

РОССИЙСКАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ,
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
(ВИНИТИ)

НАУЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Обзорная информация

Выпуск № 1

Издается с 1979 г.

Москва 2012

Выходит 6 раз в год

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор — академик РАН *Ю. М. Арский*

Члены редколлегии:

*Л. А. Бочин, В. А. Быков, В. Г. Виноградов,
Г. А. Лопухов, А. М. Новиков,
И. И. Потапов (зам. главного редактора), С. М. Резер*

© ВИНТИ, 2012

Эбериль В.И., Янин Е.П., Ягуд Б.Ю., Потапов И.И. Ртуть в хлорной промышленности России (прошлое, настоящее, будущее) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2012, № 1, с. 2–80.

РТУТЬ В ХЛОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ (прошлое, настоящее, будущее)

В.И. Эбериль¹, Е.П. Янин², Б.Ю. Ягуд¹, И.И. Потапов³

¹ Ассоциация российских предприятий хлорной промышленности («РусХлор»), г. Москва,

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

³ Всероссийский институт научной и технической информации РАН, г. Москва

Введение

1. Хлорное производство в СССР: от бума к кризису
 2. Хлорное производство в России: от выживания к совершенствованию
 3. Опыт западноевропейских стран
 4. Гигиеническое и экологическое нормирование ртути в среде обитания
 - 4.1. Атмосферный воздух
 - 4.2. Воздух рабочей зоны
 - 4.3. Природные и питьевые воды
 - 4.4. Почвы
 - 4.5. Донные отложения
 5. Глобальное ртутное партнерство: от совершенствования к модернизации
 - 5.1. Программа и глобальное партнерство ЮНЕП по ртути
 - 5.2. Деятельность российских предприятий в рамках ГП по ртути
 - 5.3. Основные мероприятия по снижению эмиссии ртути на российских предприятиях
 - 5.4. Итоги работ по сокращению потребления и эмиссии ртути, выполненных в рамках ГП по ртути
 6. Проблемы модернизации и конверсии: стратегия сочетания экономических и экологических подходов
- Заключение
Литература

Введение

Метод производства хлора, каустической соды и водорода с использованием ртутного катода, основанный на трудах и открытиях великих химиков начала XIX в., основателей электрохимии Йёенса Берцелиуса (1779–1848), Гемфри Дэви (1778–1829) и Майкла Фарадея (1791–1867), начал реализовываться в промышленном масштабе в самом конце XIX в. Идею способа с ртутным катодом (для получения «чистого водорода») выдвинули в самом начале 80-х годов XIX в. русские ученые – профессор химической технологии Харьковского технологического института А.П. Лидов (1853–1919) и профессор Московского университета по кафедре фармацеи и фармакогнозии В.А. Тихомиров (1841–1915). Суть своего изобретения с чертежом электролизера они описали в статье «Некоторые применения динамоэлектрических машин», опубликованной в 27 номере журнала «ТЕХНИКЪ» за 1883 г. [21]. Однако они не взяли привилегии на предложенный ими способ, которому, как оказалось впоследствии, суждено было сыграть важную практическую роль в хлорной промышленности, поэтому начало ртутного способа ведут с патентов американца Г.Ю. Кастнера (1858–1899) и австрийца К. Кельнера (1851–1905), относящихся к началу 90-х годов XIX в. Считается, что наиболее важным было изобретение Кастнера, запатентованное в 1892 г. в Англии и в ряде других стран. Три патента, два из которых относятся к 1892 г. и один к 1895 г., принадлежат Кельнеру. К 1895 г. относятся первые крупные опыты Кастнера по реализации процесса на заводе в Олдборо (Англия). Первые электролизеры с ртутным катодом (электрической мощностью 1000 л. с.) были установле-

ны на заводе общества «Deutsche Solvay Werke», основанном в 1896–1897 гг. в г. Остерниенбурге (Германия). К 1897 г. относится ввод в эксплуатацию завода в Бельгии (1 тыс. л. с.). В США первый электролизёр Кастнера был установлен в 1897 г. на опытном заводе «Mathieson Chemical Co.» в Солтвилле (шт. Виргиния). Позже (до 1903 г.) он был переведен на предприятие «Electrolytic Co.» (6 тыс. л. с.) в г. Ниагара-Фоллс (шт. Нью-Йорк), где проработал до 1960 г. Уже в 1903 г. крупнейшее производство электролитического хлора существовало в Англии на заводе «Castner – Kellner Alkali Co.» (4 тыс. л. с.), в Австро-Венгрии (1 тыс. л. с.), изготавливавший едкий натр и белильную известь, в Рейнфельдене (1800 кВт), в Италии. В России электролиз поваренной соли на установках с ртутным катодом был осуществлен в 1900 г. на Лисичанском заводе (Донбасс). На заводе «Любимова, Сольве и К⁰» (ст. Переездная) применяли ванны с ртутным катодом (системы Кельнера–Сольве). Завод (мощностью 3 тыс. кВт) выпускал в год около 5 тыс. т едкого натра и 3,7 тыс. т хлора, что соответствовало 11 тыс. т хлорной извести. Способ с ртутным катодом, внедренный в конце XIX – начале XX в. на ряде заводов, получил название способа Кастнера–Кельнера. Первый изобретатель внес решающий вклад в разработку конструкции электролизной установки, второй разрешил задачу разложения щелочной амальгамы. На европейском континенте привилегиями Кастнера и Кельнера завладело общество «Solvay», которому принадлежит ряд важных усовершенствований процесса. Несмотря на то, что в основе ртутного способа лежат изобретения Кастнера и Кельнера, в него впоследствии были внесены оригинальные изменения, способствовавшие его широкому распространению. Уже к середине XX в. по объему мирового производства он практически сравнялся с методом, основанным на электролизе с фильтрующей диафрагмой. Этот рост, обусловленный увеличением потребности в каустической соде высокой чистоты, явился стимулом к дальнейшему совершенствованию «ртутной» технологии. В результате этого ртутный метод, сам по себе технически оригинальный, к 70-м гг. XX в. приблизился к уровню, технологически и экономически опережающему доминировавший ранее диафрагменный, а позже, в наиболее передовых производствах, достиг, если так можно выразиться, определенного технического совершенства. Главным и до некоторых пор единственным недостатком его является использование в электролизе больших объемов металлической ртути, которая в этом процессе работает в качестве переносчика выделяющегося на катоде натрия из электролизной ячейки в разлагатель амальгамы, где происходит разложение последней с образованием водорода и каустической соды. Минимальное содержание примеси хлорида натрия в каустической соде обусловлено именно получением ее раствора в отдельном от электролитической ячейки аппарате-разлагателе. Это же обеспечивает возможность получения раствора высокой (до 50% масс.) концентрации, что также повышает ценность товарного продукта, поскольку не требует выпарки электролитических щелоков, необходимой в производстве по диафрагменному методу. Подробная информация о научных основах технологии производства хлора методом электролиза с ртутным катодом, истории его развития, особенностях технологических схем и конструкциях промышленных электролизов достаточно широко и глубоко изложена в отечественной [5, 13, 24, 55] и зарубежной [103, 104, 105, 107, 131, 132, 137] литературе.

С теоретической точки зрения, ртуть, циркулирующая между электролитической ячейкой и разлагателем, не является расходуемым материалом, однако на практике ее потери могут быть связаны с недостатками некоторых стадий технологии и применяемой аппаратуры, а также с качеством обслуживания и проведения ремонтов оборудования и коммуникаций («культурой» производства). Раньше, на заре индустриальной эры и в период бурного развития химической промышленности, вопросы «ртутной безопасности» в производстве не выходили за пределы общей безопасности работы с вредными химическими веществами. Однако уже в конце 1960-х гг. в странах, где значительная доля химических (причем не только и не столько хлорных) производств, в которых так или иначе использовалась ртуть, размещалась в прибрежных зонах, близких к акваториям традиционных рыбных промыслов (Швеция, Англия, Япония), были замечены случаи отравления людей рыбой и морепродуктами, зараженных ртутью [83, 84]. Совпадение во времени этих случаев, наряду с активизацией общемировой компании по защите окружающей среды от техногенного воздействия, заставило правительства ряда стран обязать производителей, использующих ртуть в технологических процессах, принять меры по строгому ограничению ее эмиссии в окружающую среду. При этом хлорные производства, где использование ртути было открытым и общеизвестным, а эмиссия ее, как правило, действительно высокой, оказались наиболее удобной мишенью для критики (часто вполне справедливой), вплоть до требований о быстром и безусловном прекращении их эксплуатации.

Разработанная к тому времени технология производства хлора методом электролиза с ионообменной мембраной показалась многим спасительной и быстро реализуемой альтернативой ртутному методу, поскольку позволяла получать каустическую соду, по чистоте не уступающую «ртутной», хотя и в виде более разбавленных растворов, требующих дополнительных энергозатрат на их концентрирование. Однако мембранный метод, технически недостаточно отработанный, в те годы еще не мог конкурировать с ртутным; поэтому широкая конверсия последнего могла быть обеспечена лишь правительственными субсидиями и проводилась первоначально прежде всего на диафрагменный метод. Тем не менее компании, разрабатывающие и совершенствующие мембранный метод, удачно использовали складывающуюся конъюнктуру, в результате чего к середине 1990-х гг. мембранная технология по технико-экономическим показателям (не только с точки зрения экологии, но и по энергопотреблению) опередила как диафрагменную, так и ртутную. В то же время, с точки зрения затрат и сроков окупаемости производств, переводимых на мембранный метод, массовая конверсия действующих ртутных производств остается весьма затруднительной и чреватой негативными последствиями, о которых будет рассказано ниже. Следует также отметить, что упомянутый выше прогресс в технике и культуре эксплуатации хлорных производств по ртутному методу явился следствием понимания со стороны ведущих производителей как экологических проблем, так и логики существования («выживания») в конкурентном соперничестве. Достигнутый благодаря прогрессу низкий уровень эмиссии ртути вкупе с надежностью эксплуатации производств, дают возможность определить оптимальные пути постепенной замены ртутного метода более передовым безртутным.

Отмеченные тенденции развития мировой хлорной промышленности обусловили изменения относительной доли хлора и каустической соды, полученных по ртутному методу. Максимальный уровень выпуска указанных продуктов по ртутному методу, равный 59,1% от общемирового, был достигнут в 1967 г. [18]. В последующие годы началось сокращение, обусловленное ростом внимания к экологическим проблемам и постепенным освоением мембранного метода. Так, в 1971 г. в развитых капиталистических странах по ртутному методу производили от 27,8 (США) до 96,5% (Япония) хлора (в среднем для всего мира – 58,2%); в 1978 г. – от 20,5 (США) до 64,7% (ФРГ), в среднем 44,2% [19]. Наиболее резкое снижение доли ртутного метода в производстве хлора и каустической соды произошло в Японии (как следствие известных событий в Минамате и Ниигате) – с 96,5% в 1971 г. до 38,5% в 1978 г. В 1996 г., согласно оценке [24], соотношение различных методов производства хлора в мире составляло (в %): диафрагменный – 43, ртутный – 32, мембранный – 25. Надо отметить, что в Западной Европе, где по-прежнему сосредоточены основные мощности производств по ртутному методу, его доля в общем производстве хлора составляла 65%, а в 2008 г. (по данным Европейской ассоциации производителей хлора «ЕвроХлор») сократилась до 38%.

В нашей стране хлорное производство по ртутному методу развивалось, пусть с некоторым запозданием, но практически синхронно с общемировыми тенденциями. Некоторые моменты, осложнявшие ситуацию в этой отрасли, были связаны с особенностями советской системы тех лет – ускоренной химизацией народного хозяйства, с широким вовлечением в процесс окраинных территорий в условиях кадрового голода и недостатка средств, с наступлением экономического застоя, с недостаточным опытом международного сотрудничества, с формализмом в планировании и отчетности, нередко с неправильным выбором ориентиров развития и т. д. Тем не менее во второй половине 1990-х гг. в ходе трудного реформирования отечественной экономики, вопреки расхожему мнению о крахе всего и вся, в хлорной отрасли России произошла определенная санация [27, 35, 40, 42, 51–53], в результате которой показатели «выживших» производств начали постепенно улучшаться.

1. Хлорное производство в СССР: от бума к кризису

Промышленное производство хлора в СССР в довоенные и первые послевоенные годы развивалось, в основном, на базе электролиза с диафрагмой. Однако уже с середины 1950-х гг., в соответствии с общемировой тенденцией тех лет, обусловленной, прежде всего, потребностями в каустике повышенной чистоты для быстро развивающегося производства искусственных волокон, было начато интенсивное освоение производств хлора методом электролиза с ртутным катодом (ПХРК). Принципиальная схема электролизной установки для производства хлора и каустической соды с ртутным катодом представлена на рис. 1, а варианты технологической схемы ПХРК в целом, с указанием источников эмиссии ртути, – на рис. 2.

Введенные в эксплуатацию в конце 1940-х – середине 1950-х гг. ПХРК средней мощности на заводе «Капролактам» (г. Дзержинск), оснащенные электролизерами «Кребс» (Франция), на Киевском заводе химикатов и Кирово-Чепецком химическом заводе довольно быстро, за счет совершенствования конструкции электролизеров с повышением электрической нагрузки, увеличили общую мощность и улучшили технические показатели производства. Несколько позже – во второй половине 1950-х гг. – были созданы ПХРК в г. Стерлитамаке (Башкирская АССР) на базе импортных электролизеров средней мощности «Кребс» и в г. Сумгаите (Азербайджанская ССР) на базе (первоначально) отечественных электролизеров малой мощности Р-2 и Р-3. В этот же период были завершены работы по созданию отечественных конструкций электролизеров средней мощности, в результате которых был осуществлен перевод производств в г. Кирово-Чепецке на конструкцию Р-20 (нагрузка 100 кА), в г. Киеве на конструкцию Р-30 (нагрузка 30 кА), а затем частично на Р-50 производства ГДР (нагрузка 50 кА), а в г. Сумгаите на конструкцию Р-101 (нагрузка 100 кА). В течение 1960-х гг. были введены в эксплуатацию хлорные цеха сравнительно небольшой мощности, оснащенные электролизерами Р-30, на целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК) – Архангельском (г. Новодвинск) и Котласском (г. Коряжма), а позже, в 1970 г., на Амурском (г. Комсомольск-на-Амуре), оснащенный электролизерами «Кребс-24». В 1968–70 гг. были введены в строй два ПХРК, практически аналогичных по мощности и технологии, с использованием электролизеров Р-101 – на Волгоградском «Каустике» и Усольском «Химпроме». На Светогорском ЦБК (г. Светогорск, Ленинградская область, до 1948 г. – финский г. Энсо) с 1951 г. функционировал цех малой мощности (1,1 тыс. т $\text{Cl}_2/\text{год}$).

Все упомянутые выше электролизеры, кроме Р-20, были оснащены разлагателями амальгамы горизонтального типа, которые не обеспечивали ее глубокого разложения, что вполне приемлемо для электролизеров малой и средней мощности, работающих при нагрузках не выше 100 кА, при плотностях тока не выше $6\text{--}7 \text{ кА/м}^2$ и с использованием графитовых анодов. Электролизер Р-20 был оснащен вертикальным (скрубберным) разлагателем, обеспечивающим при нагрузке 100 кА практически полное разложение амальгамы и дающим потенциальную возможность работы электролизера при более высоких электрических нагрузках и плотностях тока.

Между тем, в конце 1960-х – начале 1970-х гг. произошло важное событие, существенно повлиявшее на технологии хлорного производства, в т. ч. ртутного метода, в мировом масштабе. Это было изобретение и последовавшее интенсивное промышленное освоение малоизнашивающихся анодов с титановой основной и активным покрытием из смешанных оксидов титана, рутения, иридия и других металлов (см. [76] и патенты указанного автора, упомянутые в [55]), что позволило усовершенствовать конструкции электролизеров и значительно улучшить их технико-экономические показатели. Непосредственно для электролизеров с ртутным катодом открывались широкие возможности повышения плотности тока и единичной мощности, автоматизации регулирования межэлектродного расстояния и других мер, способствующих снижению энергетических затрат, сокращению потерь ртути и дальнейшему улучшению качества продукции. Однако все эти преимущества могли быть в полной мере реализованы лишь при обеспечении более

высокого уровня чистоты рассола, питающего электролизеры, включая повышенные требования к содержанию в них не только ионов тяжелых металлов (так называемых «амальгамных ядов» [5]), но и железа, допустимое содержание которого при использовании графитовых анодов было достаточно высоким. Важной дополнительной гарантией успешной эксплуатации электролизеров с металлооксидными анодами оказалась высокая полнота разложения амальгамы, которая также способствовала и более полному выводу из циркулирующей амальгамы тяжелых металлов и железа, постепенно накапливающихся в ней в результате катодного восстановления из рассола и коррозии отдельных частей оборудования. При отсутствии или недостаточном соблюдении этих условий возникала опасность осаждения на днище, намагниченном под влиянием электромагнитного поля, вызываемого рабочим током, «тяжелого амальгамного масла» – густого геля, состоящего в основном из смешанных амальгам железа и натрия и обладающего ферромагнитными свойствами. Это осаждение, обычно неравномерное по площади катода, может приводить к коротким замыканиям, неопасным для графитовых, но губительным для металлооксидных анодов.

Действовавшие в то время электролизеры (за исключением Р-20) недостаточно удовлетворяли этим требованиям, и потому внедрение металлооксидных анодов в ртутных электролизерах было сопряжено с большими трудностями, чем в диафрагменных. Лишь практическое использование их в электролизерах Р-20 с вертикальным разлагателем на Кирово-Чепецком заводе прошло сравнительно быстро и безболезненно: достаточно было несколько увеличить толщину стальных днищ (с целью перераспределения токов горизонтального направления из амальгамы в сталь для снижения электромагнитных сил, действующих на текущий катод) и повысить уклон электролизера для облегчения гидродинамического уноса шлама из него. В результате этого удалось переоснастить электролизеры на металлооксидные аноды и повысить освоенную нагрузку до 170 кА [23].

Разработка составов и технологий нанесения активных покрытий металлооксидных анодов и их промышленное внедрение были достаточно быстро реализованы в СССР, прежде всего, в диафрагменных электролизерах. Оснащение ими ртутных электролизеров по указанным выше причинам проходило менее быстро и с большими трудностями. Так, в 1985 г. полностью оснащены металлооксидными анодами были лишь 4 ПХРК – в Кирово-Чепецке, Стерлитамаке (новое производство, закуплено у итальянской компании «Gruppo De Nora»), в Саянске и Сумгаите (вновь построенный цех вместо закрытого старого), а на четырех – в Волгограде, Киеве, Усолье и Коряжме – проводились их широкие промышленные испытания, завершившиеся полным переоснащением во второй половине 1980-х гг. Работы по совершенствованию активных покрытий и конструкций анодов, наиболее подходящих к условиям эксплуатации их в электролизерах с ртутным катодом, начались также в конце 1980-х гг. [23].

В связи с возможностями, появившимися в результате промышленного использования металлооксидных анодов, в 1970-е гг. были начаты интенсивные разработки конструкций электролизеров повышенной единичной мощности. Они велись совместно со специалистами ГДР и Чехословакии и завершились созданием конструкций СДМ-150/7,3 и СДМ-200/7,5 (с ГДР) и СЧР-300 и СЧР-600 (с ЧССР), оснащенных вертикальными разлагателями. С использованием электролизеров серии СДМ в СССР были запущены в дейст-

вие два крупных ПХРК: в 1975 г. на Павлодарском химзаводе (завод «Химпром», г. Павлодар, Казахская ССР), оснащенное электролизерами СДМ-150/7,3 с графитовыми анодами на нагрузку 150 кА, и в 1979 г. на Зиминском химзаводе (ныне ОАО «Саянскимпласт», г. Саянск, Иркутская обл.), оснащенное электролизерами СДМ-200/7,5 с металлооксидными анодами на нагрузку 200 кА (проектная мощность 150 тыс. т), а также проведена полная реконструкция электролиза на Сумгайтском «Химпроме» с использованием электролизеров СДМ-150/7,3, оснащенных металлооксидными анодами (проектная мощность 76 тыс. т). Электролизеры серии СЧР прошли опытные испытания, но в промышленности применения не нашли. В 1977 г., с целью освоения новейших передовых технических решений, было построено и введено в эксплуатацию закупленное в Италии производство мощностью 140 тыс. т хлора в год, оснащенное разработанными компанией «Gruppo De Nora» электролизерами 30M2 на нагрузку 400 кА. Больше ПХРК на территории быв. СССР не создавалось. Отметим также, что в 1968 г. на заводе «Капролактам» (г. Дзержинск) и в 1987 г. на заводе в г. Стерлитамаке были выведены из эксплуатации и демонтированы два ПХРК, оснащенные электролизерами «Кребс».

В 1970-е гг. практически одновременно с созданием и промышленным освоением металлооксидных анодов произошли два события, серьезно осложнившие дальнейшее практическое использование ртутного метода в мировой хлорной промышленности. Первым из них стала разработка нового «безртутного» метода производства хлора в электролизерах с ионообменной мембраной, позволяющего получать раствор каустика, по чистоте не уступающий «ртутному». Одновременно с этим в мире усилилась компания по защите окружающей среды от ртутного загрязнения, в ряде регионов мира обусловленных деятельностью химических предприятий [83, 84], что способствовало повышению стимулов к переводу ПХРК на мембранный метод, хотя в то время он еще заметно отставал от ртутного как по эксплуатационным, так и по экономическим показателям. Несмотря на серьезные усилия, предпринимаемые в мире по совершенствованию промышленного электролиза с мембраной, последний по техническому уровню и экономическим показателям достиг полного перевеса над ртутным методом только к середине 1990-х гг.

В СССР надежды на скорейшее внедрение мембранного метода и усилия, предпринимаемые в 1970-е гг. в этом направлении, привели к падению интереса к надлежащему поддержанию технического уровня ПХРК и тем более к их совершенствованию, а следовательно, к сокращению их финансирования. В результате этого в эксплуатации действовавших тогда в Советском Союзе ПХРК появились значительные трудности, которые привели в итоге к резкому ухудшению их технического состояния, сопровождаемому, в том числе, и ростом технологических потерь ртути. Зарубежные производители хлора методом электролиза с ртутным катодом, особенно в Западной Европе, где этот метод доминировал, наоборот, усилили работы по его усовершенствованию, что привело не только к повышению экономической эффективности, но и к существенному сокращению потребления ртути и ее эмиссии в окружающую среду (табл. 1). Как видим, основные производственные потери ртути связаны с рассольной системой и сточными водами, в меньшей степени — с абгазами производства, выбрасываемым водородом, каустической содой, шламом, эмиссией в воздух зала электролиза и хлоргазом. Важно отметить, что в данной

таблице не учитываются так называемые механические потери металлической ртути, которые на большинстве ПХРК нередко являются наиболее существенными.

Таблица 1. Основные источники потерь ртути в производстве хлора методом электролиза с ртутным катодом за рубежом [18]

Источник	Потери, г/т хлора	
	до 1970 г.	1979 г.
Рассольная система	10–80	0,07–1,30
Воздух зала электролиза	4–15	3–5
Абгазы производства	5–20	0,001–0,002
Хлоргаз	0,1	0,01–0,02
Каустическая сода	7–15	0,03–0,15
Водород	5–20	0,001–0,015
Сточные воды	20–100	0,0–0,3
Твердые отходы (шлам)	1–10	0,001–0,010
Всего	52–280	3,1–9,5

Следует отметить, что трудности, возникшие перед отечественными ПХРК в этот период, были усугублены рядом, по меньшей мере, спорных подходов к конструированию электролизеров, существовавших в предыдущие годы. Так, установка на максимальное сокращение исходных затрат на материалы, обусловленная с одной стороны дефицитом выделяемых в системе Минхимпрома СССР финансовых средств, а с другой – стремлением превзойти западные аналоги по каким-либо изначально наглядным показателям, в сочетании с отсутствием серьезного опыта эксплуатации этой новой техники, привели к неоправданным дальнейшим опытом решениям, заложенных в конструкции электролизеров Р-30, Р-50, Р-101 и СДМ. К их числу относились, например, низкая («наименьшая в мире») удельная закладка ртути, приводящая на практике к недостаточной глубине и надежности жидкостных (ртутных) затворов входных и выходных переточных камер электролизеров, недостаточная толщина днищ электролизеров («экономия стали»), приводящая на практике к возрастанию негативного влияния электромагнитных сил на течение ртути, ненадежная коррозионная защита элементов конструкций. Серьезные сложности создавали горизонтальные разлагатели амальгамы в электролизерах Р-30, Р-50 и Р-101, а также вертикальные разлагатели электролизеров СДМ, высота которых, также «в целях экономии», оказалась недостаточной для надежного обеспечения необходимой полноты разложения амальгамы. Подобная «экономия», включавшая также упор на так называемые «дешевые проекты», снижала надежность эксплуатации электролизеров, особенно оснащенных металлооксидными анодами, и приводила к неоправданно высоким технологическим потерям ртути.

Показательно, что электролизер Р-20, созданный специалистами Кирово-Чепецкого химзавода, находившегося в те годы в сфере другого ведомства, в отличие от Минхимпрома никак не стесненного в средствах и нацеленного, прежде всего, на высокую надежность своих разработок, был сконструирован с достаточным запасом, обеспечивающим высокое качество эксплуатации, дополнительно подкрепленное кадрами высокой квалификации, строгим соблюдением производственной и технологической дисциплины, графиков и качества ремонтных работ. Благодаря этому, величины эмиссии ртути в атмосферу и водную среду, а также ее механические потери (в результате проливов) были малы, а

единственной причиной довольно высокого уровня общих потерь ртути была устаревшая схема очистки и подготовки рассола из привозной твёрдой соли, характерная, впрочем, и для многих других хлорных производств. Особенности такой схемы требовали полного удаления активного хлора из анолита, вытекающего из электролизеров, что было связано с недостаточно надежной антикоррозионной защитой солерастворителей. Эта операция проводилась путем обработки анолита гидросульфидом натрия, в результате которой, наряду с микропримесями тяжёлых металлов, негативно влияющих на процесс электролиза, переходила в осадок вся растворенная и диспергированная в анолите ртуть. При этом получался рассол высокой чистоты, что благотворно влияло на режим электролиза, но ртуть терялась безвозвратно. Ввиду малых концентраций ртути в шламах рассолоочистки и большого объема последних, а также вследствие трудности извлечения значительной части шлама из заглубленных резервуаров – растворителей и отстойников, шламы не подлежали переработке с целью регенерации ртути, а размещались в шламонакопителе. Таким образом, подавляющая часть общего расхода ртути приходилась на потери в составе отходов производства. Следует отметить, что подобные схемы рассолоподготовки, требующие, по тем или иным причинам, использования сульфидной обработки, сопровождающейся повышенными потерями ртути в составе шламов рассолоочистки и очистки сточных вод, существовали на всех производствах, за исключением заводов в Стерлитамаке и Волгограде, где использовалась чистая выпаренная соль. Тем не менее на всех этих производствах отмечались высокие потери ртути, связанные как с ее эмиссией, так и с невозвратными проливами, причинами которых были, как правило, коррозионные разрушения элементов конструкции электролизеров, разлагателей и переточных коммуникаций, а также частые остановки для проведения профилактических чисток и ремонтных работ. Неудовлетворительное состояние полов, лотков и приемков для сбора проливаемой ртути, а также недостатки в организации оперативного сбора ее, приводили к большим потерям металла за счет инфильтрации в почвогрунты и его накопления в них, особенно под производственными зданиями. Потери ртути такого рода классифицировались в соответствующей отчетности как «механические».

Высокие потери ртути происходили также при подготовке и очистке рассола, который готовился из привозной твердой соли, требовавшей (с целью обеспечения надежности защиты от коррозии растворителей, отстойников и фильтров рассольно-анодитного цикла) сульфидного обесхлоривания анолита. В свою очередь, недостаточно надежная антикоррозионная защита оборудования на производствах, использовавших выпаренную соль, также требовала, как правило, сульфидного обесхлоривания всего объема рассола, циркулирующего в анолитном цикле, что сопровождалось попутным выводом ртути в составе шламов рассолоочистки.

Важность и взаимозависимость таких факторов, как надежность конструкции электролизеров, качество подготовки и очистки рассола, качество обслуживания и ремонтов, наглядно иллюстрирует история функционирования ПХРК, созданного по проекту итальянской компании «Gruppo De Nora» на Стерлитамакском химзаводе (ныне ОАО «Каустик»). Электролизеры 30M2, рассчитанные на нагрузку 400 кА при плотности тока 13 кА/м², были сконструированы с учетом передовых на то время решений, ориентирован-

ных на использование металлооксидных анодов при высоких плотностях тока: днищем большой толщины, снабженным частой системой токоснимающих ребер, резиновой крышкой для групповой подвески анодов, электромоторами для группового регулирования анодов, системой автоматического подъема групп анодов для предупреждения коротких замыканий при местных перегрузках по току, вертикальным разлагателем, оснащенным активированной насадкой, которая обеспечивала высокую полноту разложения амальгамы. Тем не менее система рассолоочистки, ориентированная на работу с чистой выпаренной солью и без разложения активного хлора, была достаточно сложна и требовала высокого уровня антикоррозионной защиты оборудования рассольно-анодитного цикла. Монтаж и обвязка оборудования, установка, сборка электролизеров и выравнивание их днищ по потоку ртути проводились итальянскими специалистами параллельно с обучением советского персонала. Многие работники производства предварительно проходили стажировку в Италии на аналогичном производстве. Одновременно с ПХРК был закуплен цех по изготовлению и регенерации металлооксидных анодов для хлорных и хлоратных электролизеров любых конструкций, способный в то время обеспечить анодами высокого качества все хлорные производства страны. Пуск и начальный период освоения ПХРК прошли достаточно успешно, за исключением сложностей, возникших при эксплуатации электролизеров при нагрузках, близких к 400 кА, но величина общего удельного расхода ртути еще в 1980 г. составляла 100 г/т Cl_2 , соответствуя среднемировому уровню тех лет и являясь наиболее низкой в СССР. К сожалению, в конце 1970-х гг. большая часть опытных, прошедших стажировку в Италии работников, во главе с начальником производства были направлены на новое ПХРК на Зиминском химзаводе, испытывающем в то время серьезный кризис с кадрами. В результате этого на производстве в Стерлитамаке, лишившемся значительной части опытных, квалифицированных работников, резко упала технологическая и производственная дисциплина, а специалисты, переброшенные на проблемное производство Зиминского химзавода, не справились с лавиной трудностей, осложненных кадровым голодом и начавшейся «чехардой» в руководстве данного предприятия, и не сумели улучшить ситуацию. Вскоре Стерлитамакское ПХРК столкнулось с внезапным, но объективно неизбежным спадом производства вследствие ухудшения ситуации с обслуживанием и ремонтными работами, которая привела к обвальному снижению качества очистки рассола и, как следствие, к ухудшению работы электролизеров. В результате этого в середине 1980-х гг. удельный расход ртути превысил 800 г/т Cl_2 . Понадобились многолетние усилия специалистов производства при активном участии работников ГосНИИ-хлорпроекта (позже – НИИ «Синтез») и его Киевского филиала для частичной реконструкции ПХРК и доведения его до уровня, близкого к первоначальному.

