УДК 661.179 МРНТИ 87.21.15

DOI: https://doi.org/10.37788/2023-1/154-165

**А.К.** Свидерский<sup>1\*</sup>, Б.К. Дюсеналин<sup>1</sup>, Г.В. Тымкива<sup>1</sup> Инновационный Евразийский университет, Казахстан \*(e-mail: katsostud@mail.ru)

## Проведение демеркуризации тяжелых металлов (ртути) с применением иммобилизатора Denite и его влияние на почву

### Аннотация

Основная проблема: на территории Северной промышленной зоны г. Павлодар в районе промышленного накопителя сточных вод «Былкылдак» на отдельных участках земли имеет место загрязнение почвы ртутью сверх нормативных значений, с превышением ПДКп для ртути (2,1 мг/кг) в 500 и более раз. Общая масса ртути, рассеянной в поверхностном слое почв 0-0,25 м, составляет около 2,8 т. Масса загрязненного грунта — приблизительно 208 000 т. Загрязнение Территории относится к историческим, оставшимся с советских времен.

*Цель*: с помощью экспериментального изучения определить эффективность химического связывания (иммобилизации) ртути в почве японским препаратом Denite® в реальных полевых условиях территории ртутного загрязнения в Северной промзоне г. Павлодар; выявить устойчивость образуемых препаратом нерастворимых соединений ртути при экстремальных зимних и летних температурах и при сезонных колебаниях в открытом грунте.

Методы: для проведения исследования были отобраны пробы почвы в одиннадцати точках в очагах ртутного загрязнения методом «конверта». Лабораторные исследования велись в аккредитованной аналитической лаборатории Испытательного центра АО «Каустик». В ходе лабораторных исследований были использованы приборы, имеющие государственную поверку и внесенные в Госреестр Республики Казахстан. Навески проб почвы и вводимого препарата взвешивались на аналитических весах. Также была произведена обработка проб грунта препаратом Denite®, стабилизация полученных препаратов, а также подготовка водных вытяжек. Содержание ртути в почвах, вытяжках из них и растениях определялись методом атомной абсорбции на спектрометре РА-915+, оснащенном приставками РП-91 и РП-91С.

Результаты и их значимость: в результате исследований экспериментально доказана эффективность препарата Denite® при химическом связывании ртути в почве и определены его оптимальные дозировки при различных концентрациях ртути в почве. Вследствие положительно проведенных испытаний технологии химической иммобилизации ртути появилась перспектива практического решения вопроса по демеркуризации загрязненного ртутью грунта территории Северной промышленной зоны. Разработанные в результате испытаний рекомендации позволят в дальнейшем рассматривать возможность полномасштабных работ по полной иммобилизации ртути в почвах территории Северной промзоны г. Павлодар с использованием препарата Denite®.

*Ключевые слова:* ртутное загрязнение, тяжёлые металлы, оз. Былкылдак, демеркуризация, иммобилизатор Denite®, почва.

### Введение

На территории ртутного загрязнения в Северной промышленной зоне г. Павлодар в районе промышленного накопителя сточных вод «Былкылдак» (далее — территория) на отдельных участках земли имеет место загрязнение почвы ртутью сверх нормативных значений, с превышением ПДКп для ртути (2,1 мг/кг) в 500 и более раз. Общая масса ртути, рассеянной в поверхностном слое почв 0-0,25 м, составляет около 2,8 т, масса загрязненного грунта - приблизительно 208 000 т. Проникновение ртути прослеживается на глубину до 4 м.

Загрязнение территории относится к историческим, оставшимся с советских времен. Почва загрязнена не только на территории бывшего завода «Химпром», но и вокруг технического накопителя Былкылдак (прибрежная зона). Загрязнение почвы ртутью представляет опасность для здоровья жителей Павлодара, т.к. данная территория не ограждена от несанкционированного проникновения. На территории может происходить неконтролируемый выпас скота. Ртуть по трофической цепочке может попасть в организм

людей, вследствие поедания мяса скота, который выпасался на данной территории. На территории проводятся инженерные работы — прокладка трубопроводов и др. Загрязнение почвы препятствует дальнейшему промышленному освоению площадей Специальной экономической зоны «Павлодар».

Корпоративным фондом «Центр компетенций по экологическим технологиям» (далее — Центр) был проведен анализ существующих наилучших доступных практик и мирового опыта демеркуризации и обеззараживания почв, загрязненных ртутью. Признанным мировым лидером в этом вопросе является Япония. Центром при поддержке японской корпорации Taiheiyo Cement Corporation Ltd. в 2019 году были проведены первичные испытания препарата Denite®, направленные на исследование возможности иммобилизации ртути в образцах почвы, отобранных с загрязнённой территории.

