

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ГПС МЧС РОССИИ

На правах рукописи

Новоселова Елена Александровна

**МЕТОДИКА ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ
РЕЦЕПТУРАМИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА В
УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА**

**05.26.02 – безопасность в чрезвычайных ситуациях
(нефтегазовая отрасль)**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Ивахнюк Григорий Константинович
доктор химических наук, профессор

Санкт-Петербург, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 Состояние вопроса контроля металлической ртути при эксплуатации объектов нефтегазового комплекса. Постановка задач исследования.....	14
1.1 Обзор публикаций и ранее выполненных исследований по данной тематике	14
1.1.1 Общие сведения о ртути. Ее физические, химические и токсикологические свойства.....	14
1.1.2 Аналитические данные содержания ртути в нефти и газе России. Нефть на Крайнем Севере.....	24
1.1.3 Распределение ртути в биосредах. Влияние малых доз ртути на здоровье.....	27
1.1.4 Анализ методов и приборов определения ртути	34
1.1.5 Анализ способов проведения демеркуризационных мероприятий.....	43
1.2 Основные задачи по разработке способов контроля ртути и способов проведения демеркуризации исследуемых поверхностей.....	59
Выводы по главе 1.....	62
Глава 2 Объекты и методы исследования процессов демеркуризации.....	64
2.1 Фотоколориметрические методы исследования.....	64
2.2 Спектральные методы исследования.....	67
2.3 Качественный метод исследования.....	68
2.4 Методы количественного определения ртути.....	71
2.5 Математическое моделирование химических процессов.....	74
Выводы по главе 2.....	76
Глава 3 Теоретический анализ диаграммы E-pH системы Hg–H ₂ O в присутствии окислителей для оптимизации состава демеркурирующих рецептур. Низкотемпературные демеркуризаторы. Математическая модель прогнозирования факторов химической без-опасности в	

чрезвычайных ситуациях	78
3.1 Анализ диаграмм $E-pH$ в присутствии основных демеркуризаторов....	78
3.1.1 Демеркуризация элементарной серой и полисульфидами.....	78
3.1.2 Демеркуризация хлоридом железа (III) $FeCl_3$ в кислой среде.....	83
3.1.3 Демеркуризация перманганатом калия.....	83
3.1.4 Демеркуризация оксидами хлора.....	85
3.2 Пример моделирования демеркуризирующей рецептуры на основе модели «потенциал- pH ».....	86
3.2.1 Исходные термодинамические данные для расчётов.....	86
3.2.2 Анализ диаграммы $E-pH$ для системы $Hg-ClO_2-Cl_2-H_2O$	89
3.3 Математическая модель прогнозирования опасностей при чрезвычайных ситуациях.....	91
Выводы по главе 3.....	95
Глава 4 Разработка хлорсодержащих рецептур, применимых в условиях низких температур для демеркуризации поверхностей технологических площадок и оборудования объектов нефтегазового комплекса	97
4.1 Разработка новых способов демеркуризации исследуемых поверхностей.....	97
4.1.1 Разработка методик нанесения ртути на исследуемые поверхности.....	97
4.2 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода.....	101
4.2.1 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода.....	101
4.2.2 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (I) в воде.....	120
4.3 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (IV).....	122

4.3.1 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (IV) в тетрахлориде углерода	122
4.3.2 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (IV) в воде.....	127
4.4 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода.....	129
4.5 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе хлора в тетрахлориде углерода	133
Выводы по главе 4.....	141
Глава 5 Разработка метода определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса. Разработка методических основ организации процессов демеркуризации на основе предложенных хлорсодержащих рецептур в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях.....	145
5.1 Исследование процессов загрязнения ртутью различных поверхностей.....	145
5.2 Исследование метода Полежаева по его применению для анализа загрязненности ртутью исследуемых поверхностей.....	147
5.2.1 Определение паров ртути в воздухе методом Полежаева.....	147
5.2.2 Использование метода Полежаева для определения ртути в пористых материалах. Определение коэффициента извлечения ртути из окрашенных поверхностей и других пористых материалов.....	153
5.2.3 Использование метода Полежаева для определения ртути на исследуемых поверхностях.....	157
5.2.4 Определение степени влияния качества используемых реактивов на контрастность стандартной шкалы.....	159
5.2.5 Особенности определения ртути на загрязненных поверхностях.....	161