Сложившаяся в 1970-е гг. на советских ПХРК ситуация с производственными потерями ртути, в значительной степени обусловленная также недостаточной квалификацией обслуживающего персонала, оказалась особенно тяжелой на производствах в Усолье-Сибирском, Павлодаре, Саянске и Сумгаите. Причем в последнем случае она оказалась настолько критической, что было принято решение о закрытии и сносе цеха электролиза и строительстве нового – оснащенного электролизерами СДМ-150/7,3 с металлооксидными анодами. Реконструированный к 1981 г. цех в Сумгаите неожиданно оказался одним из

наиболее устойчиво и успешно работающих цехов в СССР, что было связано не только с тщательным и удачным подбором кадров из ответственных и квалифицированных работников, но и с обеспечением электролизеров достаточным количеством ртути, которая сверх установленных лимитов нелегально (иначе – «нормы срежут») извлекалась кустарным способом из почвенных горизонтов под снесенным корпусом старого цеха, где она накопилась за прежние годы работы. Новые электролизеры, заполненные ртутью в объеме, достаточном и даже избыточном по сравнению с количеством, предусмотренным экономией «начальной закладки», работали значительно стабильнее и надежнее.

Вопросы, касающиеся источников и основных причин производственных потерь ртути в ПХРК, подробно рассмотрены в [5, 13, 18, 19, 48, 55–57]. При этом, если, например, в [48, 55–57] они рассматривались главным образом исходя из особенностей, присущих отечественным производствам, то в работах [18, 19] проанализирована ситуация на зарубежных производствах. В частности, согласно отчетности отечественных предприятий, в 1970–1980 гг. общие удельные потери ртути изменялись от 250–350 до 1000–1700 г на 1 т Cl_2 , что существенно превышало данные, представляемые зарубежными производителями хлора (здесь потери ртути после 1975 г. составляли 22–85 г/т Cl_2 [18]). Такое различие порождало у советских чиновников и производителей хлора и каустической соды крайне пессимистические представления о безнадежном отставании отечественного хлорного производства. На самом деле все обстояло иначе, и несколько сложнее. Дело в том, что советские ПХРК отчитывались по общему расходу ртути, что было необходимо для обоснования норм ее потребления, планируемых на последующие годы (ртуть в те годы являлась «стратегическим» металлом), а зарубежные – величинами эмиссии ртути в продукцию, воду, воздушную среду и в составе твердых отходов, что было особенно важно для служб надзора и экологического контроля. В работе [19] была проведена оценка средней величины общих потерь ртути на зарубежных ПХРК, исходя из ее количеств, закупавшихся в течение длительных периодов времени ведущими компаниями-производителями хлора по ртутному методу. Согласно этой оценке, средние величины общего потребления ртути на зарубежных производствах находились в пределах 350–500 г/т Cl_2 , т. е. были значительно выше «отчетной» эмиссии и близки к показателям лучших отечественных производств. Разумеется, это не свидетельствовало о благополучной ситуации на отечественных ПХРК, поскольку величины эмиссии ртути на них были в среднем выше зарубежных.

С этой точки зрения показателен пример ПХРК завода «Химпром» (г. Павлодар, Казахстан), где производство хлора и каустика осуществлялось с 1975 г. по 1993 г. [14, 56, 57, 138, 139]. В цехе электролиза данного ПХРК было установлено 72 электролизера. В 1984 г. дополнительно было размещено еще 8 электролизеров, но после капитального ремонта в 1986 г. в работе постоянно находилось лишь 68 электролизеров. Проектная мощность цеха – 112700 т каустической соды и 100000 т хлора в год. Загрузка ртути в один электролизер составляла 2750 кг, т. е. в электролизерах одновременно могло присутствовать до 187 т этого металла. Для приготовления рассола использовалась твердая поваренная соль Баскунчакского местонахождения. Проектные решения, заложенные в это производство, были в целом аналогичны используемым на других ПХРК, создававшихся в этот

период. Однако сложившаяся на Павлодарском заводе тяжелая ситуация была связана прежде всего с проблемой кадров. В отличие, например, от Сумгаитского «Химпрома» с его развитым комплексом химических производств, где нормализация ситуации была связан прежде всего с отбором и расстановкой кадров, уже имевших опыт эксплуатации ПХРК, в Павлодаре, где хлорное производство, да и завод в целом, создавались практически «с нуля», опытные кадры отсутствовали. При этом подавляющая часть инженерно-технического персонала состояла либо из приглашенных специалистов в области диафрагменного производства, не имевших опыт работы в специфических условиях ПХРК, либо из молодых специалистов, также не имевших этого опыта. Остро не хватало и рабочих, имеющих опыт в химической промышленности вообще. Последствия сложившейся ситуации начали сказываться непосредственно после пуска производства, и отразились они прежде всего в значительных производственных потерях ртути.

Надо отметить, что в соответствии с проектом хлорно-щелочное производство на заводе «Химпром» было оснащено системой улавливания и транспортировки ртути и шламов, площадкой для хранения ртутьсодержащих шламов, установкой для отбивки ртути из шламов, системой сбора и возврата в производственный цикл пролитого рассола хлорида натрия, установкой катодной защиты ртути при остановке электролизеров, локальными установками очистки каустика, водорода и абгазов, ионообменной установкой очистки сточных вод от ртути, системой демеркуризации электролизеров и рециркуляции воды из промывных карманов. Однако уровень культуры производства и освоения указанных систем на предприятии был крайне низким; многие установки не эксплуатировались или эксплуатировались неудовлетворительно. Более того, даже по проекту технологический расход ртути был неоправданно высок и составлял 300 г на 1 т конечного продукта (сухого каустика). После пуска данного производства плановый расход ртути на 1 т сухого каустика был установлен в 0,760 кг. Фактический расход составлял, например в 1975 г., в среднем 1589 г ртути на 1 т каустика, причем на долю потерь с рассольными шламами приходилось 11,9%, с шламами, направляемыми на переработку на ртутный комбинат 2,3–2,6%, с вентиляционными выбросами – 1,1–1,9%, с водородом – 0,2–3,9%. Основные потери (до 80%) были обусловлены утечками металлической ртути, неполнотой ее сбора при эксплуатации электролизеров и проведении ремонтных работ, а также при авариях. Поскольку ионообменная установка очистки сточных вод фактически не функционировала, то содержащие ртуть сточные воды поступали без очистки в специальный пруд-испаритель (площадью 18,6 га, глубиной около 3 м), состоящий из трех секций, одна из которых к тому же использовалась как шламонакопитель. Пруд оборудован гидроизолированными стенками и ложем; расположен в 1,35 км к северу от завода в непосредственной близости от оз. Балкылдак, которое в свою очередь использовалось как приемник сточных вод данного производства. Общая эмиссия ртути в среду обитания за весь период функционирования данного хлорно-щелочного производства (1975–1993 гг.) оценивается в 1394–3021 т, причем значения в 2200–2300 т представляются более реальными. Это обусловило чрезвычайно интенсивное локальное загрязнение различных компонентов окружающей среды, включая строительные конструкции и оборудование, токсичной ртутью, уровни содержания которой многократно превышают ее фоновые значения и существую-

шие гигиенические нормативы. Можно сказать, что в данном районе сформировался не только техногенный биогеохимический ртутный район, но и образовалось своеобразное техногенное месторождение ртути, которое по запасам этого металла сопоставимо, согласно классификации [41], со средними месторождениями, встречающимися в природе.

В сущности, в той или иной мере аналогичная ситуация отмечается и в районе некоторых других ПХРК (табл. 2). К настоящему времени на отдельных предприятиях выполнен (или выполняется) определенный комплекс демеркуризационных мероприятий и работ по ремедиации загрязненных ртутью территорий, по обезвреживанию накопившихся ртутьсодержащих отходов (Архангельский ЦБК, Светогорский ЦБК, ОАО «Саянскхимпласт», ОАО «Усольехимпром»).

Таблица 2. Запасы ртути в районе хлорных производств России на начало 2003 г. [48, 73]

Предприятие	Год пуска	Год остан- новки	Ориентировочное кол-во ртути, т		
			в почво- грунтах	в отвалах и шламона- копителях	в отложе- ниях во- доемов
ОАО «Усольехимпром», Усолье-Сибирское	1970	1988	до 1500	до 800	~ 70
ОАО «Каустик», «Кребс», Стерлитамак	1964	1987	600	50	90
ОАО «Каустик», «Де Нора», Стерлитамак	1977	действует	200–300	нд **	нд
ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат»	1955	действует	нд	300–700	нд
ОАО «Каустик», Волгоград	1968	действует	до 500	~ 10	нд
ОАО «Саянскхимпласт», Саянск	1979	-----*	800–1000	нд	нд
Котласский ЦБК, Коряжма	1965	1998	~ 30	до 130	~ 30
Архангельский ЦБК, Новодвинск	1962	1996	~ 25	до 120	~ 25
ОАО «Капролактан», Дзержинск	1948	1982	~ 20	~ 60	~ 20
Амурский ЦБК, Комсомольск-на-Амуре	1970	1997	~ 18	~ 56	~ 15
Светогорский ЦБК, Светогорск	1951	1993	~ 25	~ 11	~ 25

* Остановлен 1 июня 2006 г.

** Нет данных.

Большие производственные потери ртути и интенсивное загрязнение окружающей среды этим металлом не является спецификой только лишь заводов быв. СССР, а типичны практически для всех известных хлорно-щелочных производств мира. Так, например, интенсивным ртутным загрязнением отличаются окрестности химического завода «*Spolchemie*», расположенного в г. Усти над Лабой (Республика Чехия, Северная Богемия, 110 км к северо-западу от г. Праги), где уже в конце XIX в. в хлорно-щелочном производстве стала использоваться ртуть [109, 113–115]. Проектная мощность завода – 48 тыс. т хлора (это завод средней мощности). Площадь территории завода превышает 52 га. Наиболее интенсивное ртутное загрязнение приурочено главным образом к зоне электролитического производства хлора и каустика, площадь которой ~ 4 га. Концентрации ртути в почвогрунтах зоны загрязнения чрезвычайно велики – среднее ее содержание составляет 1630 мг/кг, максимальная достигает 386000 мг/кг. Высокие концентрации ртути (тысячи мг/кг) в грунтах были установлены даже на глубинах 15–20 м. Ртуть обнаружена в грунтовых водах, где ее максимальные концентрации достигали 1,6 мг/л. По имеющимся оценкам, запасы ртути в почвогрунтах составляют 250–450 т. Последняя цифра (450 т) близка к рассчитанным общим производственным потерям этого металла (≥ 500 т) за весь период функционирования данного предприятия.

В свое время в СССР на достаточно высоких уровнях рождались постановления и выходили приказы, обязывающие хлорную промышленность принимать решительные меры по коренному сокращению производственных потерь ртути, а научные организации, главным образом ГосНИИхлорпроект (г. Москва) и его Киевский филиал (КНИФ ГосНИИхлорпроекта), разрабатывали и предлагали разнообразные технические решения по сокращению общих потерь и эмиссии ртути в окружающую среду, некоторые из которых (особенно в части очистки сточных вод и работы рассольно-анолитного цикла без обесхлоривания) даже внедрялись в практику. Регулярно создаваемые специальные комиссии на уровне министерств и ведомств составляли обширные и конкретные планы практических мероприятий. Однако «экономико-политическая» специфика тех лет, по уже хорошо известным причинам, не давала возможностей для широкого и комплексного решения проблемы как повышения эффективности этих производств в целом, так и сокращения потерь ртути на них. Ни одного производства хлора по мембранному методу в СССР так и не было создано.

После 1991 г. некоторые ПХРК – в Павлодаре, Киеве и Сумгаите – оказались на территории независимых государств. Судьба их была различной. Киевский завод химикатов (позднее – НПО «Радикал»), как экологически опасное химическое предприятие, расположенное в городской черте столицы Украины, прекратил свое существование, а здания, оборудование и территория, загрязненные ртутью, подверглись демеркуризации и ремедиации [33]. Павлодарский химзавод (Республика Казахстан), находившийся, как было изложено выше, в крайне неблагоприятном состоянии, также был закрыт. С начала 1990-х гг. на его территории ведутся работы по демеркуризации зданий и территорий и локализации ртутьсодержащих отходов (включая накопившуюся в подземных горизонтах ртуть) с целью исключить попадание ее в р. Иртыш [39]. Производство в Сумгаите продолжает функционировать, выпуская продукцию в объемах, достаточных для нужд Азербайджана. Есть сведения, что в настоящее время планируется проведение конверсии его на мембранный метод.

Следует отметить, что к началу 1990-х гг. химическая промышленность (прежде всего, хлорная) являлась основным потребителем ртути как в нашей стране, так и в зарубежных странах (табл. 3–5). Однако уже с этого времени намечается (по целому ряду причин) направленное снижение использования ртути в данном производстве.

Таблица 3. Объемы и структура потребления ртути в СССР и России [49*; 50**]

Промышленность, сфера использования	СССР			Россия			
	1980**	1985*		1989*		1993*	
	%	т	%	т	%	т	%
Химическая	63,4	910,2	69,6	462	53,4	310	57,6
Медицина, фармацевтика	2,1	35	2,7	12,5	1,4	9	1,7
Электротехника	3,0	21,8	1,7	108,3	12,5	71	13,2
Приборостроение, электроника	13,5	218	16,7	133	15,4	80	14,9
Цветная металлургия	1,8	36	2,7	10	1,1	8	1,5
Агрохимия	–	–	–	50	5,8	10	1,8
Научные исследования	–	30,5	2,3	25	2,9	10	1,9
Оборонная	–	–	–	40	4,6	20	3,7
Прочие	16,2	56	4,3	25	2,9	20	3,7
Всего	100	1307,5	100	865,8	100	538	100

Таблица 4. Структура потребления ртути в США [26]

Сфера потребления	1990		1995		1997	
	т	%	т	%	т	%
<i>Химическая промышленность</i>	322	44,7	154	35,3	160	46,2
Хлорно-щелочное производство	247	34,3	154	35,3	160	46,2
Лабораторные нужды	32	4,4	...*	...*	...*	...*
Краски	14	2	—	—	—	—
Прочая продукция отрасли	29	4,0	...*	...*	...*	...*
<i>Электротехническая промышленность</i>	209	29	114	26,2	86,7	25
Осветительная аппаратура	33	4,6	30	6,9	29	8,4
Переключатели	70	9,7	84	19,3	57	16,4
Гальванические элементы	106	14,7	0,1	--	0,7	0,2
<i>Производство измерительных приборов</i>	108	15	43	9,9	24	6,9
<i>Стоматология</i>	44	6,1	32	7,3	40	11,5
<i>Прочие отрасли</i>	37	5,1	93	21,3	36	10,4
Всего	720	100	436,1	100	346,7	100

* Учтено в строке «прочие отрасли».

Таблица 5. Объемы и структура потребления ртути в России в 2001 г. [63, 66]

Сфера использования	тонны	доля (в среднем), %
Производство хлора и каустической соды ¹	120-130	62
Производство винилхлорида ²	15-17	7,9
Производство термометров	24-25	12,1
Производство разрядных ламп	7-8	3,7
Производство газоразрядных приборов (игнитроны и т. п.) ³	0,2-0,4	0,1
Производство силовых полупроводниковых приборов ³	1,2-1,5	0,7
Производство гальванических элементов	0,9-1,2	0,5
Золотодобывающая промышленность ⁴	3-4	1,7
Стоматология	0,7-0,9	0,4
Производство соединений ртути ⁵	1,5-2	0,9
Производство полупроводниковых материалов ⁶	0,5-2	0,6
Получение сверхчистых материалов (амальгамным способом) ⁶	5-7	3
Прочее ⁷	12-14	6,4
Итого	191-213	100

¹ С учетом вторичной ртути, получаемой непосредственно на предприятиях из отходов собственного производства и возвращаемой в технологический процесс; ее доля вряд ли превышает 10% от ежегодного потребления.

² В пересчете на металлическую ртуть (в производстве винилхлорида используется сулема, HgCl₂) и с учетом вторичной ртути, получаемой непосредственно на предприятиях из отходов собственного производства и возвращаемой в технологический процесс; ее доля не превышает 10% от ежегодного потребления; в 2001 г. основная масса сулемы (около 15,5 т) была произведена ЗАО «НПП «Кубаньцветмет».

³ Разовое изготовление приборов, снятых с массового производства.

⁴ Нелегальное использование амальгамации в золотодобывающих районах и при извлечении золота из электронного скрапа и т. п.

⁵ Без учета сулемы, используемой в производстве винилхлорида.

⁶ С высокой степенью неопределенности.

⁷ С высокой степенью неопределенности (производство красителей и гремучей ртути, телерадиотехника, вакуумтехника, порометрия, лабораторное дело, аналитическая химия, научные исследования, разработка новой техники, использование в быту и пр.).

Общая характеристика состояния предприятий российской хлорной отрасли к началу 1990-х гг. и предпринимавшиеся затем усилия по выживанию и переходу их к работе в новых экономических условиях освещены в сообщениях [27, 35, 40, 42, 51–53]. Ниже мы подробнее остановимся на ситуации, сложившейся на российских ПХРК после 1991 г.

2. Хлорное производство в России: от выживания к совершенствованию

К началу 1990-х гг. российские ПХРК подошли с технической базой, значительно подорванной предыдущим периодом, характеризовавшимся началом общего кризиса советской хозяйственно-экономической системы. В случае ПХРК этот кризис дополнительно усугублялся не оправдавшей тогда себя ставкой на быстрый переход на мембранный метод. Все это привело к сокращению финансирования и к прекращению необходимых усилий не только по совершенствованию и реконструкции действующих производств в соответствии с мировым передовым опытом, но и по элементарному обновлению (реновации) действующего основного оборудования, главным образом, электролизеров. Даже несмотря на то, что еще во второй половине 1980-х гг., когда и руководству Минхимпрома СССР, и руководителям предприятий стало ясно, что ситуация на ПХРК близка к критической, были приняты некоторые меры по ее исправлению, общее состояние производств оказалось настолько запущенным, что эти меры в результате свелись лишь к усилиям по сохранению работоспособного состояния производств, но никак не к коренному их улучшению. В результате этого ситуация с поддержанием норм технологического режима на большинстве ПХРК, особенно оснащенных электролизерами Р-101 и СДМ-200/7,5, резко ухудшилась. Многочисленные случаи разгерметизации электролизеров, разлагателей амальгамы, хлорных, водородных и рассольно-анодитных коммуникаций приводили к тому, что воздушная среда в залах электролиза оказывалась настолько загрязненной, что обслуживающий персонал, включая ремонтников, был вынужден работать, как правило, в противогазах, а это, в свою очередь, негативно влияло на качество обслуживания и ремонтов. Данная ситуация была типична для большинства ПХРК и обуславливала увеличение расхода ртути на них. Исключения составляли лишь цех Кирова-Чепецкого химкомбината, где культура обслуживания электролизеров и их техническое состояние традиционно поддерживались на высоком уровне, и Стерлитамакский «Каустик», где основные проблемы, касавшиеся схемы подготовки рассола, были успешно решены, а сравнительно новые электролизеры 30М2 работали в целом достаточно надежно. Серьезные усилия по улучшению работы ПХРК фактически активизировались с началом рыночных реформ. Определенный прогресс в части нормализации работы ПХРК в это время начал проявляться на Волгоградском «Каустике».

Сложившаяся к началу 1990-х гг. ситуация позволила определенным образом пересмотреть общую структуру производства хлора в России. Так, в 1990-е гг. были закрыты все установки, действовавшие на целлюлозно-бумажных комбинатах. Хлорное отбеливание целлюлозы постепенно заменялось более эффективной обработкой ее диоксидом хлора, получаемым из хлората натрия, а щелочь, используемая в технологии производства целлюлозы, выпускалась в избытке крупными хлорными производствами, поскольку потребность народного хозяйства в хлоре с годами все более превышала потребность в каустической соде. Из крупных ПХРК в 1998 г. было закрыто производство в Усолье-Сибирском по причине тяжелой экологической ситуации, чреватой необратимым загрязнением ртутью р. Ангары, Братского водохранилища и даже акватории, расположенной ниже плотины Братской ГЭС.

Таким образом, на территории России к концу 1990-х гг. функционировали четыре наиболее жизнеспособных ПХРК. После сокращения объема производства, произошедшего в 1990-е гг., общий выпуск каустической соды на действующих ПХРК в 1997 г. составлял 297 тыс. т. (в 1985 г. – 473 тыс. т). Однако затем начался постепенный рост, который привел к тому, что в 2002 г. выпуск каустической соды достиг уже 455 тыс. т. Важным фактором, способствующим росту производства хлора, независимо от метода его получения, явилась оптимизация механизмов реализации избытка выпускаемого каустика (в т. ч. с помощью Единой торговой компании). На трех из сохранившихся ПХРК – в Волгограде, Стерлитамаке и Кирово-Чепецке – объемы выпуска хотя и сократились в разной степени (в соответствии с текущим спросом со стороны потребителей), но сохранились и оборудование и кадры. Более того, в новых рыночных условиях указанные предприятия оказались более восприимчивы к необходимости совершенствования технологии и оборудования, реально способствующего повышению технического уровня, снижению производственных затрат и улучшению экологической ситуации. Заметный прогресс наблюдался и на «Саянскхимпласте», однако накопившиеся здесь проблемы прошлых лет, причины которых были во многом близки к описанным выше проблемам Павлодарского «Химпрома», приведшие к практически необратимому износу основного оборудования, вынудил руководство предприятия уже в 2000 г. принять решение о полном переводе производства на мембранный метод электролиза с максимальным использованием оставшихся работоспособных узлов и элементов существующей технологической схемы. Принятию этого решения способствовали также такие факторы, как острая потребность в существовании и расширении на предприятии стабильно работающего крупнейшего в России производства поливинилхлорида (ПВХ), общая неблагоприятная экологическая ситуация в Восточносибирском регионе и особое внимание к ней со стороны общественности и региональных властей, а также предложения со стороны иностранных компаний надежно отработанных и экономически эффективных технологий и оборудования для мембранного производства.

Свою деятельность в новой ситуации предприятия, на которых продолжали работать сохранившиеся ПХРК, начали в разных стартовых условиях. Так, ОАО «Каустик» (г. Волгоград), изначально нацеленное на производство продукции гражданского назначения, избежало сложностей, связанных с конверсией или консервацией производств военного назначения, и приступило к активной реализации программы выживания и развития в рыночных условиях.

ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак), также ориентированное на гражданскую продукцию, и находящееся под патронажем руководства Республики Башкортостан, как одно из важнейших системообразующих предприятий, пользовалось определенными преференциями, но было связано и с определенными обязательствами, касающимися, например, лимитирования отпускных цен на продукцию, считающуюся значимой для региона.

Более сложным оказалось положение ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат». Оказавшись вне некогда привилегированной системы, испытывая особые трудности со сбытом каустика, лишившись устойчивых доходов от реализации ранее выпускаемых фреонов, производство которых, в соответствии с Монреальским протоколом, было сведено к минимуму, не имея в своем составе производства ПВХ, комбинат существенно сократил

объем производства хлора и выживал, главным образом, за счет реализации удобрений, выпускавшихся Заводом минеральных удобрений, созданным в составе комбината еще в 1980-е гг. Ситуация значительно улучшилась лишь в результате кризиса 1998 г., следствием которого оказался рост валютной выручки от экспорта высокотехнологичной продукции комбината – фторопластов и изделий на их основе. Благодаря этому начался постепенный рост выпуска хлора, необходимого, в частности, для производства хлороформа – исходного полупродукта в производстве фторопластов.

Однако, несмотря на все указанные сложности, российские ПХРК в 1990-е гг. продолжали действовать. Больше того, новые экономические условия позволяли предприятиям осуществлять мероприятия, действительно ведущие к повышению технического уровня производств и их экономических показателей. Эти мероприятия были основаны как на базе накопленных в предыдущие годы научно-технических разработок, так и на очевидных мерах по повышению технологической дисциплины и культуры обслуживания оборудования. В области сокращения производственных потерь ртути мероприятия сначала сводились, в основном, к уменьшению ее выбросов, прежде всего в водную среду, что отвечало требованиям общественности и экологических движений, а также к сокращению потерь, обусловленных проливами ртути и миграцией ее в почву под цехами электролиза из-за неудовлетворительного состояния полов и систем улавливания и сбора жидкого металла. Главным экономическим побудительным мотивом их проведения в то время была необходимость реального сокращения потребления дорогостоящей и уже отчасти дефицитной ртути. С целью решения этих вопросов, прежде всего, были созданы установки очистки сточных вод.

В числе выполненных к концу 1990-х гг. работ в указанных направлениях следует отнести следующие:

1. Создание на Стерлитамакском «Каустике» установки глубокой очистки сточных вод на ионообменной смоле АВ-17; на Кирово-Чепецком химкомбинате – установки, сочетающей предварительную сульфидную обработку с финишной очисткой на смоле АВ-17; на «Саянскхимпласте» – установки сульфидной очистки с последующим упариванием отфильтрованной от сульфида ртути сточной воды и утилизацией маточника и конденсата в технологическом цикле производства. В то же время ПХРК в Волгограде и Усолье-Сибирском (до закрытия последнего) продолжали проводить очистку стоков методом сульфидного осаждения ртути.

2. На Волгоградском «Каустике» была проведена частичная реконструкция изношенных электролизеров Р-101 с заменой днищ и усовершенствованием конструкции горизонтальных разлагателей, что позволило не только стабилизировать работу электролизеров в целом за счет повышения полноты разложения амальгамы, но и сократить потери ртути вследствие разуплотнения аппаратов. Были также выполнены работы, позволившие значительно повысить качество рассола, подаваемого на электролиз.

3. На Стерлитамакском «Каустике» была завершена работа по нормализации рассолоподготовки.

4. На ПХРК в Стерлитамаке, Волгограде и Кирово-Чепецке были начаты комплексные работы по увеличению сроков межремонтного пробега электролизеров.

В ходе этих работ, наряду с оптимизацией технологических параметров электролиза, следовавшей из результатов исследований, изложенных в сообщениях [23, 44], был начат массовый переход на металлооксидные аноды, использующие, вместо стандартного двухкомпонентного активного покрытия (ОРТА), трехкомпонентное покрытие с добавкой оксида иридия (ОРТА-И1), стойкость которого была значительно выше [4, 45]. Проведение указанных работ, особенно активизировавшихся после 1998 г., в сочетании с начавшимся ростом производства хлора, создало базу для дальнейшего значительного сокращения потерь ртути как в абсолютном, так и в удельном исчислении.

Для оценки достигнутых результатов представляется необходимым кратко охарактеризовать главные особенности используемых на ПХРК указанных выше предприятий технологических схем и усовершенствований, введенных на них в период с 1997 по 2005 г.

Так, на ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината» электролиз ведут в электролизерах Р-20М с металлооксидными анодами и разлагателями вертикального типа. Приготовление и очистка рассола осуществляется по схеме донасыщения анолита неочищенной твердой солью с последующей полной очисткой от примесей, которая проводится путем полного обесхлорирования анолита сульфидным методом и подщелачивания его перед подачей на донасыщение в заглубленные в землю солерастворители. Осаждение примесей происходит частично в солерастворителях, частично в отстойниках Дорра содово-щелочным методом с последующей тонкой фильтрацией в насыпных фильтрах. Эта схема обеспечивает высокую эффективность очистки рассола от вредных для электролиза примесей тяжелых металлов, но сопровождается переводом в шламовые отходы всей ртути, растворяющейся в анолите в ходе электролиза. На электролиз подается рассол, содержащий небольшой избыток щелочи. Высокая чистота очищенного рассола в сочетании с удачной конструкцией электролизеров, общей высокой культурой обслуживания, герметичностью полов и хорошей организацией сбора и возврата проливаемой ртути, обеспечивает минимальные величины ее механических потерь, а также уноса металла со сточными водами, хлором, абгазами и водородом.