Целью проведенных экспериментов являлось определение эффективности препарата Denite® для демеркуризации грунта в условиях конкретного загрязнения территории. Центром были разработаны и согласованы с японским производителем методики лабораторных и полевых испытаний препарата. Данный проект являлся пилотным для компании Taiheiyo Cement, т.к. данный препарат до сих пор не использовался за пределами Японии.

На первом этапе лабораторных исследований проводился анализ концентрации ртути в отобранных пробах почвы без внесения препарата (контрольные замеры). Далее производилось определение концентрации элюированных (растворенных) форм ртути в фильтратах на атомно-абсорбционном спектрометре (или плазменном атомно-эмиссионном спектроскопе). В результате проведенных испытаний было определено, что Denite® имеет хорошую результативность демеркуризации почв при различной степени загрязненности ртутью.

Однако вопросы непосредственного применения самой технологии Denite® в полевых условиях территории (влияние погодно-климатических условий, наблюдаемых в Северной промзоне г. Павлодар) на эффективность препарата по связыванию подвижных форм ртути при его внесении в открытый грунт, а также отдельные детали самого процесса иммобилизации ртути в образцах загрязненной почвы остались неисследованными. Отсутствие ответов на данные вопросы не давало возможности вынесения окончательного решения по практическому применению данной технологии на территории. При таких условиях японская сторона оказалась не готова к дальнейшему сотрудничеству В случае получения положительного результата от проведенных испытаний технологии химической иммобилизации ртути появится перспектива практического решения вопроса по демеркуризации загрязненного ртутью грунта территории. Разработанные в результате испытаний рекомендации позволят в дальнейшем рассматривать возможность полномасштабных работ по полной иммобилизации ртути в почвах территории Северной промзоны г. Павлодар.

## Материалы и методы

В разработанной «Концепции по реабилитации объектов демеркуризации и накопителя сточных вод Былкылдак» 2016 года [1] было выделено 6 крупных очагов, загрязненных ртутью в части эмиссий в атмосферу, подземных вод и почвы. В этом труде было показано, что на территории имеются значительные по размерам участки почвы, загрязненные ртутью сверх нормативных значений. Основными причинами загрязнения почвы послужили:

- 1) оставшиеся со времен существования завода прямые проливы ртути на почву;
- 2) осаждение металлической ртути из паров ртути, которая появляется в атмосфере из нарушенных конструкций объектов, расположенных на территории;
- 3) проявление ртути из нижних слоев почвы, где имеются её скопления, вследствие эффекта «теплового насоса» в теплый период года.

Мы изучили доступные технологии и средства химического связывания ртути в почве. Ртуть, находящаяся в капельном состоянии в виде мелких шариков, тончайших частиц, сорбированных на поверхности глинистых и других материалов, а также в виде тонкодисперсных частиц оксида ртути и, возможно, других соединений (капельная, или металлическая, ртуть), может быть извлечена гравитационными методами. Как показали исследования по извлечению металлической ртути на концентраторе «Итомак» (ЗАО «Итомак», РФ), до 30 % от общего содержания концентрируется в виде металлической [2]. Остальные 70 %, представленные металлической сорбированной на поверхностях различных минералов и оксидами, не могут быть извлечены имеющимися в настоящее время механическими методами. Такую ртуть предлагается иммобилизировать химическими средствами. Основной задачей при проведении демеркуризации загрязненных ртутью объемов

грунта химическим способом является перевод ртути в неподвижную форму устойчивых химических соединений ртути: иммобилизация, связывание, стабилизация.

Иммобилизация — это процесс, который включает физическое связывание, загрязняющие вещества в стабилизированную массу (отверждение) или индуцирование химических реакций между стабилизирующим агентом и загрязняющими веществами для снижения их подвижности (стабилизация) [3]. Он физически связывает или заключает загрязняющие вещества в стабилизированную массу и химически снижает потенциальную опасность загрязненной почвы, превращая загрязняющие вещества в менее растворимые, подвижные или токсичные формы.

Компания ХИММЕД предлагает уникальную установку по обезвреживанию почвы и строительных отходов от ртути комбинированным механохимическим методом [4].

ООО «Дреко» поставляет оборудование и технологии по выводу из эксплуатации радиационно и химически загрязненных (ртуть) объектов и территорий [5].

Ученые НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА в составе исследовательской группы разработали новые соединения для устранения ртутных загрязнений почвы. Один из способов очистки почвы – фитоэкстракция, использование растений, поглощающих тяжелые металлы. С помощью новых химических соединений ученым удалось повысить эффективность данного подхода в два раза. В эти соединения входят комплексы на основе серы и фосфора, способные не только «связывать» ртуть, но и служить стимуляторами роста для растений [6].