5.2.6	Определение загрязненности поверхностей ртутью при непосредственном контакте металлической ртути с исследуемой поверхностью.....	164
5.2.7	Использование метода Полежаева для определения ртути в стекле люминесцентной лампы	167
5.3	Разработка методических основ по применению разработанных демеркуризаторов.....	182
	Выводы по главе 5.....	186
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	189
	Литература.....	194
	Приложение А.....	214
	Приложение Б.....	215
	Приложение В.....	220
	Приложение Г.....	225
	Приложение Д.....	232

ВВЕДЕНИЕ

Многие виды деятельности человека, в том числе нефте- и газопереработка и добыча, связаны с негативным воздействием на людей и окружающую среду. Объемы добычи и потребления нефти возрастают. Одновременно с ростом добычи данного топливного сырья истощается наиболее качественная часть ресурсов. В разработку включаются месторождения нефти и газа, которые обогащены опасными токсическими элементами, в том числе ртутью, расположенные на Крайнем Севере. К месторождениям Крайнего Севера относятся нефтяное месторождение Приразломное, месторождения Ханты-Мансийского АО, Ямало-Ненецком АО, Сахалине и др. Содержание ртути в нефти изменяется от 3×10^{-3} до 6,9 мг/кг (Таблица 1), пределы содержания ртути в свободных газах 5×10^{-8} – $1,4 \times 10^{-5}$ г/м³. Помимо стандартных технологий добычи нефти в перспективе может использоваться метод гидроразрыва пласта, применение которого может привести к увеличению количества тяжелых металлов в добываемой нефти, в том числе ртути.

Таблица 1 – Содержание ртути в нефти

Регион	Месторождение	Содержание ртути, мг/кг
Сахалин	Ай-Куруское месторождение	0,043
Ямало-Ненецком АО	Русское	0,32–0,36
Арктический шельф	Приразломное	0,42–0,46

Нефть поступает из скважин в виде водной эмульсии с пластовой водой. Большая часть ртути расположена в пластовой воде и механических примесях. Перед транспортировкой потребителям из нефти должны быть удалены газ, механические примеси, вода и соли. Основная часть ртути высвобождается при первичной переработке сырья и поступает в отходы нефтеперерабатывающих предприятий в виде нефтешлама.

Шламы, содержащие ртуть, также образуются при зачистке резервуаров и емкостей для хранения нефти, и нефтепродуктов, магистральных трубопроводов, в которых амальгируется ртуть при прохождении по ним газа. Кроме полигонов промышленных отходов, нефтешлам депонируется в шламонакопителях, емкостях, шламовых амбарах, открытых площадках, подземных резервуарах, расположенных на самом предприятии. При разгерметизации таких хранилищ, помимо испарения углеводородов, происходит высвобождения паров ртути в окружающую среду и быстрое насыщение воздуха ее парами, что представляет собой опасность для работников предприятий и населения окрестных территорий. Ртуть испаряется с довольно высокой скоростью через слои воды и других жидкостей. Ртуть проникает сквозь многие строительные материалы с образованием «ртутного депо», легко собирается из воздуха отделочными материалами, откуда за счет процесса десорбции она снова может при изменении внешних условий попадать в атмосферу. Также, проявление химически опасных факторов, способных приводить к поражению населения и загрязнению территорий складывается при эксплуатации приборов, систем и механизмов с ртутным наполнением, при разгерметизации оборудования, работающего под давлением с ртутными катализаторами. Низкие температуры существенно влияют на надежность техники, сосудов и аппаратов, ухудшая физическое состояние узлов и элементов, увеличивают хрупкость стали, усугубляя износ и риск возникновения чрезвычайных ситуаций. Поток отказов оборудования в зимнее время увеличивается по сравнению с летним временем и может достигать десятикратной величины. Вместе с тем, температурный фактор влияет не только на надежность и безотказность оборудования, но и на риск возникновения чрезвычайных ситуаций.