В производстве удачно организована регенерация ртути из шламов отделения электролиза, отработанных реагентов с установок очистки водорода и финишной очистки сточных вод; используется термическая демеркуризация в специальной печи отработавших конструкций электролизеров, графитовой насадки разлагателей и насадки фильтров очистки каустика, а также других ртутьсодержащих шламов (кроме шламов рассолоочистки) с возвратом регенерированной ртути в производство. Ртутьсодержащие шламы рассолоочистки после фильтрации, неотфильтрованные сточные воды после сульфидной очистки и отработанная серная кислота из колонн осушки хлора до 1998 г. сбрасывались в шламонакопитель, представляющий собой площадку площадью 4,5 га с дном и бортами, выполненными из влагонепроницаемой глины. Избыток осветленной воды с содержанием ртути до $0,05 \text{ мг/дм}^3$ в количестве $10\text{--}15 \text{ м}^3/\text{ч}$ поступал в систему водоотведения комбината. Твердые шламы с высоким содержанием ртути, недостаточным, однако, для регенерации ее термическим методом, удаляемые при периодических чистках солерастворителей, складировались на участке захоронения отходов 3–4 класса опасности. По мере заполнения отдельных секторов участка последние консервировались под слоем фторгипса. В пе-

риод между 1997 и 2002 г. была введена в строй установка глубокой очистки сточных вод методом сульфидного осаждения с фильтрацией взвеси через фильтр КМП25, финишной очисткой воды ионообменным методом с использованием смолы АВ-17 и сбросом воды, содержащей ртуть в концентрации 0,0008–0,001 мг/дм³, в систему водоотведения комбината. Это мероприятие позволило уменьшить объем перерабатываемых вод, прекратить сброс шламов в шламонакопитель и складировать загущенные шламы только на участке захоронения отходов 3–4 класса опасности с последующей их консервацией. Внедрение в 2002 г. установки разложения карбонатных шламов рассолоочистки соляной кислотой с возвратом образующегося хлористого кальция на стадию растворения соли позволило дополнительно сократить объем складироваемых шламов.

Проблемой оставалась ситуация, обусловленная высоким уровнем грунтовых вод под территорией цеха электролиза. Это приводило к неконтролируемым потерям ртути в водную среду, что было признано недопустимым по экологическим соображениям и потребовало проведения (в 2005–2008 гг.) работ по организации сбора, очистки и утилизации грунтовых вод, стекающих по системе ливневой канализации. Проведенные мероприятия позволили улучшить экологическую ситуацию, сократить удельные потери ртути на стадии рассолоочистки на 15 г/т Cl₂ (в сущности, незначительно), но не решили вопроса их снижения коренным образом. Производимый водород, 75% которого выбрасывается в атмосферу, до 1998 г. очищался в две ступени – орошением хлорным анолитом и подщелоченным рассолом. С 1998 г. была введена глубокая очистка водорода методом адсорбции ртути на активированном угле, что на порядок повысило степень очистки. Очистка абгазов от ртути и хлора производится поглощением щелочным раствором гипохлорита натрия с последующим возвращением его в анолитный цикл. Достигнутые величины выбросов ртути в воздушный и водный бассейны не превышают существующих предельно допустимых норм.

На Волгоградском ОАО «Каустик» электролиз ведут в электролизёрах Р-101 с металлооксидными анодами и разлагателями горизонтального типа. Эта конструкция относится к числу устаревших, однако, особенно после частичной реконструкции, уровень ее эксплуатации и качество ремонтов (в сочетании с высокой чистотой рассола) позволяли достичь сравнительно низких механических потерь ртути. В конце 1990-х гг. началось переоснащение электролизеров на аноды с активным покрытием на базе тройной системы оксидов иридия, рутения и титана (ОРТА – И1) [4], срок службы которых в 2,5–3 раза превышал срок службы покрытия ОРТА на основе двойной системы оксидов рутения и титана [4]. Приготовление и очистка рассола на данном производстве осуществляется путем донасыщения анолита чистой выпаренной солью с последующей фильтрацией на насыпных фильтрах. Сырьем служат выпаренная соль из подземного рассола и обратная соль выпарки щелоков диафрагменного электролиза с постепенным нарастанием доли последней. Оборудование и коммуникации узлов донасыщения и фильтрации выполнены из титана, что допускает наличие в анолитном цикле активного хлора без угрозы загрязнения рассола продуктами коррозии. Благодаря этому исключается полное обесхлоривание анолита сульфидом, и ртуть, содержащаяся в рассоле, практически не теряется с рассольными шламами. В 2001 г. была в основном завершена реконструкция полов в корпусе электро-

лиза, что позволило резко сократить механические потери ртути. Для регенерации ртути из шламов отделения электролиза и из бетонного лома, образовавшегося в ходе работ по реконструкции полов зала электролиза, используют метод термического восстановления и испарения с улавливанием и конденсацией ртутных паров, а полученную вторичную (регенерированную) ртуть возвращают в производственный цикл.

Сточные воды цехов электролиза и приготовления рассола и отработанные растворы отделения химической демеркуризации оборудования очищают от ртути в две стадии: сульфидным осаждением с последующим отстаем и фильтрацией сульфида ртути и сорбцией остатка ртути суспензией РЖ-1. Очищенную воду направляют в «грязную» секцию прудов-накопителей, входящую в систему захоронения отходов производства, состоящую из двух накопителей: первый (площадью $6,15 \text{ км}^2$) – для отстаивания промышленных, ливневых и фекальных (прошедших биологическую очистку) стоков, второй (площадью $2,11 \text{ км}^2$) – для бедных по ртути твердых и жидких отходов, включая шламы рассолоочистки. Отстоявшиеся стоки откачивают в пруды-испарители общей площадью $65,5 \text{ км}^2$. Эти пруды, расположенные вдали от промышленных и жилых зон и водных бассейнов, отбортуются и защищены слоем водоупорной глины толщиной 3–5 м. По периметру прудов расположена сеть скважин, на которых ведется постоянный контроль состояния подземных вод. Содержание ртути в очищенных стоках, поступающих в замкнутые водоемы-накопители, доходит до $0,005 \text{ мг/дм}^3$; что превышает допустимую норму, равную $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Водород очищают от ртути в три последовательные стадии: орошением хлоранолитом, щелочным рассолом и сорбцией на активированном угле. Потери ртути с водородом составляли $0,0041 \text{ г/т Cl}_2$ в 1997 г. и $0,0030 \text{ г/т Cl}_2$ в 2002 г. В отчетной документации они учитываются в категории «потери с продукцией», т. к. весь водород используют для внутризаводского потребления. Каустическую соду фильтруют. Ртуть, уносимая с хлоргазом, переходит в серную кислоту на стадии осушки хлора. В связи с тем, что эта кислота распределяется между внутризаводскими потребителями, содержащуюся в ней ртуть также относят к потерям с продукцией. Очистку абгазов от ртути и хлора ведут поглощением щелочным раствором гипохлорита.

Относительно богатые ртутью отходы, включающие в основном отфильтрованный сульфидный шлам очистки сточных вод, временно складываются в герметичных контейнерах на специальной площадке. В дальнейшем планируется отправка их на специализированное перерабатывающее предприятие.

На Стерлитамакском ОАО «Каустик» электролиз ведут в электролизерах ЗОМ2 с металлооксидными анодами и разлагателями вертикального типа при электрической нагрузке, характеризующейся значительными колебаниями, связанными с нестабильностью потребления хлора. Технология приготовления и очистки рассола предусматривающая, как и на Волгоградском ОАО «Каустик», проведение процесса электролиза без сульфидного обесхлоривания, также позволяет максимально сократить потери ртути с рассольными шламами. Эти шламы после промывок фильтров собирают вместе с анолитом из электролизеров, останавливаемых для чисток и ремонтов, в сборник грязного рассола, а после отстаивания складывают на площадке временного хранения. В течение рассматриваемого периода времени на предприятии были существенно сокращены удельные потери ртути в

составе вентвыбросов, а также ее механические потери. Это стало возможным благодаря проведению комплекса целенаправленных мероприятий по увеличению межремонтного пробега электролизеров [1, 4, 44, 46], соблюдению графика и повышению качества проведения ремонтов основного оборудования, его реконструкции и совершенствования, повышения уровня технологической дисциплины персонала. В 2001 г. была осуществлена реконструкция лотков и приемков в полу зала электролиза, что позволило дополнительно сократить механические потери ртути.

Очистку ртутьсодержащих сточных вод на Стерлитамакском ПХРК проводят последовательно грубой фильтрацией и отстаем, осветлением, хлорированием, тонкой фильтрацией, обесхлориванием на активированном угле и финишной ионообменной очисткой в трех последовательно соединенных колоннах. Значительное снижение удельных потерь ртути с очищенными водами, достигнутое в 2002 г., связано с использованием смолы АВ-17-8 вместо ранее применявшейся ВП1-АП. Основным недостатком смолы типа АВ-17, используемой здесь, как и на Кирово-Чепецком химкомбинате, является невозможность ее регенерации, что приводит к повышенному расходу смолы. Очищенные воды поступают в общезаводскую систему минерально-загрязненных стоков, а затем в систему двух отстойников емкостью по 2,1 млн. м³ каждый, куда также одновременно подаются условно-чистые стоки с других производств и предприятий в равном соотношении со стоками ПХРК. Отстоянные стоки сбрасываются в р. Белую.

Водород, используемый полностью для производственного потребления, очищают сорбцией остатка ртути на активированном угле. Содержание ртути в водороде, поступающем потребителям, – 0,003 мг/м³. Каустик очищается фильтрацией через слой активированного угля. Остаточная концентрация ртути в каустике в 2002 г. составляла 2×10^{-5} %масс. Значительное сокращение потерь ртути с продукцией, достигнутое в 2002 г., было связано с усилением контроля за соблюдением технологической дисциплины на этой стадии производства. Очистка абгазов проводится сорбцией на активированном угле. Значительное сокращение потерь ртути на этой стадии связано с повышением качества эксплуатации электролизеров и усовершенствованием конструкции адсорберов.

Твердые ртутьсодержащие отходы с различным (как правило, низким) содержанием в них ртути, включающие шламы фильтрации рассола и сточных вод, отработанный активированный уголь и ионообменную смолу, временно складировать в герметичных емкостях на специальной площадке и по мере накопления направляют на термическую регенерацию, предварительно смешивая их с богатыми ртутью шламами электролиза (до концентраций, оптимальных для процесса регенерации). Благодаря использованию этой схемы, достойной внимания и распространения на других производствах, в электролиз было возвращено в 1997 г. 4,02 т вторичной ртути, в 2002 г. – 8,2 т, а удельные потери ее со шламами были ниже самых минимальных показателей европейских производств.

Результаты мониторинга, отслеживающего ситуации 1997 г. (без учета ОАО «Усо́ль-ехимпром», эксплуатация ПХРК на котором прекратилась в 1998 г.), 2002 и 2005 г.г., сложившиеся в отечественной хлорной промышленности, показывают следующее (табл. 6). Так, в период 1997–2002 гг. общее потребление ртути на трех указанных выше производствах при общем росте выпуска хлора в 1,4 раза сократилось с 49561 кг/год до 26085

кг/год, т. е. в 1,9 раза. При этом суммарная эмиссия ртути в окружающую среду (воздух, воду и в продукцию) сократилась с 2001 кг/год до 936 кг/год, т. е. в 2,14 раза. В 2005 г. на тех же производствах при общем росте выпуска хлора в 1,4 раза (по сравнению с 1997 г.) общее потребление ртути сократилось до 25700 кг/год, т. е. в 1,93 раза, а суммарная эмиссия в окружающую среду – до 647 кг/год, т. е. в 3,09 раза. Таким образом, и общее потребление ртути, и, особенно, ее эмиссия в оцениваемый период заметно сократились (при одновременном существенном росте производства хлора).

Таблица 6. Удельное потребление ртути и ее эмиссия в окружающую среду на хлорных производствах Российской Федерации в период 1997–2005 гг. (г/т Cl_2)

Эмиссия	ОАО «Каустик» (Волгоград)			ОАО «Кирово-Чепецкий химкомбинат»			ОАО «Каустик» (Стерлитамак)			Зап. Европа (среднее)
	1997*	2002	2005	1997	2002	2005	1997	2002	2005	2005
с продукцией	0,91	0,74	0,61	0,58	0,57	0,51	3,26	0,23	0,34	0,07
- в водоемы с очищенными стоками; - с грунтовыми водами	0,017 –	0,008 –	0,057 0,0017	0,0031 0,269	0,0022 0,1938	0,0016 0,1138	0,0096 0,8505	0,0014 0,1539	0,0009 –	0,12
в воздух	6,490	3,584	0,834	2,643	2,715	1,151	11,20	4,458	2,744	0,86
всего	7,417	4,332	1,503	3,4951	3,4810	1,7764	15,320	4,8633	3,0849	1,046
потери с твердыми отходами	29,12	12,320	9,502	304,6	277,8	249,8	0,12	0,066	3,61 **	14,93
«механические» потери	243	41,4	22,6	0,56	0,28	0,90	100,8	42,0	26,9	9,204
Общее потребление Hg	279,5	58,052	33,606	308,655	281,56	252,477	116,24	46,909	33,595	25,18
Производство Cl_2 , тыс.т	101	110	121	42	55	73	81	101	113	5824 (всего)

* Без учета ОАО «Усольехимпром», где ПХРК закрылось в 1998 г.

** Увеличение потерь связано с одновременным сбросом шлама в отвал в результате чистки шламонакопителя.

В целом в период 1997–2002 гг. эмиссия ртути в составе продукции на российских ПХРК снижалась, однако оставалась все еще значительно выше, нежели на западноевропейских производствах. Вероятными причинами такой разницы могли быть недостаточная глубина фильтрации основного продукта производства – раствора каустической соды, а также возможные различия в точности аналитических методик определения ртути в продукции, применяемых на различных производствах.

Эмиссия в водоемы с очищенными стоками на российских предприятиях была значительно ниже, чем на европейских, и, даже с учетом потерь с грунтовыми водами, почти не превышала их. (Следует отметить, что в зарубежных отчетах величины эмиссии с очищенными и грунтовыми водами не разделяются, вследствие чего остается неясным, включена ли последняя в общую величину эмиссии.)

Эмиссия ртути в воздух за рассматриваемый период значительно сократилась. Уменьшение ее на Волгоградском ОАО «Каустик» было достигнуто в результате выполнения таких мероприятий, как повышение общей культуры обслуживания и увеличение герметичности реконструированных электролизеров, разлагателей, газовых и ртутных коммуникаций, снижения и стабилизации давления водорода в коммуникациях за счет из-

менения схемы его очистки, увеличения длительности пробега анодов, завершения реконструкции полов, лотков и приямков в зале электролиза и капсулирования строительных конструкций в зале электролиза. На Кирово-Чепецком химкомбинате снижение удельной эмиссии явилось следствием уменьшения частоты ремонтных работ, а на Стерлитамакском ПХРК – увеличения сроков межремонтного пробега электролизеров, достигнутого вследствие перехода на питание электролизеров подкисленным рассолом [43, 45], увеличения количества электролизеров, оснащенных анодами ОРТА-И1, а также полного освоения автоматической системы регулирования напряжения и защиты анодов от коротких замыканий, созданной на кинематической базе существующей системы подъема-опускания групп анодов оригинальной программы автоматического регулирования [1]. Однако, несмотря на достигнутые успехи, эмиссия ртути в воздух на российских производствах оставалась значительно выше аналогичного западноевропейского показателя.

Потери ртути в составе твердых отходов на ПХРК в Стерлитамаке и Волгограде достигали величин, существенно более низких, чем на западноевропейских производствах, а в Кирово-Чепецке – значительно превышали последние.

Наконец, потери, определяемые как «механические», будучи весьма низкими на ПХРК в Кирово-Чепецке, на других производствах существенно превышали аналогичный западноевропейский показатель. Однако при этом оставалось недостаточно ясным, что конкретно подразумевалось под этим понятием – безвозвратные потери в грунт или временное депонирование в емкостях технологического цикла ртути, выносимой со стадии электролиза. В последнем случае депонированная ртуть периодически возвращается в электролизеры после плановых чисток аппаратов, которые могут проводиться с интервалами в несколько лет.

Выполненный мониторинг и анализ проблем, достижений и путей дальнейшего сокращения потребления ртути и ее эмиссии в окружающую среду на хлорных производствах России были встречены с пониманием и одобрением на международных семинарах, проводившихся Советом стран Арктического бассейна (АСАР) и комитетом ООН по промышленности и экологии (ЮНЕП) [47, 48]. Достигнутый к 2005 г. значительный прогресс в сокращении общего потребления ртути и, особенно, эмиссии ее в воду, воздух и продукцию, позволил российским ПХРК через Ассоциацию российских производителей хлора («РусХлор») вступить в Глобальное партнерство ЮНЕП по ртути. Деятельность российских ПХРК и Ассоциации «РусХлор» в рамках этого проекта и ее основные результаты будут рассмотрены ниже (раздел 5).

3. Опыт западноевропейских стран

Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом (ПХРК) на протяжении более ста лет оставалось доминирующим на хлорных предприятиях Западной Европы, достигнув здесь наибольшего совершенства по сравнению с аналогичными производствами в других регионах мира. Даже сейчас, в условиях повсеместной тенденции к выводу этих производств из эксплуатации или конверсии их на метод с ионо-

обменной мембраной, его доля в общеевропейском производстве, как отмечалось выше, составляет 38%. Основной тенденцией в технической политике, проводимой Ассоциацией европейских производителей хлора («ЕвроХлор»), является постепенная конверсия этих производств при поддержании достигнутого низкого уровня эмиссии ртути и дальнейшего сокращения ее на действующих ПХРК. Безусловно, для российской хлорной промышленности, решающей принципиально аналогичные задачи, опыт западноевропейских производств представлял особый интерес. Именно поэтому в 2006–2007 гг. (в рамках участия отечественной хлорной промышленности в Глобальном партнерстве ЮНЕП по ртути) руководством Партнерства при содействии Ассоциации «ЕвроХлор», было организовано ознакомление российских специалистов с рядом ведущих предприятий Европы, производящих хлор по ртутному методу. Цели этого ознакомления состояли в получении наглядного представления об особенностях применяемых на этих производствах технологий и, прежде всего, о мероприятиях по решению технических проблем, связанных с управлением эмиссией ртути в окружающую среду. В 2006 г. в Европе действовало 44 ПХРК общей мощности 5,413 млн. т хлора, в 2007 г. – 42 ПХРК общей мощности 4,78 млн. т хлора. Наибольшее число крупных ПХРК было сосредоточено в Германии, Бельгии, Франции, Испании, Италии и Великобритании. Позже Великобритания, Бельгия и, особенно, Италия, значительно сократили число действующих на своих территориях ПХРК.

В качестве объектов ознакомления российским специалистам были предложены следующие предприятия, любезно согласившиеся на обмен опытом: «AkzoNobel» (далее «АкзоНобель»), расположенное в г. Иббенбюрен/Уффельн (Германия); «Bayer AG» («Байер»), г. Крефельд-Юрдинген (Германия); «SolVin» («Сольвин»), г. Марторель (Испания); «SolVik» («Сольвик»), г. Антверпен (Бельгия); «Syndial» («Синдиаль»), г. Порто-Маргера (Италия). Ниже представлен краткий анализ этих производств, главным образом, в свете вопросов, касающихся технических решений, определяющих величины потребления и эмиссии ртути на них (по состоянию на 2006–2007 гг.).

На всех ПХРК установлены электролизеры, оснащенные металлоксидными анодами, автоматическими системами регулирования напряжения и защиты анодов от коротких замыканий. Характеристики электролизеров и условия их эксплуатации представлены в табл. 7. Поддержание низких величин эмиссии ртути на стадии электролиза обеспечивается за счет комплекса мер, сводящих к минимуму частоту остановок электролизеров, сопровождающихся их вскрытием, герметичностью входных и выходных переточных коробок. Это достигается также благодаря высокому качеству изготовления, сборки и обслуживания электролизеров и другого оборудования (включая обеспечение герметичности), оперативность сбора проливаемой ртути с помощью вакуумных сборников, как правило, распределенных по всей площади зала электролиза, минимизации контактов с воздушной средой днищ вскрытых электролизеров и оборудования, направляемого на демеркуризацию, и других мероприятий. Полы залов электролиза выполняются непроницаемыми для ртути. Их покрытия состоят либо из последовательных слоев пластика, бетона и эпоксидной смолы, либо из полиуретана. Они снабжены системой лотков, приемков, ловушек и вакуумсборников ртути, предназначенной для оперативного улавливания и возврата пролитой ртути в производственный цикл. Особое внимание уделяется хорошему освещению

рабочих помещений, а также цвету покрытия, способствующему облегчению визуального обнаружения капель ртути. На ряде производств («Байер», «Сольвик») нанесение покрытия и ремонты отдельных участков пола производятся силами специализированных организаций по их собственным технологиям. Надо отметить, что привлечение сторонних организаций, специализирующихся на выполнении работ, не относящихся к ведению основного технологического процесса, широко распространено на этих производствах. И при наличии выбора, устойчивых связей и ответственности исполнителей эта практика себя оправдывает.

Таблица 7. Характеристики электролизеров, действующих на западноевропейских ПХРК

Характеристики	Предприятие				
	АкзоНо-бель	Сольвин	Синдиаль	Байер	Сольвик
Выпуск Cl_2 , тыс. т, год	125	210	186	130	230
Изготовитель электролизеров	Uhde	Solvay	De Nora	Uhde	Solvay
Количество электролизеров	100	100	40	84	108
Плотность тока, кА/м^2	12	12	14	8	11
Сила тока, кА	114	200	450	160	200
Тип анодов *	«SLM»	«Solvay»	«Runner triangular»	«Triangular»	«Solvay»
Изготовитель анодов	De Nora	Solvay	De Nora	De Nora	Solvay
Автоматическое регулирование напряжения	Групповое	Индивидуальное	Групповое	Индивидуально-групповое	Индивидуально-групповое
Тип уплотнения анодных стержней	Сильфон	Сальник	Ковер	Сальник	Сальник
Температура питающего рассола, $^{\circ}\text{C}$	70-75	70-75	75-78	75	55
Температура на выходе из электролизера, $^{\circ}\text{C}$	80-85	80-85	89	95-100	85
Средний пробег анодов, лет	6-8	4-6	4	3-4	4-6
Напряжение на электролизерах, В	4,1	4,5	4,26	3,9-4,2	3,9-4,2
Тип разлагателя амальгамы	Вертикальный	Вертикальный	Вертикальный	Горизонтальный	Горизонтальный
Концентрация ртути в воздухе зала электролиза, мг/м^3	0,01	0,015	0,005	Нет сведений	0,004

* «SLM»: рабочие элементы – прямоугольные пластины (лезвия) толщиной 1 мм с зазорами в 1 мм; над рабочей поверхностью расположены гидродинамические дефлекторы. «Solvay»: рабочие элементы – прямоугольные пластины толщиной 1 мм с зазорами 3 мм. «Runner triangular»: рабочие элементы – трехгранный прокат; над рабочей поверхностью расположены гидродинамические дефлекторы. «Triangular»: рабочие элементы – трехгранный прокат с зазорами 3 мм.

На предприятиях отмечены различия в регулировании напряжения и защите анодов от коротких замыканий. В частности, герметизация ввода анодов осуществляется либо через фторопластовые сильфоны, как на заводах компании «АкзоНобель», либо мягким крышкой-ковром на основе тефлона, герметизирующим группу анодов, как на ПХРК «Синдиаль». В электролизерах, работающих на заводе компании «Сольвин», регулирование анодов, каждый из которых оснащен одним токоподводящим стержнем, осуществляется по каждому аноду отдельным мотором с исполнительным механизмом, а герметизация токоподводящих стержней обеспечивается с помощью тороидальных сальников. В процессе регулирования ведется непрерывный и тщательный контроль за равномерностью распределения тока по анодам. При возникновении устойчивого превышения допустимого уровня тока, протекающего через отдельный анод, может быть принято решение об инди-

видуальной подрегулировке. В электролизерах компании «Байер» автоматическое регулирование напряжения осуществляется с дроблением анодов на группы, но с возможностью индивидуальной подрегулировки анодов. Уплотнение ввода токопроводящих стержней анодов – сальниковое. На анодах, поставляемых компанией «Gruppo De Nora», отсутствуют гидродинамические дефлекторы, а рабочая основа выполнена из проката трехгранного профиля с зазорами 3 мм – конструкция, считавшаяся передовой в конце 1980-х гг. Борта, карманы и крышки выполнены из гуммированной стали; имеется опыт использования крышек, плакированных титаном. В электролизерах компании «Сольвик», аноды которых также имеют по одному токоподводящему стержню, регулирование напряжения ведется по 8 группам анодов и с отдельными приводами к каждому из анодов, позволяющими вести индивидуальную подрегулировку. Герметизация токоподводящих стержней обеспечивается с помощью тороидальных сальников. Аноды конструкции компании «Сольвей» имеют рабочие элементы, выполненные из листовых полос толщиной 1 мм. Они изготовлены методом штамповки листовых полос с продольными прорезями внутри. Каждый сдвоенный рабочий элемент имеет сечение П-образной формы высотой примерно 3 мм с продольными прорезями в верхней части для отвода газа. Приварка элементов к токораспределяющим ребрам осуществляется по перемычкам между прорезями. Отсутствие у анодов этой конструкции гидродинамических дефлекторов, которые позволили бы интенсифицировать циркуляцию газонаполненного анолита через зазоры между рабочими элементами, равные 3 мм, не позволяет увеличить число рабочих элементов за счет уменьшения зазоров между ними до 1 мм, как у анодов «SLM», снабженных дефлекторами.

Активные покрытия у всех анодов состоят из смешанных оксидов иридия, рутения и титана. Точный состав и соотношение компонентов покрытий являются «ноу хау» изготовителей. Срок службы анодных комплектов определяется как конструкцией анодов (наиболее совершенный нам представляется «SLM»), так и условиями эксплуатации, в частности, температурой электролиза [44]. В связи с этим, закономерным представляется наиболее длительный пробег анодов у «АкзоНобель»; где установлены аноды «SLM», а средняя температура не превышает 80⁰С. Заслуживающей внимания, с точки зрения увеличения среднего пробега анодов, представляется используемая в электролизерах компании «Сольвей» практика периодического перемещения анодов вместе с соответствующими секциями крышки в направлении от начала к концу электролизера по мере вывода на регенерацию покрытий группы анодов последней секции.

В электролизерах компании «Синдиаль», на катодах которых осаждение шлама, несмотря на высокую чистоту питающего рассола, идет с наибольшей скоростью, используются скребки – специальные устройства, позволяющие проводить регулярные чистки с отключением тока, но без подъема крышек.

Следует отметить, что на двух ПХРК («Байер» и «Сольвик») залы электролиза оборудованы частично ртутными, частично мембранными электролизерами. Дело в том, что магистральным направлением технической политики компаний, реализуемым на этих производствах, является постепенная, по мере накопления опыта эксплуатации, замена электролизеров с ртутным катодом на электролизеры с ионообменной мембраной, проводимая на существующих производственных площадях и предполагающая полный переход

на мембранный метод к 2010 г., максимум – к 2020 г. Технико-экономическим обоснованием этого перехода, помимо исключения ртути из производственного цикла, является сокращение расхода электроэнергии и возможность увеличения производственных мощностей на существующих площадях вследствие большей компактности мембранных электролизеров. Более низкая концентрация NaOH в мембранном каустике считается отчасти приемлемой для производителей в связи с наличием спроса потребителей и на этот раствор. Постепенное освоение метода электролиза с мембраной (включая дополнительную более тонкую очистку рассола) было начато на производстве компании «Байер» в 1997 г, а на производстве компании «Сольвик» в 2005 г. В 2007 г. производство «Байер» при общей мощности по хлору 240 тыс. т/год производило 130 тыс. т/год на ртутных электролизерах фирмы «Uhde» (всего 84 электролизера) и 110 тыс. т/год в мембранных электролизерах конструкции той же фирмы (всего 6 биполярных электролизеров) с мембранами фирмы «Асахи Гласс». Производство «Сольвик» при общей мощности по хлору 380 тыс. т/год производит 230 тыс. т/год на ртутных электролизерах (всего 108 электролизеров) и 150 тыс. т/год в мембранных электролизерах конструкции «Uhde» (всего 6 электролизеров из 149 элементов с плотностью тока 6 кА/м²).

Исходя из проводимого курса на постепенное сокращение и конечное сведение к нулю доли хлора, производимого по ртутному методу, на действующих ртутных электролизерах этих производств в последние годы не внедрялись новейшие конструкторские решения по сокращению расхода электроэнергии, увеличению срока службы анодов и повышению долговечности и надежности элементов конструкции, которые характерны, например, для электролизеров, используемых компаниями «АкзоНобель», и «Синдиаль», ориентировавшихся пока на использование ртутного метода. К числу таких решений относятся: безусловное использование вертикальных разлагателей амальгамы; аноды «SLM»; герметизация ввода анодов в электролизер, обеспечивающая легкую подвижность при регулировании (сильфоны, гибкая крышка-ковер); автоматическая система регулирования напряжения по группам анодов с тенденцией к увеличению числа групп по длине электролизера; замена стальных гуммированных деталей – бортов, карманов, крышек – на литые пластиковые.

В качестве сырья на заводах компаний «АкзоНобель», «Синдиаль» и «Байер» применяют чистую соль. Рассол после сатурации, кроме того, очищают, главным образом, от железа, но и, при необходимости, также от кальция и магния. Для повышения эффективности этой очистки на заводе компании «Синдиаль» применяют так называемую «схему раздельной очистки», когда 70% объема циркулирующего рассола чистят от железа при значении pH = 9, а остальные 30% объема рассола чистят от кальция и магния содово-щелочным методом при pH = 12. Фильтрация обоих этих потоков проводится через насыпные песчаные фильтры.

Донасыщение хлорного анолита привозной выпаренной солью высокой чистоты и низкой влажности на производстве «Байер» ведут путем растворения ее в заглубленных отсеках-растворителях с последующими частичной содово-щелочной обработкой и фильтрацией всего потока через фильтры Келли с фильтрующей тканью из объемно-пористого поливинилхлорида. Регенерацию фильтрующего слоя проводят обратным по-

током воды под давлением. Привозная неочищенная соль на производстве «Сольвик» проходит полную содово-щелочную обработку с последующей фильтрацией через песчаные фильтры. На производстве компании «Сольвин» сырьем служит загрязненная самородная соль. Соответственно, рассол здесь чистят по полному циклу содово-щелочной обработки с непрерывным отстоем шлама в отстойнике Дорра и последующей фильтрацией осветленного рассола через песчаные фильтры. Шлам, поступающий с отстойника Дорра, обрабатывают гидросульфидом натрия с целью перевода ртути, содержащейся в этом шламе, из токсичной ионной формы в нетоксичную сульфидную, фильтруют в шламовом пресс-фильтре и отправляют на захоронение. Потери ртути со шламом, равные 4,13 г/т хлора, в составе ртутной эмиссии почему-то не учитываются.