Практически все рассмотренные выше известные способы представляют собой достаточно сложные, материалоёмкие и трудозатратные процессы. Не все вышеописанные способы химической демеркуризации почвы пригодны в условиях ртутного загрязнения г. Павлодар, вследствие следующих факторов:

- необходимы значительные изъятия загрязненного грунта и его замены на новый;
- для проведения работ должны привлекаться квалифицированные специалисты со специальными знаниями и навыками, которых нет в достаточном количестве в РК;
  - для их исполнения требуются специальное оборудование;
- требуются удаление и захоронение водонерастворимых соединений ртути и/или биомассы на специальных полигонах, при этом, при их транспортировке возможно дополнительное загрязнение ртутью спецсредств, транспорта и территории на пути следования;
  - требуется трудо- и энергоемкая обработка загрязненной ртутью почвы;
- простое удаление загрязненных материалов, организация хранения и конечной утилизации ртутных отходов неэффективно и затратно, а также организационно сложно.

Очевидно, что наименее сложным в техническом смысле является локализация и/или иммобилизация ртутного загрязнения, с целью предотвращения его распространения. Распространение тяжелых металлов, в частности ртути, является негативным фактором, увеличивающим давление на окружающую среду (загрязняется не только почва, но и воды подземных горизонтов, происходит эманация паров ртути в атмосферу вследствие «теплового насоса» в жаркое время года). Распространение ртути можно предотвратить, если ограничить движение подвижных форм этого тяжелого металла. Тяжелые металлы могут нести положительный заряд, выступая как катионы, или отрицательный заряд, являясь анионами; так называемые амфотерные элементы в зависимости от рН почвы могут быть заряжены и отрицательно, и положительно. В почве присутствуют и нейтральные формы металлов. Р. Камерлинк и Л. Кайкинс [7] приводят следующую схему взаимодействия металлов с почвой (таблица 1), которая, в частности, свидетельствует о том, что, оказывая тем или иным способом влияние на почвенный поглощающий комплекс с целью уменьшения подвижности металлов, нельзя добиться положительного эффекта одновременно в отношении всех указанных форм металлов.

Таблица 1– Влияние типа обмена ионов в почве на их подвижность

Тип обмена	Удерживаются ППК	Не удерживаются ППК
Анионный	$M, M^{\pm}$	$M^+, M^{\circ}$
Катионный	$\mathrm{M}^{\scriptscriptstyle +}, \mathrm{M}^{\scriptscriptstyle \pm}$	M, M
Смешанный	$M^+, M^-, M^\pm$	$ extbf{M}^{\circ}$

Примечание: ППК – почвенный поглощающий комплекс;  $M^+$  – катион;  $M^-$  – анион;  $M^\pm$  – амфотерный элемент;  $M^\circ$  – нейтральная форма

Катионы ртути Нд 2+ являются гидролизуемыми, формирующими прочные связи с кислородом и серой, и для них заметную роль играют процессы комплексообразования с органическим веществом. При достаточно высокой концентрации металла в почвенном растворе начинается осаждение вторичных фаз, среди которых преобладают гидроксиды, карбонаты и сульфиды. Уровень содержания металла в растворе контролируется растворимостью соединения. Таким образом, значимая доля валовых содержаний металлов может фиксироваться в загрязненных почвах в подвижных формах. Растворимая и обменная форма представляют собой подвижную фракцию металлов. Другие формы являются более или менее неподвижными. Мобилизация металлов из них или трансформация подвижных фракций металлов в неподвижные являются процессами медленными, которые контролируются в основном кинетическими факторами. Методы химического связывания (иммобилизации) подвижных форм ртути в почве и основываются на описанных выше свойствах катионов ртути и направлены на перевод подвижных форм металла в неподвижные, предупреждая таким образом их элюирование и проникновение в подземные водные горизонты и/или испарение в атмосферу. Такими свойствами обладают производимые японской компанией Taiheiyo Cement Corporation препараты Denite®, доказавшие свою эффективность для иммобилизации подвижных форм тяжелых металлов, в том числе ртути, в почве.

Анализируя все виды химической демеркуризации почвы, приведенные выше, можно сделать следующие выводы:

- 1) большинство способов демеркуризации посредством химического связывания ртути имеют один общий недостаток: образуют продукт, который требует захоронения на специализированном полигоне, что усложняет технологию демеркуризации увеличивает стоимость работ;
- 2) наименее сложным в техническом смысле является локализация ртутного загрязнения и последующая иммобилизация ртути;
- 3) иммобилизация ртути является наиболее технологичным способом демеркуризации ртути в почве в связи с отсутствием проблем с перемещением большого объема грунтов и отсутствием необходимости депонирования побочных продуктов демеркуризации на специализированных полигонах;
- 4) из всех рассмотренных доступных технологий и средств иммобилизации ртути в почве наиболее эффективным, простым в применении нам представляется технология иммобилизации ртути с применением производимого японской компанией Taiheiyo Cement Corporation препарата Denite®.