В настоящее время отсутствуют демеркуризаторы и инструкции по применению демеркуризаторов, применяемых при низких температурах в условиях Крайнего Севера, отсутствуют методические указания по контролю полноты демеркуризации, использование которых позволит повысить эффективность аварийно-спасательных работ при ликвидации ЧС, отсутствует

доступный способ контроля полноты демеркуризации, удовлетворяющий такому требованию, как: точность выполнения анализа, отсутствуют демеркуризаторы, обладающие 100%-ным коэффициентом очистки. Имеющиеся демеркуризаторы обладают большим временем демеркуризации (1,5–2 суток).

В связи с этим, совершенствование мероприятий по обеспечению безопасности в условиях чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением, а также при эксплуатации технических средств с ртутным заполнением, работающих в условиях низких температур, в первую очередь, должно быть связано с решением задач, направленных на выявление и контроль источников химической опасности, предотвращение загрязнения воздушной среды от химически опасных веществ. Решающиеся при ликвидации чрезвычайных ситуаций задачи входят в перечень основных направлений химической безопасности.

Из анализа существующего состояния обеспечения химической безопасности при обращении с металлической ртутью следует, что до настоящего времени вопросы ликвидации последствий загрязнения ртутью (демеркуризации) окончательно не решены и требуют совершенствования существующих способов демеркуризации и разработки методики контроля наличия ртути на поверхностях технологических площадок. Результаты контроля используются для принятия решения по нормализации химической обстановки – проведения демеркуризации. В настоящее время среди используемых технических средств контроля загрязнения атмосферы имеется индикаторная трубка ИТМ-11, которая определяет загрязнение ртутью воздуха в пределах от $(3-5) \times 10^{-3}$ мг/м³ до 1×10^{-1} мг/м³. Другие быстрые и доступные средства контроля ртути отсутствуют. Таким образом, современные методы и средства контроля ртути в воздушной среде не вполне удовлетворяют требованиям к показателям диапазона измерений и точности. Кроме того, велика вероятность выдачи ложной информации о концентрации ртути, особенно при низких температурах, т.к. наличие паров ртути в атмосфере помещения сильно зависит от температуры окружающей среды. В

результате количество определяемого вещества (ртути) уменьшается в некоторых случаях на порядок, что не обеспечивает объективности контроля.

Одной из основных проблем охраны окружающей среды, безопасности в промышленности, обеспечения обитаемости людей в экологически замкнутых помещениях является борьба с загрязнением воздуха.

Диссертационная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов аналитического определения ртути на поверхностях технологических площадок объектов нефтегазового комплекса и демеркуризации в аварийных ситуациях при разгерметизации оборудования, работающего под давлением. Выявленные в работе данные явились научно-методической основой для совершенствования методик контроля величины загрязненности поверхностей ртутью и проведения демеркуризации за короткие промежутки времени в условиях низких температур, характерных для Крайнего Севера.

Сконцентрировав в себе колоссальные запасы различных видов энергии, вредных химических веществ и материалов, нефтегазовый комплекс стал источниками постоянных техногенных воздействий на биосферу. Это свидетельствует о высокой значимости в современных условиях проблемы снижения техногенного риска, обеспечения безопасности и защиты человека от вредных воздействий. В решении этой проблемы важная роль принадлежит разработке и внедрению системы мероприятий организационного, технического, экономического, нормативно-правового и научно-исследовательского характера. Одним из приоритетных направлений ее развития является научно-методическое обеспечение мониторинга источников и факторов антропогенных воздействий, нейтрализации вредных химических веществ, оценки загрязнений окружающей среды при авариях на объектах, обладающих высокой химической опасностью [1-8].

Цель исследования – повысить эффективность способов демеркуризации объектов нефтегазового комплекса за счет использования разработанных хлорсодержащих рецептур в условиях Крайнего Севера при проведении работ по

ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением.