На всех производствах высокое качество антикоррозионной защиты оборудования и коммуникаций рассольно-анодитного цикла позволяет отказаться от химического разрушения остаточного активного хлора. Избыток рассола, образующийся в рассольно-анодитных циклах производств компаний «Сольвин» и «Синдиаль», содержит в себе около 8 мг/л растворенной ртути. Этот избыток рассола непрерывно выводят из цикла и обрабатывают при значении $\text{pH} = 3$ либо гидросульфидом натрия, как компания «Сольвин», либо тиомочевинной, как это имеет место на производстве компании «Синдиаль». Осадок, содержащий сульфид ртути, фильтруют и периодически, по мере накопления осадка, растворяют сульфид соляной кислотой и гипохлоритом натрия с переводом ртути в растворимую ионную форму. Реакцию проводят при температуре наружного воздуха в течение 12 час. Растворенную таким образом ртуть возвращают в анолитный цикл.

Высокое качество очищенного рассола обеспечивает на всех предприятиях длительную эксплуатацию электролизеров без вскрытий для чистки днищ и карманов. Однако на предприятии компании «Синдиаль», где напряженность магнитного поля в зоне электролиза и, соответственно, намагниченность днищ наиболее высока, образование шлама и тяжелого амальгамного масла на днище работающего электролизера происходит наиболее интенсивно. Поэтому установка на электролизерах скребков для чистки днищ без вскрытия электролизеров является необходимой и оправданной мерой. Чистку днищ проводят примерно 1 раз в 20 дней.

На других производствах высокая чистота рассола, обязательное подкисление его перед подачей в электролизеры до $\text{pH}=2-4$, небольшая, как правило, ширина электролизеров, высокий уклон днищ (15 мм/м) и достаточная их толщина (35 мм) в сочетании с постоянным контролем за равномерностью распределения тока по анодам и с конструкцией крышки выходного кармана, выполненной из прозрачного материала, что облегчает контроль за выносом амальгамного масла и своевременную выемку его из карманов, обеспечивают стабильность эксплуатации электролизеров с минимальной частотой чисток днищ методом «сдвига».

Богатые ртутные шламы, извлекаемые из электролизеров при чистках днищ, а также отработанный активированный уголь после очистки водорода и абгазов, подвергают термической обработке для выделения ртути, которую осуществляют на установках регенерации, действующих в составе производств «АкзоНобель», «Синдиаль», «Сольвин»; заводы других компаний передают шламы специализированным предприятиям.

Демеркуризацию выводимого из работы оборудования ведут непосредственно на предприятиях путем промывки либо водой, либо раствором гипохлорита натрия.

Удаление гуммировки с поверхности гуммированных деталей проводят либо методом быстрого охлаждения жидким азотом в специальной камере, как это имеет место на производстве «Сольвин», либо струей воды под высоким давлением (до 2200 атм.), как это имеет место на производстве компании «Синдиаль».

Очистку абгазов от ртути осуществляют путем предварительного вымораживания ее паров охлаждением до 20⁰С с последующей финишной очисткой на активированном угле или активированном угле, импрегнированном серой. Следует отметить, что на производстве «Сольвин» абгазы при этом собирают не только из карманов электролизеров, но и из воздушной среды таких аппаратов, в которых теоретически возможно появление паров ртути, например, в сатураторах, фильтрах анолита и некоторых других аппаратах. Норма содержания ртути в водороде и абгазах после очистки – $\leq 0,01$ мг/м³.

Очистку каустика от ртути и нерастворимых примесей на производстве «Байер» в две стадии ведут центрифугированием и финишной фильтрацией, а на остальных производствах – путем предварительного улавливания капельной ртути U-образной ловушкой и последующей фильтрацией на фильтрах «Фунда».

Очистку сточных вод, содержащих до 5 мг/л ртути, производят путем последовательного отстоя, фильтрации, хлорирования, разрушения остатка активного хлора и выделения ртути на ионообменной смоле с остаточным содержанием ртути в сбрасываемой воде до 0,001 мг/л («АкзоНобель»), либо сульфидным методом («Сольвин» и «Синдиаль») с остаточным содержанием ртути в воде, сбрасываемой в море, в пределах 0,005–0,008 мг/л. Сброс ртутьсодержащих стоков в производстве компании «Байер» отсутствует (вследствие осуществления мероприятий по полному завороту последних и отсутствия увеличения объема циркулирующего анолита вследствие использования сухой соли). Сточные воды производства «Сольвик» очищают от ртути путем предварительного хлорирования и осаждения ртути гидросульфидом натрия. Содержание ртути в сточной воде в месте сброса ее в р. Шельда не выше 0,01 мг/м³. Эмиссия ртути со стоками доходит до 0,035 г/т Cl₂. Ее величина выше достигнутой в случаях очистки стоков ионообменным методом. Однако в общем объеме стоков предприятия такая величина эмиссии признается допустимой. Необходимость более высокой степени очистки сточных вод производства «АкзоНобель» связана, по-видимому, с расположением завода в густонаселенной, сравнительно отдаленной от моря зоне, в то время как остальные производства находятся в непосредственной близости от морей, с возможностью сброса в них стоков. Ионообменная смола «Amberlite-GT73», используемая для очистки сточных вод на «АкзоНобель», устойчива к многократным регенерациям путем обработки ее соляной кислотой. Срок службы одной загрузки составляет примерно 10 лет.

Конечно, сброс очищенных сточных вод в Венецианскую лагуну Адриатического моря («Синдиаль»), Средиземное море вблизи Барселоны и Балеарских островов («Сольвин») или в р. Шельду в непосредственной близости от крупнейших океанских портов Антверпена и Роттердама («Сольвик»), не кажется лучшим решением, но тот факт, что остаточная ртуть в стоках присутствует в форме нерастворимого сульфида, несколько

снижает их опасность. Тем не менее вероятность попадания ртути в морскую биоту и морепродукты остается.

Особого внимания заслуживает опыт западноевропейских производств в части мер по обеспечению производственной (и ртутной в частности) безопасности. Так, на каждом из них разработан и действует комплекс мер по выявлению (визуально и аналитически с помощью высокочувствительных переносных и стационарных анализаторов) источников эмиссии ртути в воздух и своевременного устранения их. Действует система контроля и ответственности руководителей всех уровней и обслуживающего персонала (как собственного, так и привлеченного) за нарушение правил и техники безопасности и понимание собственных задач и действий в штатных и аварийных ситуациях. Поощряется любая рационализация, направленная на сокращение эмиссии ртути на локальном уровне. Система поощрений заключается в выдаче бесплатных или льготных талонов на бензин, что в условиях почти всеобщей автомобилизации оказалось весьма эффективным стимулом. Наказания сотрудников, виновных в авариях, сводятся главным образом к собеседованиям с целью анализа причин аварии и упущений, допущенных виновными. Результатом выполнения этих мероприятий явилось значительное сокращение числа аварий, сопровождающихся потерей рабочих дней. Контроль за соблюдением условий безопасности – многоуровневый. Его проводят служба безопасности компании, профсоюзы, независимые эксперты и местные власти. Результаты обследований и акты по авариям публикуются открыто.

Высокий уровень безопасности на хлорном производстве и в целом на предприятии компании «Байер» привел к тому, что в соответствии с соглашением между компанией и местной властью (под ответственность и гарантии компании) жилая зона, включающая как многоквартирные дома, так и коттеджи с садовыми участками, располагается даже на расстояниях 100 м от территории предприятия. Подобные соглашения в Германии практикуются в отношении старых предприятий, исторически располагающихся вблизи городов, территории которых склонны к расширению. Тем не менее новые производства все же создаются на значительных расстояниях от жилой зоны. Производства компании «Сольвик», как и другие предприятия нефтехимического комплекса и АЭС Антверпенской промзоны, изначально были расположены на значительном расстоянии от города, учитывая размеры последнего и его значение как историко-культурного и архитектурного памятника общемирового значения.

Особое внимание уделяется охране здоровья работников производств. Так, например, на производствах компании «Сольвик», «Байер» и «Сольвин» измерения содержания ртути в воздухе рабочих помещений проводятся еженедельно администрацией производства и профсоюзным комитетом, периодически – местными властями. Норма предельного содержания паров ртути в воздухе – $0,025 \text{ мг/м}^3$. В случаях, если такая концентрация сохраняется в течение 8-часовой смены, то обязательным является постоянное использование работающими средств защиты дыхательных путей. При содержании ртути в воздухе рабочей зоны выше $0,075 \text{ мг/м}^3$ в течение более 30 мин. использование средств защиты дыхания также обязательно. Содержание ртути в воздухе выше $0,1 \text{ мг/м}^3$ является недопустимым.

Всю спецодежду работников производства меняют ежедневно и получают для пользования после стирки и спецобработки. Спецодежду, включая обувь, работники производства обязаны заменять на нерабочую при каждом выходе с территории «ртутного» производства, в том числе в пределах предприятия. Все работники, занятые в производстве и работающие с ртутью более 7 дней в году, проходят специальный медосмотр не реже 2 раз в год (на «АкзоНобель» – не реже 1 раза в квартал). Содержание ртути в моче определяется 1 раз в месяц у работников цеха электролиза и 1 раз в год у остальных работников производства (предельный норматив составляет 50 мкг/г у единичного работника и 30 мкг/г у группы работников). В последние годы среднее содержание ртути в моче работников производства составляло 2 мкг/г против 10–15 мкг/г в 1990-е гг. В связи с высоким уровнем безопасности льготы за вредность на производстве отсутствуют, за исключением сокращения рабочего времени на 15 мин. перед перерывом на обед и перед окончанием рабочего дня для проведения индивидуальной санобработки.

В заключении необходимо отметить характерные особенности отдельных производств, например, изысканность и совершенство производства «АкзоНобель», основательность в сочетании с неспешной, но неуклонной нацеленностью на постепенную конверсию деятельности производств «Байер» и «Сольвик», оптимизм и рационализаторская активность работников «Сольвина», контрастом с которыми выглядела некоторая усталость персонала «Синдиаль». (Следует отметить, что совсем недавно ПХРК «Синдиаль», функционирующее с 1971 г., было закрыто в ходе реализации соответствующей Национальной программы Италии.)

С точки зрения использования новейших технических решений наибольший интерес представляло производство «АкзоНобель». Оно же, наряду с производством «Байер», может служить образцом решения технологических и экологических проблем специфических для производств, расположенных вблизи крупных рек, но вдали от моря (что важно и для российских ПХРК). Все производства, особенно «АкзоНобель» и «Сольвик», демонстрировали конкретные технические решения, представляющие интерес для российских производств. Другие решения служили подтверждением правильности ряда направлений технического совершенствования, реализуемых или принятых для внедрения на производствах России. Обращала на себя внимание устарелость, а иногда и архаичность некоторых конкретных решений на производствах, техническая политика которых нацелена на проведение в недалеком будущем конверсии или закрытия («Байер», «Сольвик», отчасти «Синдиаль»). Низкая эмиссия ртути на этих производствах явно обеспечивалась прежде всего за счет соблюдения «ртутной» дисциплины и поддержания в надлежащем состоянии действующего оборудования, но не его совершенствования. При этом следует отметить, что техническое состояние основного оборудования на этих производствах до начала конверсионных работ было достаточно высоким.

За последние 15 лет на ПХРК западноевропейских предприятий, входящих в ассоциацию «ЕвроХлор», наблюдается направленное снижение удельной эмиссии ртути (рис. 3). В наибольшей степени оно проявляется для эмиссии в атмосферный воздух, в меньшей степени для эмиссии с продуктами. Удельные потери ртути со сточными водами за ука-

занный период времени были подвержены незакономерным незначительным колебаниями, причем направленная временная тенденция их снижения проявлена слабо.

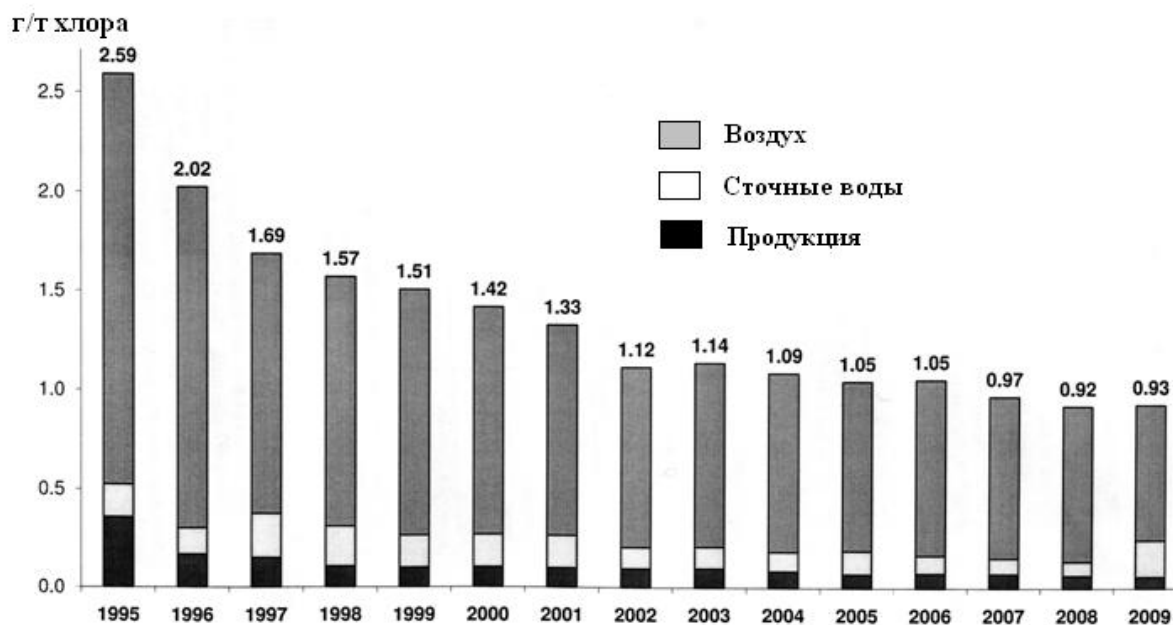


Рис. 3. Удельная эмиссия ртути предприятиями хлорной промышленности – членами ассоциации «ЕвроХлор».

Для российских ПХРК особое значение имеют изучение и использование опыта аналогичных европейских производств в области обеспечения производственной безопасности и охраны здоровья работников. Вопросы, связанные с использованием положительного опыта в этом направлении, неизбежно приводят к необходимости сравнительного анализа норм допустимого содержания ртути в компонентах производственной и окружающей среды, существующих в различных странах.

4. Гигиеническое и экологическое нормирование ртути в среде обитания

Содержание и качество нормативных документов, регулирующих допустимые концентрации в окружающей среде вредных веществ, используемых в технологических процессах или образующихся в ходе технологической деятельности, являются важными не только с точки зрения прямой защиты людей и природы, но и с точки зрения влияния их на техническую деятельность, поскольку разнообразные обратные связи в ряде случаев могут оказывать как положительное, так и негативное влияние на последствия этой деятельности. Все это в полной мере относится и к вопросам нормирования содержания ртути в различных компонентах производственной и окружающей среды.

4.1. Атмосферный воздух

Типичные фоновые уровни ртути оцениваются в $\sim 2 \text{ нг/м}^3$ ($\sim 0,002 \text{ мкг/м}^3$) в нижней тропосфере Северного полушария и в $\sim 1 \text{ нг/м}^3$ в нижней тропосфере Южного полушария, в Европе они составляют $2\text{--}3 \text{ нг/м}^3$ летом и $3\text{--}4 \text{ нг/м}^3$ зимой [70, 110]. Согласно [118], глобальный фон общей ртути в атмосфере – $1,6\text{--}2,4 \text{ нг/м}^3$ (с незначительными сезонными вариациями). По данным [70], в странах ЕС уровни ртути в атмосфере удаленных (фоновых) территорий изменяются в пределах $0,001\text{--}6 \text{ нг/м}^3$, урбанизированных территорий – $0,1\text{--}5 \text{ нг/м}^3$, промышленных территорий – $0,5\text{--}20 \text{ нг/м}^3$, в зонах загрязнения составляют более 10000 нг/м^3 . В Новой Зеландии типичный фон ртути в атмосферном воздухе оценивается в $2\text{--}4 \text{ нг/м}^3$ [71]. В атмосфере в основном доминирует парогазовая фракция ртути [70, 135]. Есть данные, показывающие, что в воздухе от общей газообразной ртути более 50% составляют пары металлической ртути, 25% – галоидные соединения ртути, 21% – монометилртуть – 21%, 1% – диметилртуть, 5–10% – водорастворимая фракция ртути. Аэрозольная (взвешенная) ртуть обычно составляет менее 5% от общей ртути в атмосфере. По некоторым данным, доля аэрозольной ртути (от общего содержания металла в воздухе) в промышленных районах может изменяться от 1 до 30%. Предполагается, что аэрозольная ртуть связана, как правило, с частицами размером менее $0,4 \text{ мкм}$ [16]. Время пребывания общей ртути, особенно ее паров, в атмосфере составляет $0,4\text{--}3$ года, водорастворимой ртути – несколько недель [70].

В табл. 8 представлены установленные в различных странах предельно допустимые концентрации (ПДК), ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) или рекомендованные предельные содержания ртути (главным образом, паров металлической ртути) в атмосферном воздухе.

Таблица 8. Нормативы содержания ртути в атмосферном воздухе, мг/м^3 [7, 11, 71, 88, 89, 99, 108, 117, 135, 136]

Страна, организация	Норматив	Примечание
Россия	0,0003	ПДК (среднесуточная), пары ртути, воздух населенных мест
	0,0008	ОБУВ, сулема (в пересчете на Hg), воздух населенных мест
Великобритания	0,001	гигиенический норматив в атмосферном (окружающем) воздухе
Венгрия	0,001	гигиенический норматив в атмосферном (окружающем) воздухе
Канада, пров. Онтарио	0,002	пары ртути, среднее за 30 дней
	0,0015	алкилртутные соединения
	0,005	свободная ртуть и комбинированные формы
США	0,0003	норматив Агентства по охране окружающей среды, воздух населенных мест
	0,0002	минимальный уровень риска, Агентство по регистрации токсических веществ и заболеваний
	0,001	норматив Агентства по регистрации токсических веществ и заболеваний, школы и публичные помещения (при пребывании в них не более 40 час. в неделю)
Новая Зеландия	0,00013	окружающий воздух (как среднегодовое) с позиций защиты людей от неблагоприятного воздействия на их здоровье
ВОЗ	0,001	рекомендованный (среднегодовой) уровень, атмосферный воздух
	0,0002	допустимая концентрация для длительного (хронического) ингаляционного воздействия паров ртути

Как видим, российская ПДК паров металлической ртути соотносится с аналогичными зарубежными показателями. Следует отметить, что разброс нормативных величин, принятых в различных странах, относительно велик. Российская ПДК ртути – одна из самых «жестких», что, очевидно, вполне оправдано, поскольку касается воздушной среды в целом.

4.2. Воздух рабочей зоны

Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредного вещества в воздухе рабочей зоны обычно представляет собой такое его содержание, которое при ежедневной (кроме выходных дней) работе (в России, например, 8 час. за смену и не более 40 час. в неделю) в течение всего рабочего стажа не должно вызывать у человека заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений. Важно отметить, что воздействие вредного вещества на уровне ПДК не исключает нарушение состояния здоровья у лиц с повышенной чувствительностью. ПДК устанавливаются в виде максимально разовых и среднесменных нормативов. Для веществ, способных вызывать преимущественно хронические интоксикации (фиброгенные пыли, аэрозоли дезинтеграции металлов и др.), устанавливаются среднесменные ПДК_{СС}. Для веществ с остронаправленным токсическим эффектом (ферментные, раздражающие яды и др.) устанавливаются максимальные разовые ПДК_{МР}. Для веществ, при воздействии которых возможно развитие как хронических, так и острых интоксикаций (например, для ртути), устанавливаются и максимально разовые, и среднесменные ПДК.

Согласно российскому санитарно-гигиеническому законодательству, среднесменная ПДК – есть средняя концентрация вредного вещества, полученная при непрерывном или прерывистом отборе проб воздуха при суммарном времени не менее 75% продолжительности рабочей смены или концентрация средневзвешенная во времени длительности всей рабочей смены в зоне дыхания работающих на местах постоянного или временного их пребывания. В течение смены продолжительность действия на работающего концентрации вредного вещества, равной его максимально разовой ПДК, не должна превышать 15 мин. и 30 мин. (для аэрозоля преимущественно фиброгенного действия) и она может повторяться не чаще 4 раз в смену.

В табл. 9 представлены нормы предельного содержания ртути (преимущественно паров металлической ртути) в воздухе рабочей зоны, действующие в различных странах. Обращает на себя внимание, что во многих странах (к перечисленным в табл. 9 следует добавить Аргентину, Иорданию, Колумбию и целый ряд других) в качестве предельной величины концентрации ртути в воздухе рабочей зоны используется значение в $0,05 \text{ мг/м}^3$, рекомендованное Американской правительственной ассоциацией промышленных гигиенистов. Следует также отметить, что российские нормативы предельных концентраций ртути (как максимальная разовая, так и среднесменные) являются наиболее жесткими среди существующих в настоящее время.

Таблица 9. Нормативы содержания ртути в воздухе рабочей зоны, мг/м³ [8, 89, 99, 126, 134, 136]

Страна, организация	ПДК	Примечание
Россия	0,01	пары ртути, максимальная разовая
	0,005	пары ртути, среднесменная
	0,2	аэрозоль, неорганические соединения ртути (в пересчете на Hg), максимальная разовая
	0,05	аэрозоль, неорганические соединения ртути (в пересчете на Hg), среднесменная
Австралия	0,05	пары ртути, средневзвешенная
Канада	0,05	пары ртути, Канадский совет министров по окружающей среде, средневзвешенная за 8 час.
Корея	0,05	пары ртути, средневзвешенная
Маврикий	0,05	пары ртути, Акт по охране труда, здоровья и промышленной гигиене
Мексика	0,05	пары ртути, средневзвешенная за 8 час.
США	0,05	пары ртути, Американская правительственная ассоциация промышленных гигиенистов, усредненная за 40 час. рабочую неделю
	0,1	пары ртути, Министерство профессиональной безопасности и здравоохранения, средневзвешенная за 8-час. рабочий день
Филиппины	0,05	пары ртути, средневзвешенная
ВОЗ	0,02	предельный уровень элементарной ртути (с точки зрения воздействия на центральную нервную систему профессиональных рабочих)

Более подробно рассмотрим величины предельных концентраций ртути в воздухе рабочей зоны, действующие в различных странах Европейского Союза. Эти данные, предоставленные Ассоциацией «ЕвроХлор», приведены в табл. 10.

Таблица 10. ПДК ртути в воздухе рабочей зоны, принятые в европейских странах – членах Ассоциации «ЕвроХлор», мкг/м³

Страна	8-час. средневзвешенная	15-мин. предел кратковременного воздействия
Австрия	0,05	0,05
Бельгия	0,025	-
Чехия	0,05	0,15
Франция	0,05	-
Германия	0,1	0,8
Венгрия	0,08	0,32
Италия	0,025	-
Голландия	0,05	0,025
Португалия	0,030	0,5
Словакия	0,1	-
Словения	0,1	-
Испания	0,025	-
Швеция	0,03	-
Швейцария	0,05*	0,8*
Великобритания	0,025**	-

* Вдыхаемый аэрозоль.

** Утратила юридическую силу в 2005 г.

В комментариях к представленным данным подчеркивалось, что эти величины ПДК рассматриваются в аспекте защиты здоровья рабочих, но не с точки зрения защиты природы. Они введены в юридическую силу не законами Евросоюза, а законодательными органами соответствующих стран. Отмечалось также, что в ряде стран Евросоюза введены допустимые нормы содержания ртути в моче, определяемого по отношению к количеству креатина в моче. Согласно той же информации, Еврокомиссия недавно предложила ввести индикативную норму предела экспонирования (в среднем за 8 час.), составляющую 0,02

мг/м³, что совпадает с рекомендуемой ВОЗ (см. табл. 9). При этом термин «индикативность» подразумевает рекомендательный характер предлагаемой нормы, окончательное решение по которой предоставляется национальным правительствам. Одновременно, в случае несогласия с принятием индикативных норм, от правительств потребуется обоснование своей позиции. Кроме того, Еврокомиссией рассматривалось предложение о введении обязательной нормы содержания ртути в моче профрабочих, равной 30 мкг/г креатина. Это предложение соответствует позиции «ЕвроХлор» о необходимости сосредоточения внимания на контроле содержания ртути не в воздухе, а в моче работников.

Определенное разнообразие величин ПДК ртути в воздухе рабочей зоны, представленных в табл. 9 и 10, определяется, судя по всему, различиями используемых методик их определения и учетом разных факторов риска, а проще говоря, процедурами установления ПДК, применяемыми в разных странах. Тем не менее, еще раз отметим, что даже наиболее жесткая норма – 0,02 мг/м³, рекомендованная ВОЗ, организацией, достаточно независимой и ориентированной на защиту здоровья человека, существенно «мягче» нормы, принятой в России. Следует отметить, что в последние годы на передовых, технически совершенных производствах Европы средняя концентрация ртути в воздухе зала электролиза, как правило, ниже нормативных величин. Это можно объяснить только постоянным поддержанием высокого технического и эксплуатационного уровня производств. В то же время формальное ужесточение норм бессмысленно отвлекало бы силы и средства не на реальное улучшение условий труда, а на отражение постоянного давления контролирующих органов, угроз закрытия производства, уплаты штрафов. Последнее, как правило, приводит не к повышению уровня реальной охраны труда, а к падению его. Не исключено, что в свете современного состояния ПХРК в России, требующего конкретных усилий в области повышения их технического уровня, что несомненно приведет к сокращению эмиссии ртути в воздух и, соответственно, к снижению содержания ее в воздухе рабочих помещений, необходимой мерой являлось бы законодательно закреплённое повышение величины ПДК ртути в рабочей зоне (среднесменной) до европейских величин в 0,02–0,025 мг/м³.

Следует остановиться на следующем моменте. Так, в российских законах и нормативных правовых документах, имеющих отношение к профессиональной деятельности и регулированию содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны, под последней понимается пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площадки, на котором находятся места постоянного или временного (непостоянного) пребывания работающих. На постоянном рабочем месте работающий находится большую часть своего рабочего времени (более 50 % или более 2 ч непрерывно). Если при этом работа осуществляется в различных пунктах рабочей зоны, постоянным рабочим местом считается вся рабочая зона. В свою очередь, рабочее место – это место, в котором работник должен находиться или в которое ему необходимо прибыть в связи с его работой и которое прямо или косвенно находится под контролем работодателя. Отсюда следует, что существующие в России ПДК ртути относятся именно к указанному выше «пространству». Возникает вопрос – а чем руководствоваться при определении уровней ртути на открытых пространствах производственных зон? Например, так сказать, не в помещении цеха электролиза, а за его пределами, на открытом воздушном пространстве. В методических рекомендациях [25], опреде-

ляющим условия контроля демеркуризационных работ и оценку их эффективности четко проводится различие между «производственными помещениями промышленных предприятий» (например, внутренними помещениями цеха электролиза), в воздухе которых после демеркуризационных работ содержание паров ртути не должно превышать 0,005 мг/м³, и «производственными объектами» (например, открытая территории вблизи цеха электролиза), в воздухе которых после демеркуризации содержание паров ртути не должно превышать 1/3 от ПДК, т. е. 0,0017 мг/м³. Очевидно, что в состав «производственных объектов» входят также территории временного хранения и размещения ртутьсодержащих отходов. Следует отметить, что в документе [29] концентрация паров ртути в 0,0017 мг/м³ указана как ПДК для воздуха учебных лабораторий и лаборатории НИИ (судя по всему, для лабораторий, в которых осуществляются работы с ртутью).

В любом случае, действующие сейчас в России нормативные «ртутные» документы нуждаются в тщательной редакции и в уточнении, особенно с точки зрения практического применения ПДК и ОБУВ (конкретизация условий и порядка использования ПДК и ОБУВ, отбора проб и используемых методик определения различных соединений ртути, их типизация по функциональному значению объектов и компонентов и т. д.).

4.3. Природные и питьевые воды

В природных водах ртуть мигрирует в трех основных физических формах – растворенных, коллоидных и взвешенных. На практике чаще всего используется разделение форм миграции химических элементов на условно взвешенные и условно растворенные формы (путем фильтрования проб воды через мембранные фильтры с диаметром пор ~0,45 мкм). Типичные фоновые содержания общей ртути (растворенные формы) в незагрязненных природных пресных водах обычно находятся в пределах < 0,01–0,1 мкг/л, в незагрязненных морских водах они не превышают 2 нг/л. Уровни содержания метилртути варьируются в пределах 0,04–0,8 нг/л. Доля взвешенных форм ртути, особенно в речных водах, может составлять до 20–60% от ее общего содержания. В природных водах ртуть может присутствовать в трех состояниях: элементарном (Hg^0), одновалентном (Hg^{+1}) и двухвалентном (Hg^{+2}) [30]. Формы нахождения ртути и их соотношение зависят от pH и Eh среды, а также от характера и концентрации анионов, формирующих стабильные комплексы с ртутью. Обычно в природных водах доминируют закомплексованные формы ртути (II) [22, 30]. Ртуть образует в окружающей среде группу специфических металлоорганических соединений, которые разделяются на две категории: 1) соединения, в которых ртуть является амфифильной, т. е. связывается с одним органическим радикалом посредством ковалентной связи и с неорганическим анионом посредством электровалентной связи ($\text{R-Hg}^{\text{d}+}-\text{X}^{\text{d}-}$); 2) соединения, в которых ртути является липофильной, т. е. связывается с двумя органическими радикалами посредством ковалентной связи (R-Hg-R') [16, 30]. Первая группа характеризуется водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водной системе – например, ион метилртути ($\text{CH}_3\text{-Hg}^+$). Вторая группа включает неполярные соединения, почти нерастворимые в воде и очень летучие. Ртуть в природных водах интенсивно связывается с взвешенными частицами. Степень связывания зависит от

pH, солёности, Eh, присутствия органических лигандов в водной среде и изменяется от уровня вандерваальсовых сил до сильных ковалентных связей. Характер связывания ртути с взвесью и время пребывания в водной массе во многом определяются химическими формами растворенного в воде металла. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что заметная доля ртути мигрирует в речных водах в виде коллоидных форм [17, 75].