Действие исследуемого в данной работе препарата Denite<sup>®</sup>CR направлено на химическое связывание ряда элементов-мишеней, так что он может применяться при обработке почвы, загрязненной сразу несколькими тяжелыми.

Denite<sup>®</sup>CR иммобилизует тяжелые металлы и другие опасные субстанции в загрязненной почве посредством следующих механизмов:

- продукт образует стабильные, нерастворимые гидроксиды с тяжелыми металлами и другими токсичными субстанциями, предупреждая таким образом их вымывание;
- катионы Denite<sup>®</sup> CR образуют с тяжелыми металлами нерастворимые соли, препятствуя их вымыванию;
- тяжелые металлы и другие токсичные вещества адсорбируются продуктами гидратации Denite<sup>®</sup> CR и формируют кристаллы.

Лабораторные исследования велись в аккредитованной аналитической лаборатории Испытательного центра АО «Каустик». В ходе лабораторных исследований были использованы приборы, имеющие государственную поверку и внесенные в Госреестр Республики Казахстан. Навески проб почвы и вводимого препарата взвешивались на аналитических весах (рисунок 1).



Рисунок 1 – Электронные аналитические весы RADWAG AS220/X

Подготовленные усредненные пробы высушивались до нормальных условий (Н.У.) в сушильном шкафу (рисунок 2).



Рисунок 2 – Шкаф сушильный

Содержание ртути в почвах, вытяжках из них и растениях определялись методом атомной абсорбции на спектрометре PA-915+, оснащенном приставками PП-91 и PП-91С (рисунок 3). Нижний предел обнаружения данного метода для валовых содержаний ртути в почвах и растениях составляет 0,005 мг/кг, для вытяжек из почв — 0,0005 мг/кг. Систематическая ошибка анализа — 20 %.



Рисунок 3 — Анализатор ртути PA-915+ в комплекте с приставками РП — 91 и РП-91С

Метод анализа выглядит следующим образом: образец взятой почвы просушивают на воздухе (без кислоты, 1 моль/л) в массовом соотношении 3 %. После чего, в течение двух часов беспрерывно встряхивают, периодически останавливаясь от 10 до 30 минут, при необходимости можно прибегнуть к центрифуге, отфильтровывают супернатант мембранным фильтром с размером пор 0,45µm, собирают отфильтрованную жидкость и измеряют концентрацию ртути [8].

Далее нагревают на воздухе, (до определенного постоянного состояния), просеивают навеску более 50 грамм на сите с диаметром ячеек 2 мм, смешивают с жидкостью (соляная кислота), для доведения рН до  $5.8\sim6.3$  в массовом соотношении 10~% (соотношение твердых и жидких веществ 1:10). После чего, в течении 6 часов беспрерывно встряхивают, периодически останавливаясь от 10~до 30~ минут, при необходимости можно прибегнуть к центрифуге, отфильтровывают супернатант мембранным фильтром с размером пор  $0,45\mu$  m, собирают отфильтрованную жидкость и измеряют концентрацию ртути.

После отбора проб почвы и изучения характеристик и свойств иммобилизатора Denite<sup>®</sup> CR мы приступили к лабораторному этапу - обработке проб грунта препаратом Denite. В этой связи были произведены добавления Denite в почву в лабораторных условиях по следующей схеме:

- 1) подготовили 33 пробы почвы массой 100 г и добавили к ним 10 мг препарата Denite и 10 мл воды (рисунок 4);
  - 2) механическим способом перемешали почву, препарат и воду;
- 3) распределили образцы в трёх температурных режимах, по 11 образцов в каждом, где буквы соответствуют определенной температуре. А) -30 °C; В) 0 °C; С) 30 °С. Таким образом имитировался полный сезонный цикл замерзания-оттаивания-нагрева (рисунок 5). При этом, в эксперименте намеренно применялись среднемаксимальные зимние и летние температуры, типичные для сезонных колебаний в условиях г. Павлодара. Все эксперименты проводились в трёх повторностях, за результат принималось среднее значение;
  - 4) выстаивание в течение 7 суток для застывания препарата Denite;
  - 5) прилили 100 мл воды к каждой пробе и перемешали;
- 6) провели фильтрование водных вытяжек из проб почвы (рисунок 6), подготовили их к анализу (рисунок 7).