Научные задачи исследования – разработка способов, применимых в условиях низких температур, для демеркуризации поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса при чрезвычайных ситуациях; разработка метода определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса; разработка методических основ организации процессов демеркуризации на предприятиях нефтегазового комплекса в условиях чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением, при низких температурах.

Объект исследования – процессы демеркуризации, протекающие на поверхности технологических площадок объектов нефтегазового комплекса, загрязненных металлической ртутью, а также процессы демеркуризации технических средств, содержащих ртуть, строительных конструкций и материалов, люминофоров люминесцентных ламп.

Предмет исследования – особенности реализации процессов демеркуризации с применением хлорсодержащих рецептур на поверхностях технологических площадок объектов нефтегазового комплекса в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях.

Методы исследования: современные физико-химические методы аналитических измерений (спектрофотометрический, фотометрический, колориметрический, ион-селективный, рентгено-структурный).

Научная новизна результатов заключена:

– в разработке новых способов демеркуризации поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса на основе применения хлорсодержащих рецептур в условиях низких температур поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса;

- в разработке метода определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса путем модификации метода Полежаева;
- в разработке на основе предложенных способов методических основ организации процессов демеркуризации на предприятиях нефтегазового комплекса в условиях чрезвычайных ситуаций при низких температурах.

Практическая значимость результатов состоит в том, что:

- разработаны способы и средства предотвращения поражения людей от загрязнения поверхностей металлической ртутью при разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением и при ее проливах на объектах нефтегазового комплекса;
- обеспечено повышение уровня химической безопасности при авариях и чрезвычайных ситуациях, связанных с проливом ртути на рабочие поверхности предприятий нефтегазового комплекса, объектов хранения нефтепродуктов и транспорта;
- организован контроль содержания ртути на поверхностях технологических площадок при аварийных ситуациях для выявления невидимого ртутного загрязнения и после проведения демеркуризационных мероприятий;
- разработаны методические указания использования демеркуризующих рецептур на основе хлора и оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода для проведения работ по ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением, и инструкции по контролю эффективности демеркуризации.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы учтены и внедрены:

- в учебном процессе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);
- в практической деятельности ЗАО НТЦ «ТЭН» при проведении технического аудита опасных производственных объектов, при разработке деклараций промышленной безопасности на различных ОПО, при разработке

паспортов безопасности опасных производственных объектов, при разработке плана локализации и ликвидации аварий на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах (ПЛА);

– в практической деятельности ЗАО НДЦ НПФ «Русская лаборатория» при разработке деклараций промышленной безопасности на различных объектах промышленной безопасности, при разработке плана мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий (ПМПЛА), при разработке паспортов безопасности опасных производственных объектов, при разработке плана локализации и ликвидации аварий на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах (ПЛА).

Основные результаты, выносимые на защиту:

– способы демеркуризации поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса на основе применения хлорсодержащих рецептур в условиях низких температур поверхностей технологических площадок объектов нефтегазового комплекса;

– модифицированный метод Полежаева для определения невидимого ртутного загрязнения на поверхностях технологического оборудования после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса;

– методические основы организации процессов демеркуризации на предприятиях нефтегазового комплекса в условиях чрезвычайных ситуаций при низких температурах.

Апробация результатов исследования. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на:

1. Научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки – 2012» СПбГТИ (ТУ) 28–29 марта 2012 г.;

2. VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов с международным участием «Менделеев 2012» (СПбГУ) 3–6 апреля 2012 г.;

3. XVI Всероссийской научно-методической конференции «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах» 13–15 мая 2012 г.;

4. III научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки 2013» СПбГТИ (ТУ) 2–4 апреля 2013 г.

Публикации. Основные положения диссертационного исследования отражены в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки Российской Федерации в количестве 3 научных публикаций и в других изданиях (9 научных публикаций). Соискателем получен патент на изобретение способа демеркуризации поверхностей, загрязненных металлической ртутью.