В табл. 11 приведены нормативные величины (ПДК и т. п.) ртути в природных и питьевых водах, существующие в различных странах мира.

Таблица 11. Нормативы предельного содержания ртути в природных и питьевых водах, мг/л [9, 31, 36, 78, 85, 93, 96, 98–112, 116, 123, 133]

Страна	ПДК	Примечание	
Россия	0,0005	неорганическая ртуть, вода водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (включая воду подземных и поверхностных водоемчиков, используемых для централизованного и нецентрализованного водоснабжения населения, для рекреационного и культурно-бытового водопользования, а также питьевую воду и воду в системах горячего водоснабжения)	
	0,0001	диэтилртуть, то же	
	0,00001	все растворенные формы ртути, пресные рыбохозяйственные водоемы	
	0,0001	то же, морские рыбохозяйственные водоемы	
	0,0005	питьевая вода, расфасованная в емкости (1-я категория)	
	0,0001	то же (высшая категория)	
	0,003	вода, используемая в животноводстве	
Австралия	0,001	питьевые воды, воды (пресные и морские), используемые для разведения аквакультуры, рекреационные водоемы	
	0,002	вода ирригационного и животноводческого назначения	
Великобритания	0,001	питьевые воды	
Германия	0,0005-0,001	питьевые воды	
Индия	0,001	питьевые воды	
Канада	0,001	питьевые воды	
	0,0001	вода пресных обитаемых водоемов	
	0,000026	неорганическая ртуть, вода пресных водоемов рыбохозяйственного назначения	
	0,000016	то же, вода морских водоемов рыбохозяйственного назначения	
	0,000004	метилртуть, вода пресных водоемов рыбохозяйственного назначения	
Нидерланды	0,00003	подземные (грунтовые) воды	
Румыния	0,001	питьевые воды	
	0,0001	поверхностные воды (плановый ориентир)	
США	0,002	питьевые воды, расфасованная вода, подземные воды	
	0,00019	вода пресных водоемов	
	0,00014	морская вода	
	0,0014	пресные воды: (острая токсичность)	предельные значения с точки зрения токсичности для гидробионтов
	0,00077	то же (хроническая токсичность)	
	0,0018	солёные воды: (острая токсичность)	
	0,00094	то же (хроническая токсичность)	
Франция	0,001	питьевые воды	
Чехия	0,0005	питьевые воды	
Япония	0,0005	общая ртуть, природные воды	
Рекомендации ВОЗ	0,001	питьевые и природные воды	
Нормы ЕС	0,001	питьевые воды	

Из представленных данных видно, что российские нормы для вод хозяйственно-питьевого назначения находятся в пределах зарубежных норм (ближе к их нижнему, более «жесткому» уровню). В некоторых странах мира (прежде всего, в США, Канаде, Австралии) рекомендована система нормативных уровней ртути, учитывающая практическое использование и экологическую функцию вод. Нормы для вод водных объектов так называемого рыбохозяйственного назначения в России, как и в других странах, более «жесткие», чем для хозяйственно-питьевых. Необходимо отметить, что рыбохозяйственные ПДК ртути, существующие в России, редко достижимы на многих рыбохозяйственных водных объектах, особенно 1-й и 2-й категориях. В частности, согласно известному геохимическому закону Кларка-Вернадского, ртуть в том или ином количестве всегда присутствует в любом природном компоненте, а указанное значение в 0,00001 мг/л (10 нг/л) – в настоящее время наблюдается только на водных объектах, абсолютно не затронутых хозяйственной деятельностью (но даже на таких объектах общее содержание ртути – с учетом ее взвешенных форм – составляет 60 нг/л и более). К тому же, (что, очевидно, выглядит странным) «рыбохозяйственный» предельный уровень ртути в 10 нг/л в воде водных объектов в 50 раз ниже уровня предельно допустимой концентрации общей ртути и в 10 раз ниже ПДК диэтилртути в питьевой воде.

Нормативы ртути в природных водах устанавливаются только для ее растворенных форм. Ртуть, мигрирующая в составе взвеси, насколько известно, ни в одной стране мира при нормировании не учитывается, т. е. норматива на содержание в воде взвешенных форм этого металла нет.

4.4. Почвы

Типичные фоновые уровни ртути в верхнем горизонте почв оцениваются различными авторами в пределах 0,01–0,4 мг/кг (среднее 0,06–0,07 мг/кг). Содержания, превышающие 0,4 мг/кг, могут рассматриваться как загрязнение, обусловленное влиянием техногенных или других источников, причем в зонах влияния крупных «ртутных» производств концентрации ртути нередко достигают десятков тысяч миллиграмм на 1 кг почвы [16].

Наиболее важными геохимическими свойствами ртути, во многом определяющие ее поведение в почвах, являются [15]: 1) склонность к образованию сильных связей с серой (например, киноварь HgS – наиболее распространенный в природе минерал ртути); 2) образование органо-металлических соединений, сравнительно устойчивых в водной среде; 3) летучесть элементарной ртути. Несмотря на то, что ртуть может образовывать несколько ионных форм, она в целом малоподвижна при выветривании. Так, в окислительных и кислых условиях зоны гипергенеза ртуть характеризуется средней подвижностью (средней миграционной способностью), а в восстановительных условиях – очень низкой подвижностью. Считается, что поступающая в почву ртуть связывается в форме элементарной ртути и в виде катионных и анионных комплексов, но задерживается почвой главным образом в форме слабоподвижных органических комплексов. Подвижность ртути в поч-

вах во многом зависит от процессов растворения и биоразрушения органортутных соединений.

В общем случае распределение основных форм ртути в почвах – элементарной ртути (Hg^0), иона (Hg_2^{2+}) и иона (Hg^{2+}) – зависит от pH и редокс-потенциала почвенных условий. По имеющимся данным, $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ преобладает над другими формами в водном растворе при нейтральных и повышенных pH почв. Ионные формы ртути адсорбируются глинистыми минералами и органическим веществом. Глинистые минералы оптимально адсорбируют ионы ртути при $\text{pH} \sim 6$. Почвы обладают большей емкостью в отношении органических форм ртути, чем HgCl_2 . Особенно активно ртуть адсорбируется органическим веществом (гуминовыми и фульвокислотами) в кислых почвах. Сорбция всех соединений ртути обнаруживает положительную корреляцию с концентрацией органического вещества ($C_{\text{орг}}$) и катионообменной емкостью почв. В кислых глеевых почвах может происходить образование HgS и даже металлической ртути. Ионы ртути также иммобилизируются посредством формирования различных преципитатов (осадителей, сорбентов). Так, ион Hg_2^{2+} осаждается с хлоридами, фосфатами, карбонатами и гидроксидами. При типичных концентрациях ртути в почвах только фосфатные преципитаты стабильны. В щелочных почвах ион Hg^{2+} осаждается с карбонатами и гидроксидами, формируя устойчивые почвенные фазы. При низких pH и высоких концентрациях хлоридов в почвах образуется HgCl_2 (хлорная, двуххлористая ртуть, сулема). Двухвалентная ртуть также может формировать комплексы с растворенным органическим веществом, хлоридами и гидроксидами, что может увеличивать их подвижность. В слабовосстановительных условиях как органически связанная ртуть, так и неорганические соединения ртути могут распадаться с образованием элементарной ртути Hg^0 , которая способна легко конвертироваться (биотически и абиотически) в наиболее токсичные, летучие и растворимые в воде формы ртути – метил- или этилртуть. В отсутствии органического вещества ртуть становится относительно мобильной в кислых почвах и может испаряться в атмосферу и выщелачиваться в подземные воды. Потеря ртути в атмосферу растет с повышением температуры и щелочности почвы.

В табл. 12 приведены существующие в настоящее время в разных странах мира нормативы предельного содержания ртути в почвах. Надо отметить, что в практике Нидерландов и Бельгии предусмотрена коррекция установленных нормативных величин ртути (и многих других органических и неорганических поллютантов) с учетом особенностей состава почвы (содержанию органических веществ и частиц размером менее 2 мкм), о чем подробно рассказано в [2].

Из представленных в табл. 12 данных следует, что нормирование содержания ртути в почвах за рубежом, как правило, осуществляется с учетом функционального использования земель. В частности, земли делятся на природные территории, сельскохозяйственные и пастбищные угодья, рекреационные территории (зоны отдыха), селитебные (жилые зоны), часто с подразделением на сельские (с садами и огородами) и городские, коммерческие и индустриальные.

Таблица 12. Нормативы предельного содержания ртути в почвах, мг/кг [10, 72, 74, 79–81, 82, 86, 90, 91, 94, 95, 97, 99, 101, 102, 106, 120–122, 125, 128, 129, 130]

Страна	Использование земель и предельная концентрация ртути в почвах					
	индустриальное	коммерческое	селитебное	рекреационное	сельскохозяйственное	природные территории
Россия	2,1 (верхний слой почв населенных пунктов, сельхозугодий, зон санитарной охраны, курортных зон и отдельных учреждений)					
Австрия	-	-	10	-	1	1
Бельгия (Брюссель)	30	-	15	10	-	10
Бельгия (Фландрия)	30	-	15	20	10	10
Бельгия (Валлония)	84	-	56	56	5	5
Великобритания	480	480	15	-	8	-
Германия	80	-	20	50	5/2	-
Италия	5	5	1	-	-	-
Литва	1,5					
Нидерланды	10	10	10	10	10	-
Норвегия	-	-	-	-	1	1
Польша	30	-	3-5	-	3-5	0,5
Финляндия	5					
Франция	600	600	7	-	7	-
Чехия	20	-	10	15	-	-
Швеция	7	-	-	-	1	1
Канада	50	24	6,6	6,6	6,6	12
США (Суперфонд)	10 (ингаляция) и 23 (поглощение)					
США (Служба дикой природы и рыболовства)	10					
США (штат Коннектикут)	610	-	20	-	-	-
США (шт. Калифорния)	-	-	20	-	-	-
Южная Корея	40	-	-	-	10	-
Япония	15					
Австралия	75	75	60	30	15	-
Новая Зеландия (г. Окленд)	-	15	-	30	-	-

Средние допустимые содержания ртути в почвах различных зон, выражаемые обычно в концентрациях, относящихся к верхнему слою почвы глубиной до 30–40 см, как правило, особенно в индустриально развитых странах, значительно различаются как между собой, так и (особенно) для различных функциональных территорий. Дело в том, что во многих странах нормирование предельного содержания вредных веществ в почве (включая ртуть) осуществляется с использованием оценки риска загрязнения (в соответствии с утвержденными принципами и методиками), которая проводится с двух точек зрения: с точки зрения опасности возможного загрязнения почв для окружающей среды (экосистемы) в целом (экологический риск) и с точки зрения опасности загрязнения почв для здоровья человека (гигиенический риск). В частности, при оценке экологического риска учитывают (оценивают): транспорт ртути из почвы в воздух, транспорт ртути из почвы в подземные воды, транспорт ртути из почвы в поверхностные воды, транспорт ртути из почвы в растения. При оценке риска для человеческого здоровья учитывают: вероятность прямо-

го поглощения людьми почвы и почвенной пыли, вероятность дермального (кожного) контакта с почвой и пылью, вероятность вдыхания почвенной пыли, вероятность вдыхания почвенного воздуха, вероятность загрязнения питьевой воды, потребление растений (овощей), выращенных на почвах, потребление рыбы из загрязненных водных объектов. Такой подход предопределяет необходимость учета функционального использования территории (природная, сельскохозяйственная, рекреационная, селитебная, промышленная), поскольку в каждом конкретном случае степени риска, например, ртутного загрязнения будут различаться. В сущности, именно этим и объясняются существующие различия предельных концентраций ртути, установленные (рекомендованные) для тех или иных территорий (см. табл. 12). Естественно, что в большинстве случаев наиболее жестко нормируется концентрация ртути в почвах природных территорий и территорий сельскохозяйственного назначения. Несколько более мягкие требования предъявляются, как правило, к рекреационным и селитебным территориям. В индустриально развитых странах (Германия, Бельгия, Великобритания, Канада, Франция и др.) допустимое содержание ртути в почвах индустриальных и коммерческих зон высоко. Наибольшие нормативные значений характерны для коммерческих и индустриальных территорий, достигая иногда (например, в Великобритании, Франции и некоторых штатах США) весьма значительных величин. (Надо отметить, что относительно недавно в России было разработано специальное руководство по оценке риска загрязнения окружающей среды для здоровья населения [34], которое, судя по всему, мало используется на практике.)

ПДК ртути в почве, принятая в России, относится к числу наиболее «жестких», и, в отличие от большинства стран, не учитывает функциональное использование земель и тяготеет к нормативным значениям стран, применяемым во многих странах для сельскохозяйственных и природных территорий. Напомним, что в нашей стране обоснование ПДК химического вещества в почве осуществляется на критериях, отражающих возможные пути воздействия поллютанта на контактирующие природные среды (компоненты), биологическую активность почвы и процессы ее самоочищения, и базируется на четырех основных показателях вредности, устанавливаемых экспериментально: а) транслокационном (который характеризует переход вещества из почвы в сельскохозяйственное растение), б) миграционном водном (характеризует способность перехода вещества из почвы в грунтовые воды), в) миграционном воздушном (характеризует переход вещества из почвы в атмосферный воздух), г) общесанитарном (характеризует влияние загрязняющего вещества на самоочищающую способность почвы и ее биологическую активность) [28, 37]. При этом каждый из путей воздействия оценивается количественно с обоснованием допустимого уровня содержания вещества по каждому показателю вредности. Наименьший из обоснованных уровней содержания является лимитирующим и принимается за ПДК. Для ртути это выглядит следующим образом (табл. 13). Как следует из табл. 13, наименьшая пороговая величина характерна для транслокационного показателя вредности, характеризующего переход вредного вещества из сельскохозяйственной почвы (главным образом из пахотного горизонта, мощностью обычно до 30–40 см) в растения (сельскохозяйственные), которая и принимается в качестве ПДК ртути в почве (2,1 мг/кг), что нормативно закреплено в документе [10].

Таблица 13. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути в почве и допустимые уровни ее содержания по показателям вредности, Россия [28]

ПДК, мг/кг	Показатели вредности и значения их лимитирующих концентраций, мг/кг			
	Транслокационный	Миграционный		Общесанитарный
		водный	воздушный	
2,1	2,1	33,3	2,5	5

Безусловно, российская ПДК ртути в почве требует корректировки с учетом функционального использования земель, как это принято в большинстве экономически развитых стран мира, где для оценки степени загрязнения почв различными химическими веществами (включая ртуть) используются строго регламентированные нормативные базы, однозначно определяющие необходимость проведения практических мероприятий по дальнейшей оценке и ремедиации (деконтаминации, очистке) загрязненных почв. Такие нормативные концентрации в общем случае получили название *Soil Screening Values*, т. е. скрининговые (отсеивающие, контрольные, нормативные) концентрации поллютантов в почвах, являющиеся общими стандартами качества почв и используемые в системе управления загрязненными землями. В большинстве случаев они представляют пороговые (предельные) концентрации (мг/кг сухой массы почвы), превышение которых определяет те или иные действия (использование без каких-либо ограничений, использование только для конкретного вида деятельности, проведение дальнейших исследований по уточнению масштабов и оценке риска загрязнения, осуществление ремедиации). При этом общая схема процедуры оценки и последующей ремедиации загрязненных земель обычно включает: идентификацию потенциальных источников (эмиссий) заражения почвы; предварительное изучение и оценку загрязненного участка (включая опробование почв, химический анализ) с целью определения масштабов заражения и т. п.; повторное изучение и дополнительную оценку загрязненного участка (дальнейшее опробование, анализ и/или мониторинг, разработка концептуальной модели, разработка плана развития места, включая разработку и обоснование программы ремедиации, и т. п.); проведение ремедиации; валидацию (подтверждение, легализацию, согласование с местной властью); сертификацию (суммарная оценка состояния очищенного участка и потенциального воздействия на среду и здоровье человека, определение статуса участка и его возможного использования); начальное освоение очищенного участка.

4.5. Донные отложения

В настоящее время в некоторых странах предпринимаются попытки нормирования допустимого содержания ртути в донных отложениях пресных и морских водоемов (в основном с точки зрения ограничения негативного воздействия ртути и ее соединений на гидробионтов). В табл. 14 представлены рекомендации по предельным содержаниям ртути в донных отложениях, в той или иной степени используемый в ряде зарубежных стран.

Следует отметить, что, как правило, нормативы ртути для донных отложений более «жесткие», нежели для почв. Отсюда следует, что использование (как это, например, практикуется в России при проведении различных оценок, ОВОС и экспертиз) существ-

вующих гигиенических нормативов почв для оценки донных отложений не всегда правомочно и методически не совсем правильно.

Таблица 14. Нормативы предельного содержания ртути в донных отложениях, мг/кг сухой массы [77, 79, 87, 92, 99, 124, 125, 127]

Страна	Норматив	Примечание
Австралия и Новая Зеландия	0,15	минимальный уровень (целевая величина)
	1	предельное содержание
Канада	0,170	отложения пресноводных водоемов (пороговое значение)
	0,486	то же (уровень возможного воздействия)
	0,13	отложения морских водоемов (пороговое значение)
	0,70	то же (уровень возможного воздействия)
Канада, рекомендации Министерства по окружающей среде пров. Онтарио	0,2	минимальный уровень
	2	строгий уровень
Нидерланды	0,3	безопасный уровень
	10	опасный уровень
Румыния	0,5	предельное содержание
США, рекомендации Агентства по охране окружающей среды	0,13	скрининговое значение
	0,15	нижний порог экотоксичности
Швеция	1,7	озерные отложения (север страны)
	2	озерные отложения (юг страны)
	1	морские отложения

Безусловно, разработку нормативных величин ртути в донных отложениях следует осуществить и России с учетом, очевидно, специфики водных объектов и категорий водопользования.

5. Глобальное ртутное партнерства в хлорной промышленности: от совершенствования к модернизации

Как уже отмечалось выше, в России активные действия, направленные на достижение реального сокращения расхода ртути на производствах хлора по ртутному методу (ПХРК), начались во 2-й половине 1990-х гг. Первоначально это было обусловлено необходимостью сокращения потребления дорогостоящей ртути, а также экологическими проблемами внутреннего характера. Однако, начиная с 2002 г., Россия включилась в международные проекты, направленные на решение этой проблемы в мировом масштабе.

5.1. Программа и глобальное партнерство ЮНЕП по ртути

Программа ЮНЕП по ртути была создана (в рамках подразделения ЮНЕП по химическим веществам, «Подпрограмма 5. Вредные вещества и опасные отходы») по инициативе Совета управляющих (СУ) ЮНЕП в феврале 2003 г. [68]. Основой для принятия Программы по ртути послужила «Глобальная оценка ртути», инициированная решением

СУ ЮНЕП на 21-й сессии в 2001 г. Доклад «Глобальная оценка ртути» был представлен Совету Управляющих ЮНЕП на 22-й сессии в 2003 г. Главный вывод указанного Доклада заключался в том, что имеются достаточные доказательства значительного глобального негативного влияния ртути и ее соединений на человека и окружающую среду, для уменьшения которого необходимо срочное принятие международных мер. Долгосрочная цель Программы ЮНЕП по ртути заключается в содействии национальным, региональным и глобальным мерам по максимально возможному сокращению или устранению практического применения и техногенной эмиссии ртути и ее соединений, что в значительной степени поможет уменьшить неблагоприятные глобальные последствия для здоровья человека и окружающей среды, связанные с воздействием этого металла. Ближайшая цель Программы состоит в том, чтобы поощрять все страны к определению соответствующих задач и принятию надлежащих мер на национальном уровне для выявления групп населения и экосистем, находящихся под угрозой, и сокращения техногенных выбросов ртути, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека.

К основным направлениям Программы по ртути относятся: 1) повышение осведомленности о сущности проблем, связанных с ртутным загрязнением, посредством организации региональных семинаров; 2) содействие странам в выявлении, планировании и осуществлении действий по смягчению любых проблем, связанных с ртутью; 3) разработка методических материалов и необходимого инструментария; 4) создание механизма обмена информацией, относящейся к ртути, с использованием Интернета и других средств; 5) поддержка усилий правительств и других заинтересованных сторон по формированию и обеспечению функционирования партнерств, осуществляемая прозрачным и подотчетным образом.

В своей деятельности Программа ЮНЕП по ртути руководствуется следующими приоритетами: 1) сокращение техногенных выбросов ртути в атмосферу; 2) разработка экологически приемлемых решений по управлению ртутьсодержащими отходами; 3) сокращение мирового спроса на ртуть, связанного с ее использованием в продукции и технологических процессах; 4) сокращение мирового производства ртути, прежде всего, путем ограничения производства первичной ртути; 5) разработка экологически приемлемых решений по хранению ртути; 6) участие в ремедиации загрязненных ртутью объектов и территорий, оказывающих влияние на здоровье населения и состояние окружающей среды; 7) повышение уровня знаний в таких областях, как инвентаризация источников загрязнения, влияние на человека и окружающую среду, экологический мониторинг, социально-экономические аспекты ртутного загрязнения.

К настоящему времени в рамках Программы по ртути выполнен ряд организационных мероприятий по созданию потенциала и оказанию технической помощи, в том числе, подготовлен целый ряд информационных материалов о рисках, руководств, наборов инструментальных средств и учебных пособий, которые охватывают следующие тематические направления: 1) составление кадастров видов (сфер, областей) применения ртути и ее выбросов; 2) определение и оценка находящихся под угрозой групп населения; 3) информационно-пропагандистская работа с группами населения, находящимися под угрозой, в це-

лях повышения их осведомленности о существующих рисках; 4) повышение информированности о продуктах, технологиях и процессах, в которых не используется ртуть, и содействие переходу на такие продукты, технологии и процессы или ответственному использованию ртути; 5) возможные меры, технологии контроля и стратегии по предотвращению ртутного загрязнения. 6) в разных регионах мира было также проведено несколько региональных семинаров-практикумов по повышению уровня информированности о глобальной проблеме загрязнения окружающей среды ртутью.

Необходимо отметить, что развитию Программы ЮНЕП по ртути содействовало известное Будапештское заявление по ртути, свинцу и кадмию, принятое на 5-й сессии Межправительственного форума по химической безопасности (МФХБ-V), состоявшегося в Будапеште 25–29 сентября 2006 г., в котором содержится призыв к глобальным действиям с помощью различных мер (запрещение экспорта, глобальный отказ от производства первичной ртути, развитие партнерских отношений, возможность создания юридически обязательного документа и др.), которые позволят резко снизить опасность негативного воздействия ртутного загрязнения на окружающую среду и человека.

Программой определены три основные области деятельности: 1) организация Специальной рабочей группы открытого состава по ртути для анализа и оценки возможностей усиления добровольных мер, а также разработка новых или адаптация существующих международных правовых механизмов, направленных на снижение рисков, связанных с поступлением ртути в окружающую среду; 2) развитие глобальных партнерств, действующих в рамках Программы по ртути; 3) подготовка международного документа по ртути, имеющего обязательную юридическую силу.

Глобальное партнерство ЮНЕП по ртути (ГП по ртути) призвано дополнить и поддерживать соответствующую деятельность СУ ЮНЕП в выполнении Программы по ртути. ГП по ртути рассматривается как динамичный механизм, который может пересматриваться и обновляться на основе практического опыта его применения. Основные области партнерств по ртути были созданы в 2005 г. СУ ЮНЕП и официально оформлены на совещании Партнеров в апреле 2008 г. посредством разработки Всеобъемлющей рамочной основы для ГП по ртути, в которой провозглашается его общая цель: охрана здоровья людей и глобальной окружающей среды от выбросов ртути и ее соединений путем сведения к минимуму и, где это практически осуществимо, полного прекращения глобальных антропогенных выбросов ртути в воздух, воду и на суше. Особое значение отводится возможностям для передачи технологий и оказанию помощи на основе партнерских связей. ГП по ртути открыто для любых правительств, региональных организаций экономической интеграции, международных организаций, промышленных, деловых и неправительственных организаций, академических институтов и т. п., которые разделяют его цель. Оно также открыто для любых других субъектов или отдельных лиц, которые договариваются работать в интересах достижения цели Партнерства. Порядок вступления в Партнерства описывается во Всеобъемлющей рамочной основе. В частности, чтобы стать партнером, заинтересованным субъектам или отдельным лицам необходимо направить в ЮНЕП письмо, в котором они должны заявить о своей поддержке Глобального партнерства по ртути и о своей приверженности его главной цели, а также указать, каким образом они

намереваются вносить вклад в достижение этой цели. Такие письма следует направлять Руководителю Программы по ртути Подразделения ЮНЕП по химическим веществам.

Свою деятельность ГП по ртути осуществляет через области партнерского сотрудничества, охватывающие приоритеты, которые определены в пункте 19 решения 24/3 СУ ЮНЕП: 1) минимизация и, где это возможно, прекращение поставок ртути (с учетом иерархии ее источников в окружающую среду) и изъятие ртути с рынка в пользу экологически обоснованного управления; 2) сведение к минимуму и, где это практически осуществимо, прекращение непреднамеренных техногенных выбросов ртути в воздух, сбросов в воду и на сушу; 3) дальнейшая минимизация и прекращение глобального использования ртути и спроса на нее; 4) стимулирование создания «безртутных» производств в тех областях, где подходящие экономически обоснованные альтернативные технологии отсутствуют. В интересах решения этих задач в областях партнерского сотрудничества также следует: 1) укреплять потенциал развивающихся стран и стран с переходной экономикой; 2) осуществлять обмен информацией.

Партнеры в областях сотрудничества, среди прочего, обязуются: 1) инициировать и проводить деятельность в области партнерского сотрудничества, при необходимости, в координации с другими партнерами; 2) обмениваться информацией в рамках своей соответствующей организации о ГП по ртути и областях партнерского сотрудничества; 3) своевременно представлять ведущим партнерам доклады о прогрессе и результатах своей деятельности в рамках областей партнерского сотрудничества, с тем, чтобы эти доклады могли быть использованы для мониторинга и обзора прогресса партнерства, а также для оценки результатов партнерства с точки зрения достижения согласованных целей; 4) намечать на основе инициативного подхода дополнительную деятельность, разрабатывать стратегии и изыскивать ресурсы для содействия достижению целей партнерства; 5) согласовывать кандидатуры ведущих партнеров для отдельных областей партнерского сотрудничества; 6) проводить активную работу по мобилизации финансовых средств от имени ГП по ртути.

Ведущий партнер в каждой области партнерского сотрудничества: 1) созывает совещания для планирования работы и другие совещания и председательствует на них; 2) оказывает помощь в разработке бизнес-планов; 3) поощряет предоставление и обмен информацией и стратегиями между всеми отдельными партнерами в области партнерского сотрудничества; 4) осуществляет регулярный обмен и распространение информации; 5) действует в качестве представителя соответствующей области партнерского сотрудничества в Консультативной группе по партнерствам; 6) представляет доклады ЮНЕП от имени области партнерского сотрудничества.

Всеобъемлющая рамочная основа для ГП по ртути предусматривает учреждение Консультативной группы по партнерствам, функции которой заключаются в поощрении работы в области партнерского сотрудничества; обзоре бизнес-планов областей партнерского сотрудничества, с тем, чтобы консультировать области партнерского сотрудничества по вопросам согласования их бизнес-планов; в представлении Директору-исполнителю ЮНЕП докладов об общем прогрессе в работе; предоставлении информации о перекрестных вопросах и извлеченных уроках, стимулируя при этом синергизм и сотрудничество; а

также в представлении докладов о деятельности, осуществляемой в рамках ГП по ртути. Первое совещание Консультативной группы Глобального партнерства по ртути состоялось в Женеве с 31 марта по 2 апреля 2009 г. Одним из итогов этого совещания стали принятые Консультативной группой рекомендации, основанные на усилиях, указанных в существующих бизнес-планах областей Партнерства, с целью содействия будущей работе Партнерства.

К настоящему времени бизнес-планы подготовлены для следующих секторов (областей) партнерства:

1) Кустарная и мелкомасштабная добыча золота; ведущий партнер – Организация Объединенных Наций по промышленному развитию (ЮНИДО); цель – сокращение и ликвидация применения и эмиссии ртути при кустарной и мелкомасштабной добыче золота; основная задача – к 2017 г. сократить спрос на ртуть в кустарной и мелкомасштабной золотодобыче на 50%.

2) Производство хлора и каустической соды ртутным методом; ведущий партнер – США; цель – существенная минимизация и, по возможности, ликвидация глобальных выбросов и сбросов ртути в хлорной промышленности.

3) Исследование переноса по воздуху и экологической судьбы ртути; ведущий партнер – Италия; цель – улучшение глобального понимания источников выбросов, воздушной миграции и экологической «судьбы» ртути посредством: а) ускорения подготовки научной информации, призванной устранить неопределенности и восполнить пробелы в данных по глобальной миграции ртути и ее моделям; б) улучшения обмена информацией между учеными, между учеными и политиками; в) оказания технической помощи и проведение обучения, где это возможно, в поддержку подготовки критически необходимой информации.

4) Ртуть в продуктах (изделиях); ведущий партнер – США; цель – постепенное сокращение и ликвидация использования ртути в продуктах и ее выбросов в ходе промышленных процессов. На 2017 г. поставлен ряд количественных целей по различным категориям товаров (аккумуляторы, лампы, зубные амальгамы, приборы для измерения и управления, электротехнических и электронные устройства, косметика, фармацевтическая продукция, традиционные и ритуальные виды применения и др.).

5) Выбросы ртути при сжигании угля; ведущий партнер – Центр чистого угля Международного энергетического агентства (МЭА); цель – продолжение усилий по минимизации и ликвидации, там, где это возможно, выбросов ртути при сжигании угля.