Для точности эксперимента повторили данный опыт три раза. Результаты анализа концентрации ртути в образцах почвы представлены в Таблице 2.

Аналогично мы провели следующее испытание. Подготовили 33 пробы почвы массой 100 г и добавили 100 мг препарата Denite. Все пробы выдержали в 3 температурных режимах по 7 суток. В такой последовательности -30°C, 0°C, 30 °C. После этого также подготовили водные вытяжки к анализу [9; 118].





Рисунок 4 — Смешивание почвы с препаратом Denite

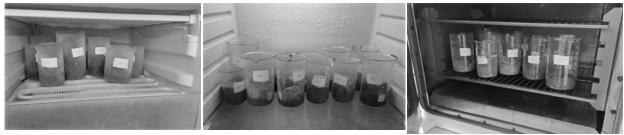


Рисунок 5 - Имитация климатических условий при температурах -30°C, 0°C, +30°C



Рисунок 6 – Фильтрование

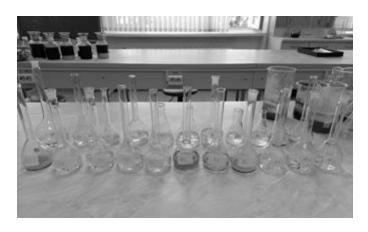


Рисунок 7 – Водные вытяжки из проб почвы, обработанной препаратом Denite®CR

## Результаты

В Таблице 2 представлены результаты лабораторного исследования на спектрометре РА-915+.

Таблица 2 — Эффективность связывания водорастворимых форм ртути препаратом Denite $^{\text{®}}$ CR в процентном отношении

	(территория ј		Прог			nite®CR ртути
загрязнения Северной промзоны г. Павлодар)		из почвенных образцов				
		(водорастворимая форма), %				
			- 30°C	$0^{\circ}$ C	+30°C	Средний в
						точке
водоём-накопитель сторона, 100 м, 10 см	Былкылдак,	квнжо	56,98	38,49	35,85	43,77
водоём-накопитель сторона 100 м, 30 см	Былкылдак,	квнжо	85,71	81,12	48,98	71,94

Продолжение таблицы 2

водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона, 20 м, 10 см	94,39	53,57	91,58	79,85
водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона, 20 м, 30 см	95,83	73,96	50,69	73,50
территория по периметру ртуть содержащих прудов, юго-западная сторона, 50 см	36,19	28,73	30,22	31,72
территория по периметру ртуть содержащих прудов, юго-западная сторона 80 см	75,90	6,02	65,06	49,00
территория разрушенной насосной №6 10 см	54,04	74,55	83,98	70,86
территория разрушенной насосной №6 30 см	94,09	95,70	85,48	91,76
территория проведения демеркуризационных работ, установка термического извлечения ртути из бетона, северная сторона	98,86	73,46	78,95	83,75
территория проведения демеркуризационных работ, корпус 31	97,00	95,03	98,11	96,71
Среднее	78,90	62,06	66,89	69,28

## Обсуждение

Полученные результаты демонстрируют, что препарат Denite®CR сохраняет эффективность связывания ртути и после выдержки при экстремальных температурах, наблюдаемых в г. Павлодар в зимний и летний периоды года, со значительным процентом иммобилизации водорастворимых форм ртути, в среднем до 69%. В таблице 3 представлены результаты исследования эффективности препарата Denite®CR.

Таблица 3 – Изменение эффективности препарата Denite®CR после проведения климатических тестов

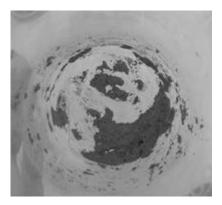
N 5 5 6	Концентрация ртути в вытяжках образцов почвы при введении Denite®CR 10 г/ 100 г почвы, мг/дм <sup>3</sup>				
Место отбора проб (территория ртутного загрязнения Северной промзоны г. Павлодар)	Исходное содержание без препарата (контроль)	После климатического цикла (- 30, 0, +30 °C)	Снижение содержания водорастворимой ртути на %		
водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона, 100 м, 10 см		0,0206	22,26		
водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона 100 м, 30 см	0,0098	0,0066	32,65		
водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона, 20 м, 10 см	0,0196	0,0140	28,57		
водоём-накопитель Былкылдак, южная сторона, 20 м, 30 см	0,0144	0,0097	32,64		
территория по периметру ртуть содержащих прудов, юго-западная сторона, 50 см		0,0240	10,45		
территория по периметру ртуть содержащих прудов, юго-западная сторона 80 см		0,0033	60,24		
территория разрушенной насосной №6 10 см	0,0334	0,0238	28,74		
территория разрушенной насосной №6 30 см	0,0186	0,0038	79,57		

