимера, т. е. $2,0...4,0$ м³ ртути. Следовательно, на предприятии можно получать до 3 м³ ртути.

ВЫВОДЫ

1. В процессе коксохимического передела (в сепараторе бензола) образуется ртутьсодержащий полимер, который, накапливаясь в значительных количествах, мешает протеканию технологического процесса и является сильнейшим антропогенным загрязнителем окружающей среды опасным поллютантом – ртутью.

2. Содержание ртути в полимере составляет 40...60 %. При загруженных производственных мощностях, имеющих на коксохимзаводах, суммарно за один год могут вырабатывают 700...800 м³ полимера, т. е. до 30...40 м³ ртути, что позволяет использовать полимер как ртутное сырье.

3. Утилизация коксохимического полимера будет не только способствовать улучшению экологической обстановки на территории Республики, но и получению определенного количества ртути как товарного продукта.

4. Для решения проблемы по использованию отходов коксохимического производства в ДНР для получения ртути, необходимо разработать программу, включающую два основных раздела:

- опробование отходов всех коксохимических заводов и оценка объемов получения ртути;
- разработка теоретических принципов получения ртути из полимера, создание опытного образца и технологической линии с оценкой стоимости получения конечной товарной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова, В. Н. Возможные пути распределения ртути в биосфере / В. Н. Данилова, С. Д. Хушвахтова, В. В. Ермаков. – Текст : непосредственный // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2008. – №3(7). – С. 135–139.
2. Богдасаров, А. А. Роль экологической минералогии в решении природоохранных проблем на Никитовском ртутном комбинате / А. А. Богдасаров, Р. М. Багатаев, В. И. Кузьмин. – Текст : непосредственный // Минералогический журнал. – 1993. – Том 15, № 6. – С. 55–61.
3. Юдович, Я. Э. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Текст : непосредственный // Биосфера. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 237–247.
4. Янин, Е. П. Ртуть в России: ресурсы, производство, потребление / Е. П. Янин. – Текст : непосредственный // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. – Москва : ИМГРЭ, 2005. – С. 5–34.
5. Zhang, M. Q. Evaluation of mercury emission to the atmosphere from coal combustion, China / M. Q. Zhang, Y. C. Zhu, R. W. Deng. – Текст : непосредственный // China. Ambio. – 2002. – Vol. 31. – P.482–484.
6. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources / N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng [et al.]. – Текст : непосредственный // Atmos. Chem. Phys. Discuss. – 2010. – № 10. – P. 4719–4752.

Получена 06.10.2021

В. М. РАДИОНЕНКО, В. Ю. ГРИЖЕНКУ
ДЖЕРЕЛА РТУТИ НА ТЕРИТОРІЇ ДОНЕЦЬКОЇ НАРОДНОЇ РЕСПУБЛІКИ
ВНАСЛІДОК АНТРОПОГЕННОГО ВПЛИВУ
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Аноація. У статті розглянуто питання, пов'язане із впливом ртуті на організм людини. Викладено матеріали висновків фахівців компетентних органів щодо того, які захворювання може спровокувати ртуть. Наявність певних форм ртуті у природі обґрунтовано проведеними експериментальними дослідженнями, у результаті було виділено п'ять форм перебування ртуті. Викладено сутність експериментальних досліджень, що проводяться. Перераховані основні антропогенні джерела ртуті, які мають суттєве навантаження на довкілля. З цих антропогенних джерел, що характерні для територій Донецької Народної Республіки (ДНР), розглянуто виробництво коксохімічної промисловості Республіки. Залежно від марок вугілля, що видобувається на території ДНР, обґрунтовано наявність у них ртуті. Зроблено акцент на вугіллі, що використовується в коксохімічному процесі. На коксохімічному заводі відібрано пробу смолисто-го полімеру із сепаратора бензолу, який, накопичуючись у сепараторі, заважає нормальному перебігу технологічного процесу і тому раз на квартал видаляється. Повний аналіз складу полімеру показав, що він складається на 40...60 % із металевої ртуті. Внесено пропозиції щодо стабілізації екологічної безпеки у коксохімічній промисловості Республіки.

Ключові слова: ртуть, забруднення, джерела, антропогенний вплив, хімічні засоби, вугілля, коксохімічна промисловість.

VITALY RADIONENKO, VIKTORIAY GRYZHENKU
MERCURY SOURCES ON THE TERRITORY OF THE DONETSK PEOPLE'S
REPUBLIC AS A RESULT OF ANTHROPOGENIC IMPACT
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The article discusses the issue related to the effect of mercury on the human body. The materials of the conclusions of specialists of the competent authorities regarding what diseases mercury can provoke

are presented. The presence of certain forms of mercury in nature is justified by experimental studies, as a result of which five forms of mercury were identified. The essence of the conducted experimental research is stated. The main anthropogenic sources of mercury that have a significant impact on the environment are listed. Of the listed anthropogenic sources, they are typical for the territories of the Donetsk People's Republic (DPR), the production of the coke-chemical industry of the Republic is considered. The presence of mercury in them is substantiated depending on the grades of coal mined on the territory of the DPR. The emphasis is made on coals used in the coke-chemical process. At the coking plant, a sample of resinous polymer was taken from the benzene separator, which, accumulating in the separator, interferes with the normal course of the technological process and, therefore, is removed once a quarter. A complete analysis of the composition of the polymer showed that it consists of 40..60 % of metallic mercury. Proposals have been made to stabilize environmental safety in the by-product coke industry of the Republic.

Key words: mercury, pollution, sources, anthropogenic impact, chemical methods, coal, coke-chemical industry.

Радионенко Виталий Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: переработка и повторное использование промышленных отходов.

Грыженку Виктория Юрьевна – студентка ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: холодильная и криогенная техника, холодильная технология, современные системы холодоснабжения.

Радіоненко Віталій Миколайович – кандидат технічних наук, доцент кафедри техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: переробка і повторне використання промислових відходів

Гриженку Вікторія Юріївна – студентка ГОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: холодильна і криогенна техніка, холодильна технологія, сучасні системи холодопостачання.

Radionenko Vitaly – Ph. D. (Eng), Associate Professor, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: recycling and reuse of industrial waste.

Gryzhenku Viktoriay – student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: processing and reuse of industrial waste.