6) Регулирование ртутных отходов; ведущий партнер – Японии; цель – минимизация и, там где это реально осуществимо, ликвидация непреднамеренных выбросов ртути в воздух, воду и на суше из ртутьсодержащих отходов; 12–13 марта 2009 г. состоялась первая личная встреча участников партнерства по отходам.

7) Поставки и хранение ртути; проект бизнес-плана подготовлен Сектором по химическим веществам Отдела технологии, промышленности и экономики ЮНЕП в сотрудничестве с заинтересованными лицами.

8) Производство цветных металлов; проект бизнес-плана Партнерства подготовлен (в сотрудничестве с ключевыми заинтересованными лицами) ЮНЕП; в этой области дея-

тельность еще не началась; ведущего партнера, необходимого для координации деятельности, пока не нашлось.

9) Хранение ртути, выводимой из хлорного производства; партнерство учреждено на сессии Консультативной Группы партнерства ЮНЕП по ртути (31 марта – 2 апреля 2009 г.); цель – определение судьбы ртути, списанной со службы в ртутном электролизе, и выбор складских мощностей (подземных или наземных) для ее хранения.

Усилия предприятий, входящих во Всемирный Совет по хлору (ВСХ), предпринимавшиеся в рамках ГП по ртути, были сосредоточены на таких мероприятиях, как вывод из эксплуатации или конверсия технически устаревших и экологически неблагоприятных ПХРК и техническое и организационное совершенствование действующих с целью доведения эмиссии ртути на них до минимально возможного уровня, а также оптимизации управления ртутьсодержащими отходами и хранения ртути, выводимой из производства. В ВСХ входят предприятия хлорной промышленности, объединенные в национальные и региональные ассоциации производителей хлора Европы, Северной Америки (США, Канада, позже – Мексика), Южной Америки (Бразилия, Аргентина и Уругвай), Индии и России. Общим итогом их деятельности является достижение в 2009 г. (по сравнению с уровнем 2004 г.) сокращения числа действующих ПХРК с 86 до 57, общей мощности с 8,4 до 5,5 млн. т хлора в год и суммарной эмиссии ртути (в воздух, водную среду и с продукцией) с 16,321 до 6,945 т/год (или с 2,01 до 1,22 г/т Cl_2). Количество ПХРК, не входящих в ВСХ, трудно определить точно из-за отсутствия доступной информации. Однако, согласно оценке, проведенной экспертами ВСХ, таких производств примерно 34 и действуют они в странах Африки, Латинской Америки (кроме входящих в ВСХ предприятий Бразилии, Аргентины и Уругвая), Ближнего и Среднего Востока. Каких либо данных об эмиссии ртути на этих производствах не имеется.

5.2. Деятельность российских предприятий в рамках ГП по ртути

Российская хлорная промышленность к началу реальных действий в рамках ГП по ртути пришла уже с определенными успехами и в целом с ясными представлениями о направлении дальнейших усилий. Так, на трех предприятиях Ассоциации «РусХлор» (ОАО «Каустик», г. Волгоград, ОАО «Каустик», г. Стерлитамак и ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»), общий производственный потенциал ПХРК которых составлял 402 тыс. т хлора в год, удельный расход ртути к тому времени уже был сокращен от 250–790 г/т хлора в 1985 г. до 110–310 г на тонну хлора в 1997 г. и до 34–252 г на тонну хлора в 2005 г. Все эти сокращения были достигнуты в значительной степени за счет использования научного задела прежних лет и благодаря усилиям коллективов предприятий без финансовой и технической помощи со стороны. Ниже изложены итоговые результаты работ, проводившихся на ПХРК России в рамках ГП по ртути в 2005–2010 гг.

Прежде всего, на ОАО «Саянскхимпласт», с производственным потенциалом 170 тыс. т хлора в год, где положение с потерями ртути оказалось особенно тяжелым, были проведены работы по конверсии производства на мембранный метод, успешно завершённые в конце 2006 г. [27]. Конверсионный проект был реализован при участии компаний

Японии, Германии, Швейцарии и России. Финансирование проекта осуществлялось Российской Стороной. Таким образом, начиная с 2007 г. на «Саянскхимпласте» полностью прекратилась прямая технологическая эмиссия ртути в воздух, воду и продукцию, ранее колебавшаяся в широких пределах и составлявшая в среднем 340 кг в год (в 2002 г. 318 кг), и эмиссия ртути в твердые отходы, ранее составлявшая в среднем 24 т в год (в 2002 г. 22,9 т).

Одной из важных целей ГП по ртути являлась разработка Единой формы отчетности предприятий о потреблении и эмиссии ртути на хлорных производствах компаний-членов ВСХ. Разработанная в ходе взаимных обсуждений и согласований Единая форма, в основу которой была положена форма, действовавшая на предприятиях, входящих в Ассоциацию «ЕвроХлор», позволила дать единообразную трактовку таких понятий, как закупка/продажа, потребление, эмиссия ртути в окружающую среду, вывод ртути в составе твердых отходов, «разница по балансу», или «неучтенные» (терминология ВСХ – Всемирного совета по хлору) и «механические» (как их трактовали на отечественных производствах раньше) потери. На основе Единой формы, начиная с 2007 г., был налажен ежегодный взаимный обмен отчетной информацией между Ассоциацией «РусХлор» и ВСХ. Этот обмен позволяет оценить фактическую ситуацию с потерями ртути на ПХРК России в сравнении с данными по другим индустриальным регионам мира, где действуют аналогичные производства, входящие в ВСХ. Он также способствует регулярному уточнению основных задач по сокращению потребления ртути на российских производствах и доведения его до передового мирового уровня.

Работа, осуществлявшаяся в рамках Партнерства на первом этапе, помимо международного обмена отчетной информацией, включала в себя также проведение аудитов и мониторингов на производствах, курсы повышения квалификации среднего технического персонала, завершавшиеся разработкой малых технических проектов, направленных на сокращение потерь ртути на конкретных участках производства, международные семинары и совещания, а также непосредственное ознакомление российских специалистов с опытом передовых зарубежных компаний, прежде всего, предприятий, входящих в Ассоциацию «ЕвроХлор» (об этом рассказано выше).

На первом этапе работ, проведенных на российских ПХРК в рамках ГП по ртути, были выполнены следующие небольшие проекты, включающие:

- перевод электролизеров на аноды усовершенствованных конструкций – аналогов «Runner» и «SLM» (ОАО «Каустик», г. Волгоград, ОАО «Каустик», г. Стерлитамак);
- использование в электролизерах анодов с покрытиями, обладающими повышенным сроком службы (все производства);
- оснащение электролизеров системами автоматического регулирования анодов (ОАО «Каустик», г. Стерлитамак) и блоками защиты от коротких замыканий (ОАО «Каустик», г. Волгоград);
- реконструкцию полов, лотков и приемков в залах электролиза (в полном объеме на ОАО «Каустик», г. Волгоград, частично на остальных производствах);
- регенерацию ртути из отходов реконструкции полов с возвращением ее в производство, что привело к отказу от закупок ртути (ОАО «Каустик», г. Волгоград);

-капсулирование строительных конструкций зала электролиза для предотвращения эмиссии в воздух ртути, накопившейся в них за время эксплуатации производства (ОАО «Каустик», г. Волгоград);

-возврат водородного конденсата в разлагатели амальгамы (ОАО «Каустик», г. Волгоград);

- переход на использование подкисленного питающего рассола (ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»);

- организацию сбора ливневых стоков с возвращением их в систему очистки ртути-содержащих сточных вод (ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»).

Указанные мероприятия позволили приблизить показатели удельной эмиссии ртути на российских ПХРК к европейским и североамериканским уровням (табл. 15). В то же время, это свидетельствует о том, что резервы сокращения эмиссии ртути, реализуемого за счет относительно простых, технически несложных и недорогих мероприятий, на российских предприятиях в значительной степени исчерпаны. Поэтому, начиная с 2008 г., главное внимание переключилось на определение и реализацию важнейших мероприятий, индивидуальных для каждого производства, достаточно дорогостоящих, но направленных на дальнейшее коренное сокращение эмиссии ртути с доведением ее показателей до передового мирового уровня. Другой важнейшей задачей было признание необходимости технического обеспечения закрепления достигнутых успехов по сокращению эмиссии ртути. Постановка этих задач потребовала особого внимания к уточнению круга соответствующих проектов и их конкретного содержания.

Таблица 15. Удельная эмиссия ртути на ПХРК России и зарубежных стран, г/т Cl_2 (данные отчетов за 2008 г.)

Эмиссия ртути	Предприятия – члены Ассоциации «РусХлор»			Предприятия ассоциаций – членов ВСХ			
	«Каустик», Волгоград	«Завод полимеров КЧХК»	«Каустик», Стерлитамак	Европа	США	Индия	Бразилия, Аргентина и Уругвай
в продукцию	0,08	0,06	0,14	0,06	0,02	0,12	0,11
в воду	0,09	0,06	0,0005	0,07	0,02	0,00	0,03
в воздух	0,97	0,68	3,62	0,78	1,55	0,74	3,03
Итого	1,14	0,80	3,77	0,91	1,59	0,86	3,17
с твердыми отходами *	5,33	139,6	0,15	35,07	2,66	3,64	10,89
неучтенные потери	4,03	1,19	51,8	2,9	2,2	23,79	8,12

* Включая шламы рассолоочистки.

Данные табл. 15 свидетельствуют о том, что на российских производствах еще относительно высокими были величины эмиссии ртути в воздух и с твердыми отходами. Неясной представлялась также ситуация с эмиссией ртути в продукцию. Так, на ПХРК, расположенных в Волгограде и Стерлитамаке, она в несколько раз превышала западноевропейский (и, как следует из отчетов по регионам мира, среднемировой уровень), а на ПХРК в г. Кирово-Чепецке – практически соответствовала ему, хотя еще в отчете за 2006 г. представлялась втрое более высокой.

Поскольку методы очистки продукции от ртути, используемые на отечественных ПХРК, мало отличаются от используемых за рубежом, было высказано предположение,

что вероятной причиной различий остаточного содержания ртути могли быть аналитические ошибки. Дело в том, что длительное время содержание ртути в товарной каустической соде на ПХРК в Кирово-Чепецке и Волгограде определялось устаревшим колориметрическим методом [3], который, тем не менее, давал результаты, вполне отвечающие требованиям ГОСТ 110078-71 [6] и не вызывающие нареканий со стороны потребителей и контролирующих органов. Методические исследования, выполненные в 2007 г. на ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината», показали, что колориметрический метод [3] определения ртути в товарной каустической соде дает существенно завышенные содержания по сравнению с общепризнанным ныне атомно-абсорбционным методом [12]. Было рекомендовано с 2008 г. определение ртути в продукции ПХРК производить последним методом. На ПХРК в г. Стерлитамаке, созданного по проекту компании «Gruppo De Nora» (Италия), все определения содержания ртути проводятся только атомно-абсорбционным методом, а относительно высокое содержание ее в продукции было, по-видимому, связано с некоторым несовершенством аппаратуры стадии очистки каустика, на что указывалось ранее [47] и постепенно устранялось в течение последних лет. Таким образом, очевидно, можно обоснованно предположить, что фактическая эмиссия ртути в составе продукции на двух российских ПХРК была в среднем значительно ниже той, которая указывалась ранее в официальных отчетах, а величина эмиссии на ПХРК в г. Стерлитамаке, по-видимому, соответствует ей.

Эмиссия ртути в воду с очищенными стоками на российских ПХРК в целом была вполне сопоставима с эмиссией на западноевропейских предприятиях. На производствах в Кирово-Чепецке и Стерлитамаке, где финишную очистку стоков осуществляют ионообменным методом, эмиссия ртути практически соответствует уровню передовых мировых производств, причем несколько более высокий уровень ее в Кирово-Чепецке связан с увеличением объема стоков, что явилось следствием ввода в действие системы сбора и направления на очистку от ртути ливневых стоков и дренажных вод, образующихся в зоне, непосредственно примыкающей к цеху электролиза (позже их стали направлять на растворение соли). Эмиссия ртути в воду на ПХРК в Волгограде достаточно высока, что связано с использованием сульфидного метода очистки сточных вод. Однако в данном случае повышенная эмиссия ртути в воду не представляет серьезной экологической опасности, поскольку сброс очищенных стоков осуществляется не в открытый водный бассейн, а в закрытую и контролируемую систему прудов-накопителей и прудов-испарителей, а ртуть в стоках находится в основном в форме сульфида. Тем не менее такие факторы, как значительная величина потерь ртути в результате этой эмиссии, ограниченная емкость гидротехнических аккумуляторов очищенных стоков и накопление в них соединенной ртути, проблема обращения с которыми ложится на будущие поколения, делают необходимым практическое решение вопроса о минимизации этой эмиссии. Таким образом, дальнейшее сокращение эмиссии ртути в воду на российских производствах должно быть обеспечено прежде всего за счет реконструкции узла очистки сточных вод на Волгоградском «Каустике» с отказом от их сульфидной очистки и переходом на ионообменный метод. Кроме того, учитывая зарубежный опыт использования в установках ионообменной очистки многократно регенерируемых смол, важным представляется перевод действующих и

вновь создаваемых отечественных установок на использование смол, обладающих этим свойством.

Величина эмиссии ртути в атмосферный воздух, рассматриваемая в мире как наиболее значимая из всех составляющих на ПХРК, на российских заводах существенно выше, чем на европейских и некоторых мировых предприятиях. В существенной мере это объясняется физической изношенностью части основного оборудования и недостаточно строгим соблюдением правил его эксплуатации в нашей стране. Тем не менее следует отметить ее заметное сокращение по сравнению, например, с 2002 г. и, особенно, с 1997 г. [47]. Наибольший прогресс в этом направлении отмечен на ПХРК в Волгограде и Кирово-Чепецке.

Дальнейшие усилия российских ПХРК по сокращению эмиссии ртути в атмосферный воздух должны быть направлены на:

- завершение реконструкции полов и проведение капсулирования стен и других строительных конструкций залов электролиза на производствах в Кирово-Чепецке и Стерлитамаке (по образцу аналогичных работ, выполненных в Волгограде);
- безусловный переход на повсеместное использование временных крышек, устанавливаемых на электролизерах, разлагателях и другом оборудовании, содержащем ртуть, в периоды их остановок;
- повсеместное совершенствование системы и практики предотвращения проливов ртути, мониторинга содержания ртути в воздухе различных зон производственных помещений с целью своевременного устранения возникающих утечек;
- совершенствование режима и техники оперативного сбора проливаемой ртути;
- реконструкцию парка электролизеров.

Последнее мероприятие, предусматривающее не только простое физическое обновление (реновацию) конструкций по мере их износа, но и модернизацию электролизеров с учетом передовых мировых достижений, следует рассматривать не только как способ решения экологической проблемы – сокращения эмиссии ртути в воздушную среду, или как способ сокращения потребления ртути, но и как путь к сокращению расхода электроэнергии, которое в последние годы приобретает все большее значение не только как экономический, но и как экологический фактор. Но, вместе с тем, реконструкция электролизеров в полном объеме является наиболее дорогостоящим из указанных мероприятий, и без серьезных инвестиций со стороны, силами одних предприятий будет либо неоправданно длительным, либо неполным, т. е. не решающим в полном объеме стоящие перед ними задачи.

Важными (прежде всего, с точки зрения объективности оценки эмиссии ртути в воздух) следует считать также совершенствование и унификацию методики отбора проб воздуха рабочих помещений. Особое внимание следует обратить на расположение точек отбора проб на таких расстояниях от вероятных локальных источников «фоновой» эмиссии ртути (строительных конструкций и т. д.), которые исключали бы результаты измерений, превышающие среднюю величину содержания ртути в воздухе.

Удельные потери ртути в составе твердых отходов на российских ПХРК в среднем значительно выше, нежели на европейских и североамериканских предприятиях. Однако

это определяется только высокими потерями на ООО «Завод полимеров КЧХК», причиной которых являются устаревшие технология и оборудование узла подготовки рассола из неочищенной твердой соли, требующая полного химического обесхлорирования анолита путем обработки его гидросульфидом натрия, которая сопровождается попутным осаждением содержащейся в анолите ртути в форме сульфида и потерей ее в составе отходов рассолоочистки. Низкая концентрация ртути в этих отходах делает ее утилизацию технически и экономически нерациональной. Потери в составе твердых отходов на ПХРК в Волгограде, сравнительно невысоки, однако их следует считать недопустимо высокими для производства, использующего выпаренную соль. Их величина определяется, прежде всего, использованием сульфидного метода очистки от ртути сточных вод и избытка анолита, а также неприспособленностью существующей на производстве установки термической регенерации ртути для переработки отходов, содержащих ее сульфидные соединения. Наиболее низкие потери ртути в составе твердых отходов наблюдаются на ПХРК в г. Стерлитамаке. Это связано с отсутствием сульфидного осаждения ртути на всех стадиях производства, а также с рациональной схемой термической регенерации ртути из отходов, осуществляемой путем смещения бедных и богатых по ртути шламов с доведением содержания ее в смесях до концентраций, оптимальных для проведения регенерации.

Средняя величина остатка по балансу («неучтенные» потери ртути) на российских ПХРК в среднем составляет примерно 19 г/т Cl_2 . Она особенно велика на ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак), что, судя по всему, обусловлено характерным для аппаратного оформления этого производства длительным депонированием ртути и ее соединений в части емкостей и коммуникаций, а также недостаточной герметичностью полов зала электролиза.

Основные действия российских ПХРК, направленные на сокращение потребления ртути для технологических целей и ее эмиссии в окружающую среду, должны включать, помимо постоянных усилий по повышению «ртутной дисциплины», следующие мероприятия.

1. Повсеместный переход на ионообменный метод очистки (вместо сульфидного) ртутьсодержащих стоков; расширение существующих установок ионообменной очистки с желательным переходом на использование многократно регенерируемой смолы.

2. Расширение и совершенствование контроля содержания ртути в воздухе рабочих помещений с целью своевременного обнаружения и оперативного устранения локальных источников ее эмиссии.

3. Модернизация электролизеров (включая аноды) с целью максимального увеличения длительности межремонтного пробега, сокращения частоты чисток (особенно связанных со вскрытием электролизеров), увеличения коррозионной стойкости элементов конструкций электролизеров, сокращения расхода электроэнергии за счет снижения среднего напряжения на электролизерах с помощью внедрения и совершенствования автоматических систем его регулирования.

4. Реконструкция узла подготовки рассола на ПХРК в Кирово-Чепецке, которая должна обеспечить возможность работы без сульфидного обесхлорирования рассольно-анолитного цикла.

5. Введение обязательной обработки гидросульфидом натрия всех шламов перед сбросом их в шламонакопители или перед фильтрацией, проводимой с целью загущения отходов перед отправкой их на захоронение. Эта мера должна существенно снизить токсичность отходов за счет стабилизации содержащейся в них ртути в форме нерастворимых сульфидов. При этом, разумеется, следует обеспечить возможно более полную регенерацию ртути из тех шламов, содержание металла в которых делает эту регенерацию необходимой и возможной.

6. Завершение на всех производствах реконструкции полов и капсулирования стен и других строительных конструкций.

7. Обеспечение возможности регенерации ртути из как можно большего количества твердых и полужидких отходов, включая бетонные выломы реконструкции полов и других строительных конструкций, на действующих и (при необходимости) вновь создающихся установках термической регенерации.

В последующие годы основные усилия российских ПХРК и были направлены на выполнение указанных мероприятий.

5.3. Основные мероприятия по снижению эмиссии ртути на российских предприятиях

ОАО «Каустик», г. Волгоград. В октябре 2008 г. на предприятии начала функционировать установка очистки стоков на закупленной в счет гранта, выделенного в рамках ГП по ртути, ионообменной смоле «Amberlite GT-73», способной на многократную регенерацию. В настоящее время на установке (без использования предварительного сульфидного осаждения) освоена очистка избытка анолита, сбрасываемого в стоки, от исходной концентрации ртути, равной 10–30 мг/л, до конечной концентрации в $1\text{--}3 \times 10^{-4}$ мг/л. Проектирование узла очистки всего объема ртутьсодержащих сточных вод было завершено в 2009 г., а его частичное внедрение – уже в 2009 г. привело к сокращению эмиссии ртути в твердые отходы на 150 кг в год. Выполнение этих мероприятий в полном объеме позволит отказаться от сульфидной очистки стоков, которая является причиной повышенной эмиссии ртути с твердыми отходами, и таким образом, сократить потери ртути в составе отходов дополнительно примерно на 400 кг/год.

В октябре 2008 г. были включены в работу первые 2 электролизера Р-101, модернизированные с использованием технических предложений компании «Gruppo De Nora» (Италия), по праву являющейся мировым лидером в области техники ртутного электролиза и металлооксидных анодов для хлорной отрасли в целом.

Практические решения включали:

- замену стальных гуммированных переточных карманов и бортов электролизеров на литые детали, изготовленные из материала TELENE[®], обладающего высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью;
- конструктивное выполнение переточных карманов, сводящее к минимуму эмиссию ртути из них;

- замену стальных гуммированных крышек электролизеров с вводом анодов через уплотняющие сальники на гибкий ковер, изготовленный из сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена, обладающего высокой коррозионной стойкостью, герметичностью ввода анодов и легкостью их перемещения в ходе регулирования межэлектродного расстояния;

- установку анодов «SLM» оригинальной конструкции рабочей части и с электрокаталитическим покрытием (его гарантийный срок службы составляет 4 года);

- установку автоматической системы регулирования напряжения и защиты от коротких замыканий, состоящей из кинематической и управляющей составляющих;

- установку очищающего устройства (скребка), позволяющего производить периодические механические чистки днища от выпадающего на нем шлама без вскрытия электролизера.

- установку новых стальных днищ толщиной 20 мм.

Горизонтальные разлагатели амальгамы с конусными роторными насосами в модернизированных электролизерах оставались неизменными, что было сознательно связано с необходимостью опытной проверки совместимости использования горизонтального разлагателя с предложенными решениями, отработанными применительно к разлагателям вертикального типа. Однако, принимая во внимание сложность и дороговизну массового переоснащения всех электролизеров цеха на вертикальные разлагатели и центробежные насосы, важной представлялась оценка показателей, достигаемых с использованием существующих горизонтальных разлагателей. Более чем годовой опыт эксплуатации модернизированных электролизеров показал высокую герметичность конструкции (концентрация хлора $\approx 99\%$) и устойчиво достигнутое среднее напряжение в 3,75–3,8 В при силе тока 110 кА (против 4,2–4,3 В при той же силе тока на электролизерах Р-101 существующей конструкции). Такой показатель позволяет ожидать, что при полномасштабном использовании модернизированных таким образом электролизеров экономия электроэнергии может составить около 400 кВт·ч на 1 т хлора или около 48 млн кВт·ч в год в целом для всего производства. Кроме того, увеличение степени герметичности конструкций двух модернизированных электролизеров и возможность проведения их чисток без вскрытий должны, безусловно, привести к сокращению как эмиссии ртути в воздух, так и неучтенных потерь ее. Опыт эксплуатации модернизированных электролизеров с сохранением горизонтальных разлагателей показал, что этот вариант модернизации не способен в полном объеме обеспечить все ожидаемые от нее преимущества. Недостаточная полнота разложения амальгамы и неравномерность подачи ртути конусным роторным насосом снижали стабильность протекания амальгамного катода, что не позволяло достигнуть ожидаемого устойчивого сокращения напряжения до 3,55–3,6 В, увеличить интервалы между профилактическими чистками днища до величин, отвечающих существующей плотности тока, и обеспечить гарантию получения 50%-го раствора каустической соды. Экономия электроэнергии в случае модернизации электролизеров Р-101 с переходом их на вертикальные разлагатели составила бы 570 кВт·ч на 1 т хлора или примерно 68 млн кВт·ч в год для всего производства. В дальнейшем планируется продолжение промышленных испытаний с уточнением путей совершенствования разлагателей амальгамы и более точной оценкой

ожидаемого эффекта. Одновременно (при участии компании «Gruppo De Nora») решаются вопросы об увеличении количества и сроков освоения реконструированных электролизеров. (Следует отметить, что задачи ускоренного проведения модернизации электролизеров актуальны и для других отечественных ПХРК, хотя вопрос о замене разлагателей и ртутных насосов перед ними не стоит.)

Актуальность сокращения сроков модернизации электролизеров на ПХРК в г. Волгограде обусловлена также необходимостью еще большего сокращения эмиссии ртути в воздух, уровни которой все еще выше, нежели на многих зарубежных предприятиях, что связано, главным образом, именно с устаревшей конструкцией электролизеров. Содержания паров ртути в воздухе зала электролиза ПХРК в г. Волгограде колеблются в пределах $0,2\text{--}0,3\text{ мг/м}^3$, что существенно превышает действующую в России гигиеническую норму ($0,01\text{ мг/м}^3$). С целью совершенствования контроля содержания ртути в рабочих помещениях и оперативного обнаружения и устранения локальных источников ее эмиссии в воздух осуществлены (в счет гранта, выделенного в рамках ГП по ртути) поставка и ввод в эксплуатацию автоматизированной системы мониторинга MMS-16 (компании «Mercury Instruments» (Германия), позволяющей проводить непрерывные измерения содержаний паров ртути одновременно в 16 точках рабочей зоны, что способствует оперативному устранению локальных очагов повышенной эмиссии металла в цехе.

В целом реализация на ПХРК ОАО «Каустик (г. Волгоград) мероприятий по сокращению эмиссии ртути, проводимых в рамках ГП по ртути, удельное потребление ртути было сокращено с 30 г/т хлора в 2004 г. до 10 г/т хлора в 2009 г., а общая эмиссия – с 2,9 до 1,26 г/т хлора соответственно. Регенерация вторичной ртути из бетонных выломов реконструкции пола на собственной термоустановке позволяет предприятию уже в течение 5 лет не производит закупок ртути со стороны.

Анализ экономической эффективности внедрения комплекса мероприятий по модернизации оборудования ртутного метода на данном производстве выполнен в работе [32]. согласно расчетам автора которой, чистая прибыль от внедрения ожидается в размере примерно 20 млн. долл. США при сроке окупаемости затрат в 4,3 года.

ОАО «Каустик», г. Стерлитамак. Выполнение соответствующего комплекса мероприятий позволило предприятию сократить эмиссию ртути в воздух, воду, продукцию и в составе твердых отходов. Так, в результате полного отказа от сульфидной обработки на всех стадиях технологического процесса (включая очистку сточных вод) достигнута минимальная эмиссия ртути в р. Белая с 0,13 кг/год в 2004 г. до 0,069 кг/год в 2009 г. В результате оптимальной организации термической переработки ртутьсодержащих отходов с регенерацией и возвращением в производство вторичной ртути эмиссия последней в составе отходов, подлежащих захоронению, сократилась с 400 кг в 2004 г. до 15 кг в 2009 г.

До 2008 г. на данном ПХРК эмиссия ртути в воздух с вентиляционными выбросами зала электролиза оставалась высокой. Это было обусловлено наличием частых и длительных остановок индивидуальных электролизеров по организационным, а не технологическим причинам. При этом не соблюдались условия обязательного использования временных крышек на остановленных электролизерах и разлагателях амальгамы, препятствующего, как известно, эмиссии ртути в воздух при ремонте и длительных остановках элек-

тролизеров. Устранение этих недостатков позволило уже в 2009 г. сократить эмиссию ртути в воздух до 0,49 г/т Cl_2 (65 кг в целом) по сравнению с 3,16 г/т Cl_2 (420 кг) в 2007 г. Эколого-гигиенический эффект сокращения эмиссии выражается также в том, что концентрация ртути в воздухе рабочей зоны уменьшилась до 0,0066 мг/м³ (норма 0,01 мг/м³), средняя концентрация ртути в воздухе г. Стерлитамака составила 5×10^{-4} мг/м³ (норма 3×10^{-4} мг/м³), а концентрация ртути в очищенных сточных водах до смешения их со стоками, не содержащими ртуть, составила 5×10^{-4} мг/л, что равно норме. Содержание ртути в твердых отходах, вывозимых на захоронение, составляла 0,01%.

В общем случае реализация всех мероприятий, выполненных в рамках ГП по ртути, позволила сократить суммарную удельную эмиссию ртути с 3,94 г/т Cl_2 в 2004 г. до 0,71 г/т Cl_2 в 2009 г.

ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината». Основными проблемами ПХРК на этом предприятии к началу работы в рамках ГП по ртути были высокие потери металла в составе твердых отходов и его неконтролируемая эмиссия с ливневыми стоками и дренажными водами. Первая проблема обусловлена особенностями технологии и оборудования, устаревшего, действующего с 1955 г. узла подготовки рассола из неочищенной твердой соли, а вторая проблема связана с высоким уровнем грунтовых вод в районе расположения корпуса электролиза. Проблемы снижения эмиссии ртути в воздух и продукты были менее острыми, но, тем не менее, и они требовали своего решения.

Для сокращения эмиссии ртути в воздух были выполнены следующие мероприятия: переход на использование питающего рассола, подкисленного до pH 3–4 (это способствовало увеличению длительности работы электролизеров) [43, 45], установка временных крышек на электролизерах, отключаемых для ремонтов, повышение культуры сбора проливаемой ртути, демонтаж части выведенных из производства и консервация других, пока не используемых электролизеров и др. Это позволило сократить общий выброс ртути в воздух с 248 кг в 2004 г. до 140 кг в 2009 г. К сожалению, величина удельной эмиссии ртути в воздух и концентрация ее в воздухе рабочей зоны остаются все еще относительно высокими, что в существенной мере обусловлено, как и на ПХРК в г. Волгограде, устарелостью конструкции электролизеров.

С целью сокращения эмиссии ртути в воду на Кирово-Чепецком ПХРК был создан узел сбора ливневых стоков и дренажных вод в зоне, прилегающей к цеху, с дальнейшим направлением их в анолитный цикл производства. Кроме того, был осуществлен перевод на замкнутый цикл воды, используемой для промывки оборудования, контактирующего с ртутью. Реконструкция узла очистки стоков рассчитана на обеспечение установленной для данного производства величины предельно допустимого сброса ртути в р. Вятку (4–5 г в год).