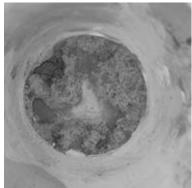
Продолжение табл
------------------

проделжение таслицы 2			
территория проведения демеркуризационных работ, установка термического извлечения ртути из			
бетона, северная сторона	0,0219	0,0065	70,48
территория проведения демеркуризационных работ, корпус 31	2,0482	0,4863	76,26

Как видно из таблицы 3, образованные препаратом водонерастворимые комплексы с ртутью остаются достаточно стабильными даже после прохождения полного цикла замерзания-оттаивания, при этом Denite®CR сохраняет способность удерживать ртуть в среднем на 44 %. Для сравнения надо помнить, что нормируемое значение ртути в почве – предельно-допустимая концентрация (ПДК) 2,1 мг/кг; в воде 0,0005 мг/дм<sup>3</sup>.

В стаканах, в которых мы смешивали почву с препаратом Denite, образовались прочные соединения, по твердости похожие на камни (рисунок 8). Полагаем, что это образовались водонерастворимые соли ртути. Чтобы проверить устойчивость соединений в кислой и щелочной среде, мы осуществили опыт с кислотами и щелочами.





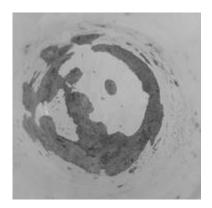


Рисунок 8 – Каменные образования

Мы провели опыты с воздействием на них  $H_2SO_4$  (конц) и HCl (конц) (рисунок 9). Затем 30% NaOH (рисунок 10), соединения при этом не разрушились, остались такими же прочными. Можно сделать вывод о том, что компоненты, входящие в состав препарата Denite, прочно связались со свободной ртутью, и получившиеся соединения не поддаются воздействию кислот и щелочей, а также не растворяются в воде.

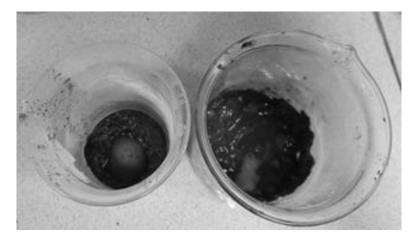


Рисунок 9 – Воздействие кислотами на образцы почвы

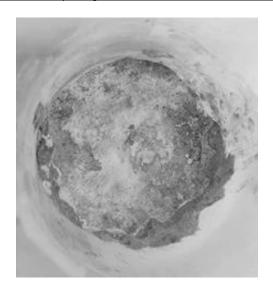


Рисунок 10 – Почва после воздействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и NaOH

Как мы выяснили опытным путем, кислоты и щелочи не разрушают образованные соединения ртути и препарата Denite. Значит, кислая и щелочная среда не могут препятствовать эффективному действию препарата. Мы убедились, что препарат Denite обеспечивает стабильный иммобилизирующий эффект, несмотря на внешние факторы, такие как температура, кислая и щелочная среда. Демеркуризация почвы с применением иммобилизатора Denite позволит перевести почву загрязненной территории в разряд категорий, безопасных как для здоровья людей, так и для проведения сельскохозяйственных и промышленных работ.

### Заключение

В данной статье экспериментально доказано эффективное воздействие препарата Denite®CR на загрязненную ртутью почву, выражающееся в снижении подвижных форм ртути и уменьшении её элюирования в условиях почв и грунтов Северной промзоны г. Павлодар. Иначе говоря, значительная часть имеющихся в почве соединений ртути переводится из активной формы в связанную; демеркуризация почвы может производиться без извлечения ртути. Проведенные исследования свидетельствуют о сохранении иммобилизирующей способности препарата в кислой и щелочной среде, при экстремальных летних и зимних температурах, а также после нескольких циклов замерзания-оттаивания. Это даёт возможность однократного введения препарата на протяжении нескольких лет. Демеркуризация почвы с применением иммобилизатора Denite позволит перевести почву загрязненной территории в разряд категорий, безопасных как для здоровья людей, так и для проведения сельскохозяйственных и промышленных работ.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Омирбек А.Ж. Концепция реабилитации объектов демеркуризации и накопителя сточных вод Былкылдак / А.Ж. Омирбек, С.В. Могилюк, А.Д. Ахметов, С.К. Акишева. Павлодар: РИО Инновационного Евразийского университета, 2016. 180 с.
- 2 Сайт ЗАО «Итомак» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://itomak.ru/
- 3 An official website of the United States government [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://frtr.gov/matrix/default.cfm
- 4 Сайт ООО ТД «ХИММЕД» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://chimmed.ru/news/ustanovka-dlya-demerkurizacii-pochvy-id=33
- 5 Сайт ООО «Дреко» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.dreko.ru/prod\_ort.php 6 Сайт «Атомная энергия 2.0» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.atomicenergy.ru/news/2021/05/31/114323
- 7 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: ГОСТ 17.4.3.01 83. [Введен в действие от 1984-07-01]. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984. 70 с.
- 8 Почвы. Грунты. Определение содержания ртути атомно-абсорбционным методом с пиролитическим разложением проб МКС: СТ РК 2344-2013. [Введен в действие от 2014-07-01]. Астана: РГП «КазИнМетр», 2014.-52 с.