Глава 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА КОНТРОЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ РТУТИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Обзор публикаций и ранее выполненных исследований по данной тематике

1.1.1 Общие сведения о ртути. Ее физические, химические и токсикологические свойства

Общие сведения о ртути. Ртуть – химический элемент, известный еще с доисторических времен [9–43; 44–47; 48; 49; 50; 51; 52; 53]. Первые сведения об организации ртутного производства в России относятся к 1725 г. [54]. Ртуть (лат. *Hudrargyrum*) – химический элемент 2 группы периодической системы Менделеева; атомный номер 80, атомная масса 200,59. Ртуть – элемент редкий и рассеянный, его содержание примерно $4,5 \times 10^{-6}\%$ от массы земной коры. Ртуть – тяжелый (плотность $13,52 \text{ г/см}^3$) металл серебристо-белого цвета, единственный металл, жидкий при обычных условиях. Затвердевает ртуть при минус $38,9 \text{ C}$, закипает – при $+357,25 \text{ C}$ [19]. При нагревании ртуть довольно сильно (всего в 1,5 раза меньше воды) расширяется, плохо проводит электрический ток и тепло – в 50 раз хуже серебра. Многие металлы хорошо растворяются в ртути с образованием амальгамы

Свойство ртути оставаться в жидком состоянии в интервале температур от -39°C до $+357^\circ\text{C}$ является уникальным; ртуть обладает малой упругостью пара при обычной температуре и большой упругостью при высокой, большим удельным весом, малой удельной теплоемкостью, низкой тепло- и электропроводностью. Ртуть, благодаря своим удивительным свойствам, занимает особое место среди других металлов и широко используется в различных сферах человеческой деятельности.

Много веков ртуть находит применение в самых разнообразных сферах человеческой деятельности. На использовании различных свойств ртути были

созданы самостоятельные отрасли промышленности. Ртуть применялась в медицине, фармацевтике, стоматологии, она служила теплоносителем в одном из первых реакторов на быстрых нейтронах, ртутные контакты служат датчиками положения. Важна ртуть и как катализатор, без нее не обходится производство синтетической уксусной кислоты, хлора, винилхлорида. Ртуть как катализатор применяли и в атомной промышленности при растворении отработавших урановых блоков. Ртуть входит в состав некоторых биоцидных красок для предотвращения коррозии и обрастания корпуса судов в морской воде [20; 21; 51; 53–61; 63–69; 70]. В то же время ртуть является чрезвычайно токсичным и широко распространенным загрязняющим веществом, т.к. поступает в среду обитания с выбросами, сточными водами и твердыми отходами самых разнообразных производств.

Ртуть причастна ко многим научным открытиям и техническим достижениям: изобретение Торричелли ртутного барометра, Амантоном и Фаренгейтом ртутного термометра, открытие сверхпроводимости Камерлинг-Оннесом, получившего в 1913 г. Нобелевскую премию, эксперименты Дж. Франка и Г. Герца, подтвердившие теорию строения атома Н. Бора, создание вакуум-насоса Ленгмюром и многое другое. Особое значение ртуть имела для развития аналитической химии и открытия многих химических элементов и их соединений. Карлу Шееле и Джозефу Пристли с помощью ртути удалось впервые получить аммиак, безводный хлористый водород и продукт их взаимодействия – кристаллический нашатырь. Английский химик Х. Дэви впервые получил щелочные и щелочноземельные металлы в виде амальгам на ртутном катоде; в 1910 году, на ртутном катоде Марии Кюри-Склодовской и Андрэ Дебьерну удалось выделить первый металлический радий. Нобелевской премии был удостоен чешский химик Я. Гейровский, создавший полярографический метод химического анализа с применением ртутного капельного электрода [20; 71–78].

Перспективно использование ртути в сплавах с цезием в качестве высокоэффективного рабочего тела в ионных двигателях. Металлическую ртуть используют в качестве балластной, термостатирующей и уплотняющей жидкости. Общеизвестно применение ртути в лагах, манометрах, вакуумметрах,

термометрах, в многочисленных конструкциях затворов, прерывателей, высоковакуумных насосах, всевозможных реле, терморегулирующих устройствах, при изготовлении взрывчатых веществ и пр. Ртуть используется в космических исследованиях: в США сконструированы бортовые электростанции, турбинки которых вращают пары ртути [9; 10; 20; 21; 44; 52; 80–87].