Для снижения эмиссии ртути с твердыми отходами (при существующей схеме подготовки рассола) на 30% была сокращена объемная скорость циркуляции в рассольно-анолитном цикле, что привело к уменьшению количества ртути, выводимой из цикла в результате сульфидной обработки. Это позволило сократить выход ртути в твердые отходы на 842 кг/год, но не решило коренным образом проблему, поскольку дальнейшее сокращение циркуляции оказалось невозможным, т. к. негативно отражалось на показателях

работы электролизеров. Определенное сокращение выхода ртути в твердые отходы было достигнуто за счет перевода части производства на получение гидроксида калия путем электролиза рассола, получаемого из выпаренного хлорида калия. Циркуляция этого рассола до этого осуществлялась в автономном цикле с использованием оборудования, не требующего полного освобождения анолита от активного хлора путем сульфидной обработки. Достижимое в результате этого сокращение эмиссии ртути в твердые отходы было непостоянным во времени по причине изменяющейся текущей потребности предприятия в гидроксида калия и, соответственно, изменениями объемов его выпуска. С целью существенного сокращения эмиссии ртути в твердые отходы было принято решение о коренной реконструкции отделения подготовки рассола с установкой коррозионностойкого оборудования, использование которого исключает необходимость полной очистки анолита от активного хлора.

Ожидаемая экономия ртути в результате реконструкции ПХРК составляет 10 т/год. В июле 2008 г. завершена разработка проекта и начаты работы по реконструкции, окончание которых намечалось на 1 полугодие 2009 г. Реконструкция предусматривает замену заглубленных в землю горизонтальных отсеков-растворителей на вертикальные сатураторы в коррозионностойком исполнении. Отстойник Дорра и фильтры тонкой фильтрации рассола планируется оснастить защитным покрытием высокой стойкости с гарантийным сроком эксплуатации 3 года. К сожалению, завершению этой работы, выполненной в начале 2009 г. примерно на 70%, помешали финансовые трудности, явившиеся следствием так называемого Глобального кризиса. Всего в результате реализации мероприятий по сокращению эмиссии ртути, проведенных в рамках ГП по ртути, удельное потребление ртути на ПХРК ООО «Завод полимеров КЧХК» было сокращено с 189 г/т хлора в 2004 г. до 123 г/т хлора в 2009 г., а ее удельная эмиссия с 1,9 г/т хлора в 2004 г. до 1,016 г/т хлора в 2009 г.

Абсолютные величины потребления и эмиссии ртути на каждом из действовавших в период с 1997 г. по 2009 г. российских ПХРК, представлены в табл.16–20, а динамика их изменения в течение этого периода – в табл. 21.

Таблица 16. Баланс ртути на хлорных производствах РФ в 1997 г., т

Предприятие	Потребление	Эмиссия				Твердые отходы	Неучтенные потери
		в продукты	в воду	в воздух	итого		
ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»	12,56	<0,03	0,0001	0,11	0,14	12,4	0,02
ОАО «Каустик», Волгоград	27,86	≤0,09	0,001 *	0,65	0,74	2,9	24,21
ОАО «Каустик», Стерлитамак (производство «De Nora»)	≥9,13	0,24	0,0008	0,89	1,13	?	8,0
ОАО «Саянскхимпласт», Саянск	24,40	0,03	?	0,65	<0,68	10,4	13,4
Всего	≥73,95**	<0,39	<0,002	2,30	~2,7	>25,7	45,63

* В закрытые водные системы (пруды-испарители).

** Вместе с потреблением на ОАО «Усолехимпром», эксплуатация ПХРК на котором была прекращена в 1998 г., общее потребление ртути на российских ПХРК оценивалась примерно в 150 т/год.

Таблица 17. Баланс ртути на хлорных производствах РФ в 2002 г., т

Предприятие	Потреб- ление	Эмиссия				Твер- дые отходы	Неуч- тенные потери
		в про- дукты	в воду	в воз- дух	итого		
ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»	15,14	<0,03	0,0001	0,15	<0,18	14,94	0,015
ОАО «Каустик», Волгоград	6,37	≤0,08	0,0008*	0,39	<0,47	1,4	4,5
ОАО «Каустик», Стерлитамак (про- изводство «De Nora»)	46,7	0,02	0,0001	0,44	0,46	0,007	4,2
ОАО «Саянскхимпласт», Саянск	70,8	0,08	?	0,24	0,32	22,9	47,6
Всего	97,0	<0,21	<0,001	1,22	~1,43	39,3	56,3

* В закрытые водные системы (пруды-испарители).

Таблица 18. Баланс ртути на хлорных производствах РФ в 2005 году, т

Предприятие	По- требле- ние	Эмиссия				Твер- дые отходы	Неучтен- ные по- тери
		в про- дукты	в воду	в воз- дух	итого		
ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»	18,79	<0,032	0,0087*	0,082	0,12	18,62	0,05
ОАО «Каустик», Волгоград	4,06	≤0,074	0,007**	0,10	≤0,181	1,15	2,55
ОАО «Каустик», Стерлитамак (про- изводство «De Nora»)	3,80	0,038	0,0001	0,31	0,349	0,31	3,04
ОАО «Саянскхимпласт», Саянск***	?	?	?	0,24	~0,34	~24	?
Всего	>26,65	<0,144	>0,0158	0,732	~0,99	~22,08	>5,64

* Включая потери с грунтовыми водами.

** В т.ч. 0,0069 т в закрытые водные системы (пруды-испарители).

*** К 2005 г. начаты работы по конверсии ПХРК на мембранный метод.

Таблица 19. Баланс ртути на хлорных производствах РФ в 2007 г., т

Предприятие	Потреб- ление	Эмиссия				Твердые отходы	Неучтен- ные потери
		в продукты	в воду	в воздух	итого		
ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»	16,708	0,009	0,010	0,107	0,126	16,985	-0,409
ОАО «Каустик», Волгоград	2,244	<0,04	0,016	0,121	0,171	0,948	1,125
ОАО «Каустик», Стерлитамак	7,409	0,044	0,007	0,480	0,531	0,019	6,859
Всего	26,361	<0,093	0,033	0,708	0,834	17,952	7,575

Таблица 20. Баланс ртути на хлорных производствах РФ в 2009 г., т

Предприятие	По- требле- ние	Эмиссия				Твер- дые отходы	Неуч- тенные потери
		в продук- ты	в воду	в воз- дух	итого		
ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината»	18,474	0,008	0,0037	0,140	0,152	18,191	0,131
ОАО «Каустик», Волгоград	0,602	<0,026	0,0098	0,115	0,1502	0,452	0
ОАО «Каустик», Стерлитамак	5,964	0,029	~0	0,065	0,0094	0,015	5,855
Всего	25,040	<0,063	0,0135	0,320	0,397	18,658	6,138

Таблица 21. Суммарная величина потребления и эмиссии ртути на российских ПХРК в период с 1997 по 2009 г., т/год

Ртуть	Годы				
	1997	2002	2005	2007	2009
Потребление	~150*	97**	<26,65**	26,361	25,04
Эмиссия в продукты	<0,39	<0,21**	<0,144	<0,093	<0,063
Эмиссия в воду	<0,002	<0,001**	<0,0158	0,033	0,0135
Эмиссия в воздух	~3,0*	1,22**	0,732**	0,708	0,320
Всего эмиссия	~3,39*	~1,43**	0,99**	0,834	0,397
Ртуть в твердых отходах	~36*	39,3**	44,8**	17,952	18,658

* Включая ОАО «Саянскхимпласт», и «Усольехимпром».

** Включая ОАО «Саянскхимпласт».

5.4. Итоги работ по сокращению потребления и эмиссии ртути, выполненных в рамках ГП по ртути

В табл. 22 и 23 представлены итоговые результаты сокращения эмиссии ртути на российских ПХРК (с учетом конверсии производства на ОАО «Саянскхимпласт») за период работы в рамках ГП по ртути, начиная с 2005 г. (за базу был взят 2004 г.).

Таблица 22. Эмиссия ртути на российских ПХРК в 2004 и 2009 гг., кг/год

Эмиссия	2004	2009
в воздух	850	320
в воду	79	14
в продукты	170	62
в твердые отходы	41300	18657
Всего,	42399	19053
% к 2004 г.	100	45

Таблица 23. Сокращение эмиссии ртути на российских ПХРК, рассчитанное нарастающим итогом, кг *

Эмиссия	2004	2009
в воздух	0	1706
в воду	0	354
в продукты	0	73
в твердые отходы	0	72123
Всего,	0	74256

*Расчет «нарастающим итогом» подразумевает оценку величины сокращения эмиссии относительно уровня 2004 г., предшествовавшего началу работы в рамках ГП по ртути, суммарно за весь оцениваемый период (в данном случае до 2009 г. включительно):

$$\Delta M = \sum_{0 \rightarrow n} (M_0 - M_n)$$

где: ΔM – сокращение эмиссии ртути за 2005-2009 гг.; M_0 – эмиссия ртути в исходном году; M_n – эмиссия ртути в годы, следующие за исходным.

Удельная эмиссия ртути в 2004 и 2009 г. на хлорных производствах России в сравнении с аналогичными данными по Европе и США представлена в табл. 24. Напомним, что величина удельной эмиссии является характеристикой, определяющей технический уровень производства.

Таблица 24. Удельная эмиссия ртути на ПХРК в разных странах, г/т Cl_2

Эмиссия	Год	Россия	Европа	США
в воздух	2004	1,60	0,90	3,21
	2009	0,796	0,69	1,07
в воду	2004	0,15	0,10	0,03
	2009	0,033	0,19	0,03
в продукты	2004	0,32	0,09	0,09
	2009	0,155	0,06	0,02
Всего	2004	2,07	1,09	3,34
	2009	0,984	0,93	1,12
с твердыми отходами *	2004	77,6	9,95	1,91
	2009	46,41	10,25	7,68

* Статья «эмиссия с твердыми отходами», согласно положениям «Единой формы отчетности», подразумевает количество ртути, направленное в отчетный период на постоянное захоронение, но не включает ртуть в составе отходов, находящихся на площадках временного хранения, и временно депонируемую ртуть, например, в солерастворителях. Поэтому величина этой эмиссии может значительно колебаться от года к году и объективная оценка ее возможна лишь исходя из мониторинга за длительный период времени. Вследствие этого данные потери ртути выделены из других статей ее эмиссии.

Представленные данные свидетельствуют о том, что по техническому уровню, определяющему величину суммарной эмиссии в воздух, воду и продукцию, российские производства в 2009 г. практически сравнялись с европейскими и американскими, но по уровню, определяющему вывод ртути с твердыми отходами, пока существенно отстают.

В общем случае за период с 2004 по 2009 г. средняя величина удельной эмиссии ртути в воду, воздух и продукцию на трех действующих в настоящее время отечественных ПХРК сократилась в 2,1 раза, потери ртути с твердыми отходами сократились в 1,67 раза, но пока еще остаются высокими. Общее сокращение эмиссии ртути в окружающую среду на хлорных заводах России за период с 2004 по 2009 г. составило, нарастающим итогом, более 74 т. Общее годовое потребление ртути на трех действующих хлорных производствах России сократилось по сравнению с 2004 г. в 1,2 раза, а если учесть завершенную в 2006 г. конверсию производства на «Саянскхимпласт», то примерно в 4 раза. Добавим, что по сравнению с уровнем 1997 г. (год начала регулярных мониторингов) величина эмиссии ртути в воду, воздух и продукцию на этих производствах в 2009 г. сократилась примерно в 8 раз, а эмиссия в составе твердых отходов примерно в 2 раза.

Таким образом, налицо несомненное научно-прикладное, инженерно-техническое и организационное достижение, которое сопровождается заметными экологическими и экономическими эффектами. Оно произошло прежде всего благодаря целенаправленным усилиям производственных коллективов, широкому, в том числе и международному, обмену опытом и информацией.

6. Проблемы модернизации и конверсии:

стратегия сочетания экономических и экологических подходов

Доля хлора и каустической соды, производимых по ртутному методу в России, в настоящее время составляет 26% от общего объема производства этих продуктов. При этом следует учесть, что производимая по этому методу каустическая сода обладает наиболее высоким качеством и потому особенно востребована как в форме раствора, так и в твердом виде. Именно поэтому решение задач, связанных с повышением технической, экономической и экологической эффективности действующих в настоящее время ПХРК, а также с их дальнейшей судьбой, следует считать важными и актуальными.

Из материалов, рассмотренных в разделе 5, следует, что на фоне несомненных успехов, главными, до сих пор еще не решенными задачами отечественных ПХРК остаются, во-первых, существенное сокращение эмиссии ртути с твердыми отходами, во-вторых, дальнейшее снижение ее эмиссии в воздух, воду, продукцию и обеспечение надежного закрепления полученных результатов в дальнейшем.

Решение первой задачи связано с давно назревшей необходимостью завершения начатой еще в 2008 г. и прерванной в связи с глобальным финансовым кризисом реконструкции отделения рассолоподготовки на ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината» (КЧХК), а также с завершением полного перехода на ионообменный метод

очистки сточных вод на Волгоградском «Каустике». Это позволит ПХРК России выйти на передовые современные показатели эмиссии ртути в составе твердых отходов.

Решение второй задачи связано с насущной необходимостью ускорения модернизации электролизного парка ПХРК. Эта модернизация должна привести не только к надежному сокращению эмиссии ртути, но и к снижению энергозатрат, а также к повышению уровня безопасности эксплуатации электролизеров. Действительно, на всех российских ПХРК в последнее время отмечены признаки усиления физического износа действующих электролизеров, не говоря уже о реальном отставании от лучших образцов передовых технических решений, применяемых в массовом масштабе за рубежом.

Технические предложения по реализации подавляющего большинства указанных выше задач имеются, а на ПХРК в г. Волгограде модернизация уже началась. Основной проблемой ее является изыскание необходимых средств для реализации в приемлемые сроки. Естественно, что содержание модернизационных задач и конкретный объем необходимых работ на разных предприятиях различны. В частности, на ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак) электролизеры, поставленные в 1997 г. итальянской компанией «Gruppo De Nora» и усовершенствованные в дальнейшем за счет внедрения автоматической системы регулирования напряжения, созданной на базе существовавшей ранее кинематической части системы защиты от коротких замыканий и управляющей системы собственной разработки [20], пока сохраняют удовлетворительную физическую форму. Однако использование таких решений, как замена стальных гуммированных деталей на предлагаемые компанией «Gruppo De Nora» более стойкие и надежные литые детали, выполненные из материала TELENE[®], является необходимым условием для сохранения работоспособности и повышения качества эксплуатации электролизеров, функционирующих уже более 30 лет.

На ОАО «Каустик» (г. Волгоград) электролизеры Р-101, оснащенные разлагателями амальгамы горизонтального типа, находятся в эксплуатации с 1968 г. В настоящее время, несмотря на проведенные в разные годы реновации и реконструкции отдельных узлов, их следует рассматривать как морально устаревшие, не отвечающие современным техническим решениям, обеспечивающим значительное и надежное сокращение как эмиссии ртути, так и расхода электроэнергии.

На ООО «Завод полимеров КЧХК» электролизеры Р-20М, оснащенные вертикальными разлагателями, но без системы автоматического регулирования напряжения, некогда наиболее надежные в отрасли, в настоящее время также морально (отчасти и физически) устарели. Наибольшую техническую сложность для их коренной модернизации представляет модернизация парка анодов и создание автоматической системы регулирования напряжения, что сдерживает решение задачи значительного сокращения расхода электроэнергии. В целом же весь комплекс проблем, стоящих перед этим предприятием, заставил его руководство приступить к серьезной проработке вопроса о конверсии ПХРК на мембранный метод, что также весьма дорого. Тем не менее при любом принятом решении, необходимость реконструкции отделения подготовки рассола является первоочередной задачей. При этом технологическое и аппаратное оформление ее останется в основном одинаковым как для существующего, так и для конверсионного варианта. Различием будет лишь то, что в случае перехода на мембранный метод возникает необходимость вве-

дения дополнительной стадии глубокой очистки рассола от кальция и магния ионообменным методом.

Таким образом, к настоящему моменту все российские ПХРК пришли в целом к ясному пониманию стоящих перед ними технически вполне разрешимых задач. Однако в последнее время ситуация осложнилась в связи с активизацией деятельности по подготовке международного юридически обязывающего документа – Глобальной Конвенции по ртути, принятие которой в варианте, предлагаемом рядом международных неправительственных организаций и правительствами некоторых стран, может негативно отразиться на хлорной промышленности и привести не к ожидаемому сокращению глобальной эмиссии ртути, а к невольному увеличению ее. Дело в том, что конверсия ртутных производств на мембранный метод, необходимость которой очевидна и вряд ли кем серьезно оспаривается, до сих пор проводилась, как правило, продуманно, добровольно и постепенно, без жестко установленных сроков, с учетом как состояния действующих ПХРК, так и инвестиционных ресурсов предприятий (компаний). На технически передовых производствах она сопровождалась мерами по сохранению низкой эмиссии ртути в переходный период, демеркуризацией зараженных объектов и ремедиацией загрязненных территорий.

Между тем непродуманные, нередко в основе своей популистские требования о полной ликвидации хлорных производств по ртутному методу к 2020 г. могут привести к результатам, противоположным задуманному. Действительно, ПХРК, требующие, как и любое хлорное производство, постоянного поддержания оборудования в надлежащем состоянии, закрепления высококвалифицированных кадров, являются особо чувствительными к любому ослаблению усилий по их эффективному и безопасному функционированию. В случае же осуществления всеобщей (высокозатратной и длительноокупаемой) конверсии, тем более с фиксированными сроками, сокращение усилий по поддержанию высокого технического уровня действующих ПХРК будет неизбежным.

Обеспокоенность различных, особенно неправительственных и экологических организаций высокой техногенной эмиссией ртути понятна и объяснима, поскольку, с одной стороны, во многих странах мира ПХРК действительно длительное время являлись серьезными источниками загрязнения внешней среды ртутью, а с другой стороны, у них существует альтернатива в виде мембранного метода. Именно поэтому ПХРК были и, судя по всему, по-прежнему остаются наиболее удобной мишенью для их полного запрета. В то же время не учитывается тот факт, что за последние 15–20 лет хлорно-щелочное производство, в силу различных причин, главными из которых являются их техническое совершенствование, а также постепенное сокращение их числа, утратило, как это видно из табл. 25, свое лидирующее положение как источник техногенной эмиссии ртути в окружающую среду. Особенно резко сократилась ее доля в общей техногенной эмиссии в атмосферу в России (табл. 26).

Наиболее серьезной проблемой, связанной с действующими ПХРК, является наличие в технологическом цикле больших количеств металлической ртути, которая может быть потенциальным объектом хищений в целях использования ее в кустарных производствах. Однако с этим можно и следует бороться путем усиления учета, контроля, охраны объектов и обеспечения прозрачности торговых сделок по ртути. На действующих в на-

стоящее время российских ПХРК в отходах, накопившихся на полигонах и в грунтах промплощадок, общее количество ртути, согласно оценкам, изложенным в сообщениях [48, 73], превышает 1500 т, а на ранее действовавших, ныне закрытых – порядка 4500 т. Количество ртути, эмитируемой от этих источников в атмосферу и водную среду, согласно [73], практически никогда не оценивалось, за исключением исследований, выполненных в районе г. Усолье-Сибирское.

Таблица 25. Современная глобальная техногенная эмиссия ртути, т/год [119]

Источники	т/год	Доля, %
Стационарное сжигание (топлива и др.)	810,0	34,8
Добыча золота	400,4	17,3
Цветная металлургия	310,0	13,4
Производство цемента	235,7	10,2
Размещение отходов	187,4	8,1
Хлорно-щелочное производство	162,9	7,0
Производство ртути	50,0	2,2
Производство чугуна и стали	43,2	1,8
Горение угольных отвалов	32,0	1,4
Производство винилхлоридмономера	24,0	1,0
Другие	64,6	2,8
Общее	2320 *	100

* Современная глобальная эмиссия ртути из природных источников оценивается в 5207 т/год, при этом реэмиссия техногенной ртути оценивается в 2000-4000 т/год.

Таблица 26. Современная эмиссия ртути в атмосферу от различных видов деятельности в России

Вид деятельности	Объем, т/год
Сжигание каменного угля [65]	11,5
Цветная металлургия [59]	7,4
Производство цемента [60]	3,1
Черная металлургия [61]	1,9
Использованные ртутные термометры [62]	1,75
Производство кокса [64]	1,3
Хлорно-щелочная промышленность	0,32

На действующих ПХРК, как известно, регулярно осуществляются работы по максимальному (технически и экономически обоснованному) извлечению ртути из отходов производства и лома, образующегося при ремонтах, реновации и реконструкции оборудования и строительных конструкций, а также из загрязненных грунтов, что является экономически полезным для предприятий вследствие сокращения закупок ртути и, в перспективе, полного отказа от них. Более того, в данном случае, если можно так сказать, ртутное загрязнение находится под своеобразным контролем. В случае закрытия этих производств или конверсии их на мембранный метод затраты на проведение демеркуризационных работ и ремедиацию территорий, оставаясь высокими, оказываются прямой обузой для предприятия, дополнительно усугубляющей и без того высокие затраты на создание на их месте производств по мембранному методу. Так, практика ликвидации или перепрофилирования различных производств, использующих ртуть и ее соединения в технологических целях, показала, что полигоны хранения ртутьсодержащих отходов (РСО), а часто и сами бывшие производственные площадки, в силу различных причин, как правило, перестают

контролироваться, становясь источниками эмиссии ртути и миграции ее за пределы полигонов.

Наглядными примерами негативного развития ситуации на бывших ПХРК является судьба производственных зданий, промышленных площадок и полигонов хранения РСО на двух ПХРК, ранее действовавших на территории СНГ и закрытых в 1990-х гг. Одно из них – производство на предприятии «Химпром» в г. Павлодаре (Республика Казахстан) – было закрыто в начале 1990-х гг.; другое – на ОАО «Усольехимпром» (г. Усолье-Сибирское Иркутской области) – в 1998 г. Если на ОАО «Саянскхимпласт», где выполнение работ по демеркуризации объектов и ремедиации территории проходило в 2005–2008 гг. одновременно с конверсией производства, то аналогичные работы на указанных выше предприятиях были (главным образом из-за нехватки средств) начаты со значительным опозданием. В г. Павлодаре (см. раздел 2) они завершились лишь в 2006 г., а в г. Усолье-Сибирское находятся на самой начальной стадии. Имеющиеся данные о финансовых затратах, связанных с модернизацией действующих ПХРК, с их конверсией, а также о затратах на мероприятия по демеркуризации объектов и ремедиации зараженных территорий представлены в табл. 27. Принимая во внимание близость величин производственных мощностей рассматриваемых производств и объемов накопившихся на них РСО, выводы из анализа представленных данных можно рассматривать как достаточно корректные.

Таблица 27. Сравнительные величины затрат на модернизацию и конверсию ПХРК и ремедиацию территорий ликвидированных объектов, млн. долл. США

Предприятие	Затраты		
	на модернизацию	на конверсию	на демеркуризацию и ремедиацию
«Каустик», г. Стерлитамак	3(проект)	–	13 (оценка)
«Каустик», г. Волгоград	13 (проект) *	–	30 (оценка) ***
«Завод полимеров КЧХК», г. Кирово-Чепецк	3 (проект) **	–	13 (оценка)
«Саянскхимпласт», г. Саянск	–	75 (факт)	5 (факт)
Усольехимпром», г. Усолье-Сибирское	–	–	29 (проект)
«Химпром», г. Павлодар (Казахстан)	–	–	50 (факт)

* Затраты, включающие замены горизонтальных разлагателей на вертикальные.

** Затраты только на реконструкцию отделения подготовки рассола.

*** Затраты с учетом возможных ремедиационных мероприятий на гидротехнических объектах (аналогия с Павлодаром)

Прежде всего, затраты на демеркуризацию и ремедиацию, проводимые одновременно с конверсией или непосредственно после прекращения производства, оказываются существенно более низкими по сравнению с затратами на аналогичные мероприятия, проводимых с опозданием. В рассмотренных случаях они в 6–10 раз ниже, хотя вполне вероятно, что с учетом более благоприятных гидрогеологических условий, в которых находится «Саянскхимпласт», эта разница в сопоставимых условиях будет несколько меньше. В сумме затраты на конверсию, демеркуризацию и ремедиацию на одно ПХРК могут составить 100 ± 20 млн. долл. США. В то же время общие затраты на модернизацию трех действующих ПХРК составят примерно 19 млн. долл. США. В последнем случае текущая технологическая эмиссия ртути с этих ПХРК сократится до минимума, но проблемы, связан-

ные с ее эмиссией с зараженных территорий, полигонов и свалок, останутся, как, впрочем, и в случае конверсии или закрытия производств.

Безусловно, практическая реализация усилий в любом из указанных направлений, если они ориентированы на достижение конкретных и эффективных результатов, невозможна без активной поддержки государственных и общественных структур. Так, с целью сокращения затрат на коренную модернизацию электролизеров государство могло бы оказать предприятиям помощь путем освобождения их от ряда налогов, создания благоприятных условий для долгосрочных российских и зарубежных инвестиций в модернизационные проекты через банки и финансово-кредитные учреждения. Кроме того, учитывая тот факт что в настоящее время отечественные производители не готовы к выпуску таких необходимых для модернизации ртутных электролизеров элементов, как литые переточные коробки, кинематическая часть автоматической системы регулирования напряжения, аноды «SLM» и ряда других, импортное оборудование, предназначенное для установки на модернизируемые электролизеры, следует освободить от ввозных пошлин и НДС.

Есть все основания полагать, что действующие отечественные ПХРК в последние годы делают много в области сокращения потребления и эмиссии ртути и обладают запасами и техническими возможностями для их дальнейшего уменьшения до передового мирового уровня. Особо следует отметить тот факт, что усилия предприятий, направленные на решение экологических проблем и нередко совпадающие с их коммерческим интересом (сокращение потребления ртути и электроэнергии), являются, как правило, добровольными. Поэтому и решения о конверсии этих производств на мембранную технологию должны приниматься продуманно, обоснованно, с учетом возможностей и желания предприятий. В частности, в густонаселенной Европе, где доля ПХРК в общей мощности хлорных производств довольно высока, конверсия на мембранный метод проводится неуклонно, но осторожно и медленно, при сохранении высокого технического уровня действующих производств и поддержания величин потребления и эмиссии ртути на них на максимально возможном низком уровне. В России, по нашему мнению, сохраняя неизменным курс на создание новых производств только на основе мембранного метода, необходимо поддерживать действующие ПХРК на должном техническом уровне, сокращать потребление ртути на них и активно проводить работы по ее регенерации из отходов, демеркуризации оборудования и строительных конструкций и ремедиации территорий, прилегающих к производствам.

По данным [54], при современном состоянии техники конверсия ПХРК на мембранный метод дает сокращение энергопотребления всего на 7%, а конверсия диафрагменного на мембранный сокращает энергопотребление на 46%, что имеет не только экономическое, но и экологическое значение, поскольку существенно снижает эмиссию различных поллютантов, включая ртуть и парниковые газы, образующих при получении энергии из природных ресурсов (угля, газа, нефти). Отсюда следует предпочтительность конверсии на мембранный метод прежде всего производств, использующих диафрагменный метод. Этот вывод, однако, противоречит тенденции преимущественной конверсии не диафрагменных, а ртутных производств, что определяется, прежде всего, экологическими соображениями, связанными с важностью сокращения эмиссии ртути в окружающую среду. Тем

не менее, нисколько не сомневаясь в важности этих доводов, не говоря уже о правильности общей стратегии приоритета мембранного метода перед остальными способами производства хлора, необходимо учитывать также и другие экономические и экологические аспекты. В частности, следует иметь в виду значительные и долговременные экономические преимущества конверсии диафрагменных производств, которая попутно решала бы и такие экологические проблемы, как отказ от использования асбеста и сокращение эмиссии углекислого газа вследствие сокращения энергетических расходов. Поэтому исключительный приоритет перевода на мембранный метод преимущественно ртутных производств может представляться не всегда оправданным. Особенно это касается тех ПХРК, на которых технические и организационные мероприятия по сокращению потребления ртути и эмиссии ее в окружающую среду уже привели или несомненно приведут к их сокращению до минимально возможных величин. Вообще, экологические проблемы, создаваемые действующими хлорными производствами, следует решать комплексно и всесторонне, избегая излишнего крена в какую-нибудь одну сторону в ущерб остальным.

В качестве примера внутренних противоречий, которые следует учитывать при решении вопроса о путях конверсии ПХРК, рассмотрим следующее. Так, известно, что после закрытия практически любого ПХРК актуальной остается проблема остаточного ртутного загрязнения, разрешение которой возможно лишь путем организации работ по переработке и обезвреживанию накопившихся отходов, демеркуризации строительных конструкций и оборудования, рекультивации загрязненных территорий. При этом, если действующее ПХРК не только вынужденно, но отчасти и экономически заинтересовано в сокращении потребления ртути и максимально возможной регенерации ее из отходов собственными силами, то после его закрытия весь комплекс работ по управлению ртутьсодержащими отходами становится экономически невыгодным предприятию. Последнее усугубляется еще и тем, что, согласно существующей мировой тенденции, направленной на максимальное сокращение технического оборота ртути с выводом ее на длительное, надежное и экологически безопасное хранение, законная рыночная реализация ее становится все более затруднительной и экономически невыгодной. Возникают также проблемы поиска источников финансирования работ по управлению ртутьсодержащими отходами, которые все большим бременем ложатся на государственные, муниципальные и общественные организации. Более рациональным представляется активное движение по пути доведения до минимального уровня потребления ртути на действующих производствах, осуществление мероприятий по управлению РСО с целью их минимизации и предотвращения расширения ореола ртутного загрязнения, и лишь затем без жестко установленных сроков, постепенно, по мере расширения инвестиционных возможностей, осуществлять конверсию ПХРК на мембранный метод, естественно, не ослабляя внимания к поддержанию безопасного функционирования остающейся части ртутного электролиза. Особое значение имеет также разработка и реализация проектов по управлению ртутьсодержащими отходами и сокращению остаточного ртутного загрязнения на производственных площадках и прилегающих к ним территориях после прекращения работы производств хлора по ртутному методу. Отметим, что эти механизмы могут быть реализованы только в результате тесного сотрудничества бизнес-сообщества, государственных и муниципальных

структур. Кроме того, на действующих предприятиях, независимо от объемов и темпов конверсии как ртутных, так и диафрагменных производств, пристальное внимание должно уделяться вопросам сокращения энергопотребления, прежде всего, за счет совершенствования технологии аппаратного оформления.