9 Дюсеналин Б.К., Копеева К.К., Тымкива Г.В., Телкен Ф.А. Эффективность иммобилизатора Denite в демеркуризации тяжелых металлов на территории Северной промзоны г. Павлодар / Торайгыровские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции (28 октября 2022 года). – Павлодар: Торайгыров университет, 2022. – С. 118-122.

### REFERENCES

- 1 Omirbek, A.ZH., Mogilyuk, S.V., Akhmetov, A.D., & Akisheva, S.K. (2016). Kontseptsiya reabilitatsii ob»yektov demerkurizatsii i nakopitelya stochnykh vod Bylkyldak [The concept of rehabilitation of demercurization facilities and the wastewater storage tank Bylkyldak]. Pavlodar: RIO Innovatsionnogo Yevraziyskogo universiteta [in Russian].
- 2 Sayt ZAO «Itomak» [Site CJSC «Itomak»]. itomak.ru Retrieved from https://itomak.ru/ [in Russian].
- 3 An official website of the United States government [An official website of the United States government] frtr.gov. Retrieved from https://frtr.gov/matrix/default.cfm [in English].
- 4 Sayt OOO TD «KHIMMED» [Site LLC TH «HIMMED»]. chimmed.ru Retrieved from https://chimmed.ru/news/ustanovka-dlya-demerkurizacii-pochvy-id=33 [in Russian].
- 5 Sayt OOO «Dreko» [Site Dreko LLC]. dreko.ru Retrieved from https://www.dreko.ru/prod\_ort.php [in Russian].
- 6 Sayt «Atomnaya energiya 2.0» [Site «Nuclear Energy 2.0»]. atomic-energy.ru Retrieved from https://www.atomic-energy.ru/news/2021/05/31/114323 [in Russian].
- 7 Okhrana prirody. Pochvy. Obshchiye trebovaniya k otboru prob [Protection of Nature. Soils. General Sampling Requirements]. (1984). HOST 17.4.3.01 83 from 1st July 1984. Moscow: Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam [in Russian].
- 8 Pochvy. Grunty. Opredeleniye soderzhaniya rtuti atomno-absorbtsionnym metodom s piroliticheskim razlozheniyem prob MKS [Soils. Soils. Determination of mercury content by atomic absorption method with pyrolytic decomposition of MCS samples]. (2014). ST RK 2344-2013 from 1st July 2014. Astana: RGP «KazÏnMetr» [in Russian].
- 9 Dyusenalin, B.K., Kopeyeva, K.K., Tymkiva, G.V., Telken, F.A. (2022). Effektivnost' immobilizatora Denite v demerkurizatsii tyazhelykh metallov na territorii Severnoy promzony g. Pavlodar [The effectiveness of the Denite immobilizer in the demercurization of heavy metals in the territory of the Northern industrial zone of Pavlodar]. Toraigyr readings '22: XIV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya (28 oktyabrya 2022 goda) 14th International Scientific and Practical Conference. (pp. 118-122). Pavlodar: Toraigyrov universitet [in Russian].

# **А.К.** Свидерский<sup>1</sup>, Б.К. Дюсеналин<sup>1</sup>, Г.В. Тымкива<sup>1</sup> Инновациялық Еуразия университеті, Қазақстан

# Denite иммобилизаторын қолдану арқылы ауыр металдарды (сынапты) демеркуризациялауды жүргізу және оның топыраққа әсері

Павлодар қаласының Солтүстік индустриалды аймағы аумағында «Былқылдақ» өнеркәсіптік ағынды су қоймасы ауданында жердің кейбір аудандарында топырақтың сынаппен ластануы стандартты мөлшерден асып, сынап бойынша ШРК-дан жоғары (2,1 мг/кг) 500 немесе одан да есе көп болып табылады. Топырақтың 0-0,25 м жер үсті қабатында шашыраған сынаптың жалпы массасы шамамен 2,8 т., ал ластанған топырақтың массасы шамамен 208 000 тонна. Аумақтың ластануы кеңестік дәуірден қалған тарихи кезеңге жатады.