Одним из возможных путей конверсии ПХРК на мембранный метод может быть следующий. Так, согласно расчетам специалистов Всемирного Совета по хлору, срок окупаемости инвестиционных затрат на конверсию ПХРК (мощностью 100 тыс. т хлора в год), составляющих в среднем 50 млн. долларов США, оценивается примерно в 15 лет. Этот срок превышает границу, установленную всеми критериями инвестиционной привлекательности, обычно применяемыми в бизнесе. Исходя из этого был сделан вывод о том, что для реализации подобных проектов необходимы специальные обоснования, которые могут быть связаны либо с критической экологической ситуацией, либо с дополнительными экономическими стимулами, обусловленными, например, настоятельной необходимостью увеличения валового выпуска хлора или каустика. В последнем случае на предприятии, где одновременно действуют хлорные производства по ртутному и диафрагменному методу (в России к таковым относятся два ПХРК из действующих трех – ОАО «Каустик» (г. Волгоград) и ОАО «Каустик» (г. Стерлитамак), целесообразным представляется вариант конверсии на мембранный метод обоих производств с соответствующим пропорциональным или (при наличии дополнительной потребности в хлоре) с еще большим увеличением мощности. Такой путь открывает широкие возможности выбора оптимальных решений, облегчающих и удешевляющих конверсию.

При этом появится возможность:

- рационально задействовать в новом производстве существующие системы выпарки и рассолоподготовки и, возможно, выпрямительных устройств;
- последовательно, без перерывов в выпуске продукции проводить конверсию, первоначально задействовав мембранный электролиз повышенной мощности в корпусе диафрагменного электролиза, и лишь затем, остановив ртутный электролиз, провести демеркуризацию, реконструкцию и, если необходимо, ликвидацию зараженных ртутью конструкций, а также ремедиацию территории.

Подобный вариант позволит:

- сократить до приемлемого срок окупаемости конверсионного проекта;
- достичь значительного сокращения энергопотребления;
- отказаться одновременно от использования ртути и асбеста;
- облегчить процесс демеркуризации и ремедиации зараженных ртутью территорий.

Однако и в этом случае следует объективно оценивать экологическую и экономическую ситуацию, избегать непродуманных решений, добиваться минимизации расхода ртути и эмиссии ее в окружающую среду в течение всего оставшегося срока эксплуатации производств, работающих по ртутному методу, включая переходный период.

Следует также обратить внимание на совершенствование технологий и, прежде всего, аппаратно-технологического оформления проектов ремедиации загрязненных ртутью территорий. В частности, необходимо использовать соответствующие технологии и специальную технику, позволяющих проводить эффективную демеркуризацию и реме-

диацию загрязненных ртутью конструкций и территорий [58, 67, 69]. Необходимо также внести конкретные изменения и дополнения в существующую в России нормативно-законодательную базу по управлению РСО.

В свете рассмотренных выше проблем и с учетом состояния ПХРК в России наиболее разумным представляется следующее.

1. Не устанавливать жесткие сроки конверсии ПХРК на безртутные методы, предоставляя самим предприятиям решать этот вопрос (в разумные и обоснованные сроки) в соответствии с их технической и инвестиционной готовностью.

2. Обеспечить и поддерживать на действующих ПХРК технический уровень, позволяющий сохранить эмиссию ртути на минимально возможном уровне.

3. Обеспечивать подконтрольность и прозрачность оборота ртути, используемой в технологическом процессе.

4. Не увеличивать установленную мощность действующих ПХРК и не вводить новые мощности с использованием ртутного метода.

5. Сократить на действующих производствах закупки ртути, вплоть до полного отказа от них, за счет уменьшения (без ущерба для технологического процесса) ее общего потребления и максимального использования внутренних резервов (регенерация вторичной ртути из РСО, накопившихся за предыдущий период эксплуатации производств, и ее возврат в технологический процесс).

6. Обеспечивать и поддерживать надлежащее состояние полигонов захоронения РСО как на действующих, так и на остановленных производствах.

Эти предложения были рассмотрены Всемирным Советом по хлору, подавляющее большинство из них нашли отражение в официальной позиции ВСХ, изложенной на сессиях Межправительственного комитета для ведения переговоров по подготовке имеющего обязательную юридическую силу глобального документа по ртути.

Заключение

Итак, близится к завершению более чем вековой период промышленного использования одной из самых оригинальных химических технологий, позволяющей получать каустическую соду наибольшей чистоты и наиболее высокой концентрации. Основным недостатком ее долгое время было и до сих пор остается использование в технологическом процессе значительных количеств металлической ртути. В последние два десятилетия эта технология стала уступать новой мембранной технологии и по энергозатратам. Однако, в ответ на требования времени, ртутная технология совершила определенный технический рывок, позволивший ей минимизировать эти недостатки и по целому ряду показателей в целом максимально приблизиться к промышленному мембранному методу. Одновременно с этим прогрессом осуществлялся постепенный вывод из эксплуатации или перевод на мембранный метод отработавших свой срок технически отсталых ПХРК. В результате этого в период с 2002 г. по 2009 г. мировой выпуск хлора по ртутному методу сократился на 35%, а общая эмиссия ртути в окружающую среду на 72%. За этот же период аналогич-

ные производства России сократили свою суммарную мощность с 572 до 402 тыс. т хлора, т. е. на 30% (за счет конверсии наиболее мощного ПХРК на мембранный метод), а суммарную эмиссию ртути в результате проведенных целенаправленных мероприятий – с 1,43 т/год до 0,397 т/год, т. е. в 3,6 раза, а по показателям удельных величин эмиссии в воду, воздух и продукцию практически сравнялись с передовым мировым уровнем, отставая лишь в удельных потерях ртути в составе твердых отходов. Безусловно, опыт, приобретенный в ходе работ, проводимых в рамках Глобального партнерства по ртути, открыл перед нашими предприятиями конкретные перспективы дальнейшего совершенствования и закрепления достигнутых результатов. Несомненно, что создание новых мощностей хлорно-щелочных производств по ртутному методу, равно как и расширение действующих, являются недопустимым, а установка на постепенную конверсию ПХРК на мембранный метод является стратегической целью.

Главными основаниями для принятия взвешенных решений в проблеме конверсии ПХРК следует считать, во-первых, сложность задачи многокритериального выбора, где одновременно должны учитываться как чисто технические, так и экономические критерии, связанные со сроками окупаемости конверсии и наличием надежного доступа к финансовым средствам, необходимым для ее успешного проведения; во-вторых, реальное техническое состояние конкретных производств и уровень эмиссии ртути от них, возможности ее сокращения, дальнейшую судьбу промплощадок и полигонов хранения ртутьсодержащих отходов.

Расчеты и опыт показывают, что эффективное осуществление ликвидации ПХРК, включая демеркуризацию зданий и оборудования, поддержание на должном уровне полигонов хранения отходов, предотвращение миграции ртути в подземные водные горизонты, ремедиацию территорий, по затратам зачастую превышает затраты собственно на конверсию и не является, если можно так сказать, единовременным актом – на это требуются время, соответствующие финансовые ресурсы, помощь государства и общества. Очевидно, что при разработке стратегии конверсии ПХРК решение о сроках ее проведения должно быть возложено непосредственно на предприятия, но при гарантии с их стороны поддержания эмиссии ртути на минимально возможном уровне. Только таким путем можно будет обеспечить надежное и экологически оптимальное завершение промышленного использования ртутного метода производства хлора.

Литература

1. Абдрашитов Я.М., Горин В.Н., Дмитриев Ю.К. и др. Патент РФ №2209257. Приоритет от 13.09.2001. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 27.07.2003.
2. Бессонов В.В., Янин Е.П. Загрязнение городских почв ртутью: современные способы оценки и деkontаминции // Экологическая экспертиза, 2005, № 3, с. 63–78.
3. Бородулина Е.К., Шрайбман С.С. Технический анализ и контроль электрохимических производств неорганических веществ. – М.: Химия, 1973. – 208 с.

4. *Буссе-Мачукас В.Б., Львович Ф.И., Мартынов А.Н. и др.* Авт. св. СССР №1401072 от 03.02.81. Оpubл. Б.И. №21, 1988.
5. *Волков Г.И.* Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
6. *Волков Г.И.* Электролиз с ртутным катодом. – М.: Химия, 1979. – 192 с.
7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
8. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
9. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
10. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
11. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2309-07. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
12. ГОСТ Р 51768-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Методика определения ртути в ртутьсодержащих отходах.
13. *Зимин В.М., Камарьян Г.М., Мазанко А.Ф.* Хлорные электролизеры. – М.: Химия, 1984. – 304 с.
14. *Илющенко М.А., Хевен С., Янин Е.П.* Мониторинг и оценка загрязнения окружающей среды ртутью в окрестностях города Павлодара // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 59–68.
15. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растения: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
16. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть: Пер. с англ. – Женева: ВОЗ, 1979. – 149 с.
17. *Кулматов Р.А., Рахматов У., Кист А.А., Савенко В.С.* О физико-химическом состоянии ртути, кадмия и цинка в поверхностных водах аридной зоны СССР // ДАН СССР, 1983, 272, № 5, с. 1226–1228.
18. *Кулясова А.С., Бабаян Е.Л.* Снижение потерь ртути в производстве хлора ртутным методом за рубежом. Обзорная информация. Серия «Хлорная промышленность». – М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 40 с.
19. *Кулясова А.С., Бабаян Е.Л., Крашенинникова А.А.* Решение экологической проблемы в производстве хлора ртутным методом за рубежом // Химическая промышленность за рубежом. Обзорная информация, 1981, № 12, с.40–62.
20. *Лернер А.С., Горин В.Н., Бурдыгина С.В., Филь М.Ю., Изосенков Р.И., Эбериль В.И.* Автоматизированная система управления напряжением на хлорных электролизерах с ртутным катодом // Химическая промышленность сегодня, 2006, № 10, с.13–22.
21. *Лидов А., Тихомиров В.* Некоторые применения динамоэлектрических машин // ТЕХНИКЪ, 1883, № 27, с. 8–9.

22. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
23. Мазанко А.Ф., Новиков Е.А., Эбериль В.И. Металлооксидные аноды в хлорной промышленности. Достижения, проблемы, перспективы // Научные труды НИИ «Синтез». – М., 1996, с. 48–155.
24. Мазанко А.Ф., Ромашин О.П., Бобрин В.С. Тенденции развития производства хлора и соды каустической // Научные труды НИИ «Синтез». – М., 1996, с. 3–27.
25. Методические рекомендации по контролю организации текущей и заключительной демеркуризации и оценке ее эффективности (Утв. Зам. Гл. гос. сан. врача СССР 31 декабря 1987 г. № 4545-87).
26. Минеральные ресурсы мира на начало 1998 года (издание официальное). – М.: ФГУНПП «Аэрогеология», 1999. – 870 с.
27. Мубаракوف Р.Г., Коган Д.В. Первый мембранный электролиз в России. О чем говорит опыт его внедрения и работы в «Саянскхимпласте»? // Химия и бизнес, 2008, № 6–7, с. 8–9.
28. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания.
29. МУК 4.1.1.1468-03. Атомно-абсорбционное определение паров ртути в атмосферном воздухе населенных мест и рабочей зоны.
30. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
31. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения (Утв. Приказом Федерального агентства по рыболовству РФ № 20 от 18 января 2010 г.)
32. Подвязный В.И. Влияние модернизации оборудования на экологию окружающей среды и экономическую эффективность производства // Современная экономика: проблемы и решения, 2011, № 3, с. 100–107.
33. Постолов Л.Е. Прогноз распространения ртутного загрязнения за пределами промышленной площадки ОАО «Радикал», г.Киев и обоснование сети мониторинга // <http://hg-kiev.narod.ru/ru/textru.htm>.
34. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04.
35. Рязанов В. Вдохните хлор полной грудью // Эксперт, 2006, №43 (537) http://expert.ru/printissnes/expert/2006/43/hlornya_otrasl_aktivizirovalas.
36. СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.
37. СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы.
38. СанПиН 2.1.7.2197-07. Изменение № 1 к СанПиНу 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы.

39. Скрипник В.А., Узбеков А.А., Ноэль А.Ю., Коршун М.И. Управление ртутным загрязнением и его мониторинг в г. Павлодаре, Республика Казахстан. <http://hg-pavlodar.narod.ru/ru/bm/biomercury.htm>.
40. Трегер Ю., Волков В. Хлорная промышленность сегодня // Химия и бизнес, 2008, № 2–3, с. 70–73.
41. Федорчук В.П., Минцер Э.Ф. Геологический справочник по ртути, сурьме, висмуту. – М.: Недра, 1990. – 215 с.
42. Эбериль В. Сокращение ртути. Каковы достижения, проблемы и задачи на ближайшее будущее? // Химия и бизнес, 2008, № 6–7, с. 10–13.
43. Эбериль В.И., Изосенков Р.И., Новиков Е.А. Расчетные и фактические значения рН в хлорных электролизерах с ртутным катодом // Электрохимия, 1997, т. 33, № 6, с. 712–721.
44. Эбериль В.И., Кулясова А.С., Федотова Н.С. Исследование связи между средними показателями эксплуатации хлорных электролизеров с ртутным катодом, сроком пробега анодов ОРТА и средней скоростью коррозии рутения из покрытия // Химическая промышленность сегодня, 2001. № 3, с. 34–42.
45. Эбериль В.И., Новиков Е.А., Федотова Н.С., Кокорева М.Г. Исследование влияния условий электролиза и конструкции анода на рН электролита и срок пробега оксидных рутениево-титановых анодов в промышленных хлорных электролизерах с ртутным катодом // Химическая промышленность сегодня, 2005, № 10, с. 15–20.
46. Эбериль В.И., Ромашин О.П., Дмитриев Ю.К. Металлооксидные аноды нового поколения. Результаты промышленных испытаний в хлорных электролизерах с ртутным катодом // Химическая промышленность сегодня, 2005, №1 2, с. 6–8.
47. Эбериль В.И., Ромашин О.П. Удельный расход ртути по статьям потерь на производствах хлора и каустика в России и пути его дальнейшего сокращения // Химическая промышленность сегодня, 2005, № 3, с. 22–27.
48. Эбериль В.И., Трегер Ю.А. Выбросы ртути с предприятий, производящих хлор и каустик в России // Химическая промышленность сегодня, 2005, № 1, с. 32–38.
49. Юсфин Ю., Залетин В. Бомба замедленного действия. Составляющие «ртутного вопроса» в России // Металлы Евразии, 1998, № 3, с. 72–76.
50. Ягольницер М.А., Оболенский А.А., Бабич В.В. и др. Выбор эффективной стратегии развития горно-металлургического предприятия в новых условиях хозяйствования. – Новосибирск: ИЭиОПП СО РАН, 1993. – 123 с.
51. Ягуд Б.Ю. Состояние «хлорной» подотрасли в России // The Chemical Journal, 2004, № 10–11, с. 26–27.
52. Ягуд Б. Куда идут хлор и каустик // Химия и бизнес, 2008, № 2–3, с. 74–76.
53. Ягуд Б. Движение вперед // Химия и бизнес, 2008, № 6–7, с. 6–7.
54. Ягуд Б.Ю., Эбериль В.И. Энергопотребление в промышленном производстве хлора за рубежом, его зависимость от методов производства и вытекающие из этого вопросы выбора приоритетов в стратегии совершенствования хлорных производств // Вестник химической промышленности, 2011, № 1 (58), с. 34–39.

55. Якименко Л.М. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981. 280 с.

56. Янин Е.П. Хлорно-щелочное производство как источник эмиссии ртути в окружающую среду: экологическая ситуация, состояние и проблемы учета выбросов в СНГ // Проблемы инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Мат-лы междунаро. семинара по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и использованию справочного руководства ЕМЕР/CORINAIR (Минск-Раубичи, Республика Беларусь, 1–2 октября 1997). – Минск: ИПИПРЭ, 1998, с. 58–69.

57. Янин Е.П. Хлорно-щелочное производство // Выбросы тяжелых металлов в атмосферу: опыт оценки удельных показателей. – Минск: ИПИПРиЭ НАН Беларуси, 1998, с. 120–127.

58. Янин Е.П. Деконтаминация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами (проблемы, состояние, методы) // Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 20, с. 3–49.

59. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду предприятиями цветной металлургии России // Экологическая экспертиза, 2004, № 5, с. 41–101.

60. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве цемента в России // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 31–42.

61. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в атмосферу российскими предприятиями черной металлургии // Экологическая экспертиза, 2004, № 5, с. 101–108.

62. Янин Е.П. Экологические аспекты производства, использования и утилизации ртутных термометров в России // Экологическая экспертиза, 2004, № 6, с. 2–36.

63. Янин Е.П. Ртуть в России: производство и потребление. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 38 с.

64. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в окружающую среду при производстве кокса в России // Экологическая экспертиза, 2005, № 1, с. 2–9.

65. Янин Е.П. Эмиссия ртути в атмосферу при сжигании каменного угля в России // Ресурсосберегающие технологии, 2006, № 3, с. 3–14.

66. Янин Е.П. Производство, потребление и рециклинг ртути в России // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 1, с. 45–70.

67. Янин Е.П. Опыт ремедиации загрязненной ртутью территории (город Марктредвиц, Германия) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 9, с. 70–95.

68. Янин Е.П. Программа ЮНЕП по ртути // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Мат-лы Междунар. симп. (Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7–9 сентября 2010 г.). – М.: ГЕОХИ РАН, 2010, с. 37–42.

69. Янин Е.П. Технологии очистки ртутьсодержащих почв и грунтов (зарубежный опыт) // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Мат-лы Междунар. симп. (Россия, Москва, ГЕОХИ РАН, 7–9 сентября 2010 г.). – М.: ГЕОХИ РАН, 2010, с. 466–471.

70. Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition ((WHO regional publications. European series; № 91). – Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 2000. – 273 p.

71. Air Update. Information Sheet Number 12 February 2007 // www.holcim.com/holcimweb/.../Information%20Sheet%2012%20-%20Air0/o20Updateitszl.pdf.
72. ALBERTA TIER 1 SOIL AND GROUNDWATER REMEDIATION GUIDELINES. Alberta Environment. February 2009 // <http://environment.gov.ab.ca/info/library/7751.pdf>.
73. Assessment of Mercury Releases from the Russian Federation. Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP). Prepared for the Arctic Council by: Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision Danish Environmental Protection Agency. Published by: Danish Ministry of the Environment, Danish Environmental Protection Agency, Strandgade 29, DK-1401 Copenhagen // <http://www.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-539-5/pdf/87-7614-540-9.pdf>.
74. Assessment of risk to human health from land contamination: an overview of the development of soil guideline values and related research. Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency // <http://www.environment-agency.gov.uk>.
75. *Babiarz C.L., Hurley J.P., Hoffmann S.R. et al.* Partitioning of total mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters // *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 4773–4782.
76. *Beer H.B.* The Invention and Industrial Development of Metal Anodes // *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, № 8, p. 303C–307C.
77. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Mercury // <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/241>.
78. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Mercury. Inorganic mercury and methylmercury // <http://www.ec.gc.ca>.
79. Circular on target values and intervention values for soil remediation: DBO/1999226863, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. Directorate-General For Environmental Protection, Department of Soil Protection (IPC 625), PO Box 30945, 2500 GX The Hague. 9 February 2000. Published in the Netherlands Government Gazette No. 39 on 4 February 2000.
80. Comparison of soil guideline values used in New Zealand and their derivations. Prepared for Environment Canterbury. Landcare Research Contract Report LC0607/025. - Landcare Research New Zealand Ltd., 2006. 58 p.
81. *Darmendrail D.* The French approach to contaminated-land management. Revision 1. BRGM/RP-52276-FR. April 2003. 148 p.
82. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonisation. A report of the ENSURE Action. Ed. C. Carlon. EUR 22805 EN - 2007. - Luxemburg: EC, 2007. 306 p.
83. *D'Itri P.A., D'Itri F.M.* Mercury contamination: a human tragedy // *Environ. Management*, 1978, v. 2, № 1, p. 3–16.
84. *D'Itri P.A., D'Itri F.M.* Mercury contamination: a human tragedy. – New York: John Wiley&Sons, Inc., 1977. – 311 p.
85. Drinking Water Quality Guidelines // <http://www.watertiger.net/resources/guidelines.htm>.

86. Ecological screening values (ESVs). Environmental Restoration Division. Manual: ERD-AG-003. Date: 04/06/99 // <http://www.srs.gov/general/programs/soil/ffa/rdh/p71.PDF>.

87. Ecological Screening Values for Surface Water, Sediment, and Soil. WSRC-TR-98-00110, by G. P. Friday, Westinghouse Savannah River Company, Savannah River Site, Aiken, South Carolina 29808 // <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/4764-2uJvjR/webviewable/4764.pdf>.

88. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects (Concise International Chemical Assessment Document 50). Geneva: WHO, 2003. 62 p.

89. Environment Canada Transboundary Air Issues Branch. The Status of Mercury in Canada. Report #2. A Background Report to the Commission for Environmental Cooperation North American Task Force on Mercury, May 2000 // http://www.cec.org/programs_projects/pollutants_health/smoc/pdfs/hgcan-e.pdf.

90. Environmental Guideline for Contaminated Site Remediation. November 2003 http://www.enr.gov.nt.ca/_live/documents/documentManagerUpload/siteremediation.pdf

91. Environmental Guideline for Contaminated Site Remediation. November 2003 // <http://www.enr.gov.ca/library/pdf/eps/siteremediation.pdf>.

92. Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites. Swedish Environmental Protection Agency // http://www.naturvardsverket.se/upload/english/03_state_of_environment/env_qual_criteria/Contaminated_Sites.pdf.

93. Environmental Quality Standards for Water Pollution // <http://www.env.go.jp/en/water/soil1/sp.html>.

94. Environmental Quality Standards for Soil Pollution // <http://www.env.go.jp/en/water/soil/sp.html>.

95. Environmental testing and emerging UK and EU legislation // http://www.ukqaa.org.uk/Environment/Environmental_Testing_January_2003.pdf.

96. Exposure to mercury: a major public health concern // <http://www.who.int>.

97. Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BodSchV) // <http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web/berichte/pdf/bbodschv-engl.pdf>.

98. *Gaudet C, Lingard S., Cureton P. et al.* Canadian environmental quality guidelines for mercury // *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, v. 80, p. 1149–1159.

99. Global mercury assessment. Appendix. Overview of existing and future national action, including legislation, relevant to mercury // <http://www.chem.unep.ch>.

100. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Summary Table. Prepared by the Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of the Federal-Provincial-Territorial Committee on Health and the Environment. May 2008 // http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf.

101. Guidelines for the risk assessment of contaminated sites. Report 99:06. TA-1691/1999. Norwegian Pollution Control Authority. – 107 p. // <http://www.sft.no/publikasjoner/andre/1691/tal691.pdf>.

102. Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs. 214/2007. March 1, 2007. Ministry of the Environment, Finland // <http://www.finlex.fi/fi/laki/kaannokset/2007/en20070214.pdf>.
103. *Hardie D.W.F.* Electrolytic Manufacture of Chemicals from Salt. – London, New York: Oxford University Press, 1959. – 73 p.
104. *Hardie D.W.F.* Electrolytic Manufacture of Chemicals from Salt. – New York: The Chlorine Institute, 1979. – 92 p.
105. *Harms L.L., O'Brien W.J.* Chlorine: History, Manufacture, Properties, Hazards, and Uses // *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 5th Edition. Black & Veatch Corporation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010, p. 1–67.
106. Health-based Soil Investigation Levels. Commonwealth of Australia 2001 // <http://health.gov.au>.
107. History of the Chlor-Alkali Industry // *Handbook of Chlor-Alkali Technology*. V. I: Fundamentals. – Springer Science+Business Media, Inc., 2005, p. 17–36.
108. HPA Compendium of Chemical Hazards. Inorganic mercury/elemental mercury. Prepared by S Bull CHAPD HQ, HPA 2007, Version 2 // http://www.hpa.org.uk/web/HPAwebFile/HPA-web_C/194947406874.
109. *Kuncova H.* Ecological burdens caused by mercury release from the chlor-alkali plants in Czech republic (Spolana and Spolchemie) // Regional awareness-raising workshop on mercury pollution. A global problem that needs to be addressed. Kiev, Ukraine, 20–23 July 2004. – Geneva: Issued by UNEP Chemicals, 2004.
110. Mercury – Environmental Aspects. Environmental Health Criteria № 86 // <http://34/www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm>.
111. Mercury / Pollution Prevention and Abatement Handbook. WORLD BANK GROUP. Effective July 1998 // <http://www.ifc.org>.
112. National Recommended Water Quality Criteria - Correction. EPA 822-Z-99-001. April 1999 // <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/l999table.pdf>.
113. NATO/CCMS Pilot Study. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment and Clean Up of Contaminated Land and Groundwater (Phase II). 1998. Final Report. Number 219. – EPA/542/R-98/001a, June 1998 // www.clu-in.com.
114. NATO/CCMS Pilot Study. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). 1998. Annual Report. Number 228. – EPA/542/R-98/002, May 1998.
115. NATO/CCMS Pilot Study. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). 1999. Annual Report. Number 235. – EPA/542/R-99/007, September 1999.
116. Recommendation of occupational exposure limits (2008–2009). The Japan Society for Occupational Health // *J. Occup. Health*, 2007, v. 50, p. 426–443.
117. Pennsylvania Department of Health. Indoor Air Quality Guidelines for Pennsylvania Schools // http://www.health.state.pa.us/pdf/hpa/epi/revised_indoorair.pdf.
118. *Pirrone N.* Mercury research in Europe: towards the preparation of the EU air quality directive // *Atmospheric Environment*, 2001, 35, № 17, p. 2979–2986.

119. Pirrone N., Cinnirella S., Feng X. et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources // *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, № 10, p. 5951–5964.
120. Policy Directive: Contaminated Sites Clean-Up Criteria. Division: Pollution Prevention. Issue Date: December, 1997. Corrected: March, 1999 // [http://www.neia.org/ Policy/Pol_Dec 1997.pdf](http://www.neia.org/Policy/Pol_Dec%201997.pdf).
121. Polman H. New developments in the Dutch soil remediation policy // [http://ehs.yuntech.edu.tw/doc/93/%E5%B0%88%E5%AE%B6%E5%AD%B8%E8%80%85/Dr. %2 0Hans%20Polmani.pdf](http://ehs.yuntech.edu.tw/doc/93/%E5%B0%88%E5%AE%B6%E5%AD%B8%E8%80%85/Dr.%20Hans%20Polmani.pdf).
122. RIVM report 711701 023. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater. February 2001 // www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701023.pdf.
123. Romania overview of existing and future national actions, including the legislation, relevant to mercury // <http://www.chem.unep.ch>.
124. Romania overview of existing and future national actions, including the legislation, relevant to mercury // <http://www.chem.unep.ch/Mercury/2001-gov-sub/romania.pdf>.
125. Sanaterre Environmental. The Dutch Target and Intervention Values // http://anasol.com.br/pdf/l1_Sanaterre_Environmental_Dutch_List.pdf.
126. Saton H. Occupational and environmental toxicology of mercury and its compounds // *Industrial Health*, 2000, v. 28, p. 153–164.
127. Sediment quality guidelines // http://www.mincos.gov.au/__data/assets/pdf_file/0003/316137/gfmwq-guidelines-vol2-8-4.pdf.
128. Soil Contamination Countermeasures. Soil Environment Management Division Environmental Management Bureau Ministry of the Environment Government of Japan // http://www.env.go.jp/en/water/soil/contami_cm.pdf.
129. Soil guideline values for inorganic mercury contamination. Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency // <http://www.environment-agency.gov.uk>.
130. Soil screening guidance: Technical background document. EPA/540/R95/128. May 1996 // http://rais.ornl.gov/homepage/SSG_nonrad_technical.pdf.
131. Sommers H.A. Chlorine Caustic Cell Development in Europe and the United States // *Chem. Eng. Progr.*, 1957, 53 (10), p. 506–510.
132. Sommers H.A. The chlor-alkali industry // *Chemical Engineering Progress*, 1965, 61 (3), p. 94–109.
133. Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality (04/99). Prepared by the Federal-Provincial Subcommittee on Drinking Water of the Federal-Provincial Committee on Environmental and Occupational Health. April 1999 // http://www.nucfilm.com/canada_standards.pdf.
134. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances // [http://www. msds hazcomonline.com /RTECS/OW7D80E.HTM](http://www.msds hazcomonline.com/RTECS/OW7D80E.HTM).
135. WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition, 2000 // http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4.

136. WHO (2004) Guidelines for Drinking-water quality 3rd edition. Geneva, World Health Organization // http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf.
137. White`s Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. 5th Edition. Black & Veatch Corporation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010. – p. 1062.
138. *Yanin E.* Chloralkali industry (SNAP 040413) // Heavy metals emission factors assessment for the CIS countries. – Minsk: IPNRU&E of the National Academy of Sciences of Belarus, 1998, p. 127–132.
139. *Yanin E.P., Heaven S., Ilyushchenko M.A.* Mercury pollution in the environments of the chlor-alkal factory in Pavlodar, Kazakhstan // Biogeochemistry and Geochemical Ecology: Selected Presentations of the 2nd Russian School of Thought «Geochemical Ecology and the Biogeochemical Study of Taxons of the Biosphere», January 25–29, 1999, Moscow. – Moscow: GEOKHI, 2001, p. 90–97.