Мақсаты - эксперименталды зерттеуді пайдалана отырып, Павлодар қаласының Солтүстік өнеркәсіптік аймағындағы сынаппен ластану аумағының нақты далалық жағдайында жапондық Denite® препаратымен сынапты топырақта химиялық байланыстыру (иммобилизациялау) тиімділігін анықтау. Сондай-ақ экстремалды қысқы мен жазғы температурада және ашық топырақтағы маусымдық тербелістерде препараттан түзілген ерімейтін сынап қосылыстарының тұрақтылығын анықтау.

Зерттеу үшін «конверт» әдісімен сынаппен ластану ошақтарындағы 11 нүктеден топырақ үлгілері алынды. Зертханалық зерттеулер «Каустик» АҚ-ның сынақ орталығының аккредиттелген аналитикалық зертханасында жүргізілді. Зертханалық зерттеулер барысында мемлекеттік тексеруден өткен және Қазақстан Республикасының Мемлекеттік тізіліміне енгізілген құрылғылар пайдаланылды. Топырақ үлгілері және енгізілген препарат

аналитикалық таразыда өлшенді. Топырақ үлгілері де Denite® препаратымен өңделді, алынған препараттар тұрақтандырылды, су сығындылары дайындалды. Топырақтардағы, олардан алынған сығындылардағы және өсімдіктердегі сынаптың мөлшері РП-91 және РП-91С кондырмаларымен жабдықталған РА-915+ спектрометрінде атомдық абсорбция әдісімен аныкталды. Зерттеулер нэтижесінде Denite® топырақтағы сынапты химиялык байланыстырудағы тиімділігі тәжірибе жүзінде дәлелденді және топырақтағы сынаптың әртүрлі концентрацияларында оның оңтайлы мөлшерлері анықталды. Сынапты химиялық иммобилизациялау технологиясының оң сынақтарының нәтижесінде Солтустік өнеркәсіптік аймақ аумағында сынаппен ластанған топырақты демеркуризациялау мәселесін практикалық шешу перспективасы пайда болды. Сынақтардың нәтижесінде әзірленген ұсынымдар Denite® препаратын пайдалана отырып, Павлодар қаласының Солтүстік өнеркәсіптік аймағы аумағындағы топырақтарда сынапты толық иммобилизациялау бойынша толық ауқымды жұмыстарды одан әрі жүргізу мүмкіндігін қарастыруға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: сынаппен ластану, ауыр металдар, Былқылдақ көлі, демеркуризация, Denite® иммобилизаторы, топырақ.

# **A.K. Sviderskii<sup>1</sup>, B.K. Diusenalin<sup>1</sup>, G.V. Tymkiva<sup>1</sup>** Innovation University of Eurasia, Kazakhstan

# Carrying out the demercurization of heavy metals (mercury) using the Denite immobilizer and its effect on the soil

On the territory of the Northern industrial zone of Pavlodar in the area of the industrial wastewater reservoir «Bylkyldak» in some areas of the earth there is soil contamination with mercury, exceeding the MPC for mercury (2.1 mg/kg) by 500 times. The total mass of mercury dispersed in the surface layer of soils is 2.8 tons. The mass of contaminated soil is approximately 208,000 tons. Pollution of the territory is historical.

The purpose of the article is to determine the efficiency of chemical binding (immobilization) of mercury in the soil with the Japanese drug Denite® in real field conditions of the territory of mercury contamination in the Northern industrial zone of Pavlodar using an experimental study; to determine the stability of insoluble mercury compounds formed by the preparation at extreme winter and summer temperatures and seasonal fluctuations in open ground.

Soil samples were taken for the study at 11 points in the centers of mercury pollution. Laboratory studies were carried out in an accredited analytical laboratory of the Testing Center of JSC Caustic. Soil samples were treated with Denite®, the preparations obtained were stabilized, and water extracts were prepared. The content of mercury in soils, extracts from them, and plants was determined by the atomic absorption method on a RA-915+ spectrometer equipped with RP-91 and RP-91S attachments. As a result of research, the effectiveness of Denite® in the chemical binding of mercury in the soil has been proven and its optimal dosages have been determined. As a result of the positive tests of the technology of chemical immobilization of mercury, the prospect of a practical solution to the issue of demercurization of mercury-contaminated soil on the territory of the Northern industrial zone appeared.

Keywords: mercury pollution, heavy metals, lake Bylkyldak, demercurization, Denite® immobilizer, soil.

Дата поступления рукописи в редакцию: 27.02.20213 г.