Биологические функции ртути до конца не выяснены. Известно, что она влияет на поглощение и обмен многих микроэлементов – меди, селена, цинка и др. Ежедневно с пищей человек поглощает 0,02–0,05 мг ртути. Ртуть постоянно находится в составе атмосферной пыли и аэрозолей твердых частиц в виде ее паров и летучих органических соединений [54].

Также ртуть является высоко токсичным и широко распространенным загрязняющим веществом окружающей среды, поскольку входит в состав выбросов, сточных вод и твердых отходов различных производств производств [17; 20; 54; 77–90]. Сегодня, загрязнение окружающей среды ртутью является одной из приоритетных проблем с точки зрения экологии и медицины [22], а одна из самых известных экологических трагедий XX столетия – болезнь минаматы – вызвана содержанием ртути в окружающей среде. Применение ртути в производственных процессах, использование ртутьсодержащих изделий и приборов в быту, здравоохранении, транспорте, в учебных и научных учреждениях приводит к загрязнению ртутью помещений, транспортных средств и территорий, и является актуальной проблемой экологии. Ртутная опасность – одна из главных для человека в XXI веке. В связи с этим возникает необходимость в проведении теоретических и экспериментальных исследований для разработки новых способов демеркуризации, доступных, эффективных и быстрых способов контроля наличия ртути в газо-воздушной среде и на поверхностях.

Физико-химические особенности ртути. Своеобразные физико-химические свойства ртути обуславливают высокую опасность загрязнения объектов ртутью и усложняют ее удаление с (из) загрязненных объектов.

При нормальных условиях ртуть представляет собой серебристый тяжелый жидкий металл. Испарение паров ртути происходит уже при комнатной

температуре. Скорость ее испарения зависит от температуры окружающей среды: при увеличении температуры давление насыщенного пара ртути резко увеличивается и напоминает экспоненциальную зависимость, представленную на Рисунке 1.1. Пары ртути тяжелее воздуха в 7 раз, бесцветны, не имеют ни вкуса, ни запаха. Наличие паров ртути в воздухе можно определить только с помощью аналитических реакций [10; 20; 21; 29; 39; 47; 49; 55–60; 74; 91–99].

Ртуть испаряется с очень высокой скоростью через слои воды и других жидкостей. Также без доступа свободного кислорода она растворима в органических растворителях и в воде [20; 63]. Ртуть проникает сквозь многие строительные материалы с образованием «ртутного депо». За счет процессов десорбции при механическом воздействии, повышении температуры и т.д. она может снова попадать в помещение [10; 20; 29; 100].

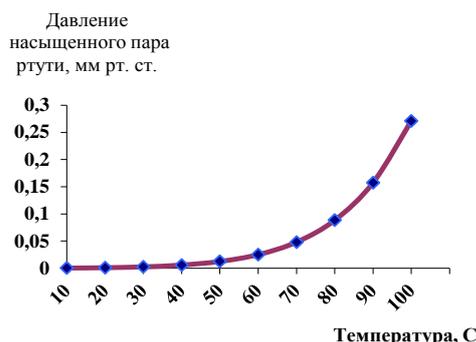


Рисунок 1.1 – Зависимость давления насыщенного пара ртути от температуры.

В интервале температур (273–423)К давление паров ртути P (Па) можно вычислить по формуле:

$$P = \left[(-16060/T) + 8,025 \right] \times 133. \quad (1.1)$$

В интервале температур (423–673)К – по формуле:

$$P = \left[(-103719/T) + 7,879 - 0,00019 \right] \times 133, \quad (1.2)$$

где T - абсолютная температура.

Из-за низкой вязкости ртуть при падении разбивается на мелкие частицы, что приводит к увеличению площади поверхности испарения, а ее высокое поверхностное натяжение обеспечивает высокую подвижность этих частиц и затрудняет локализацию ртутного пролива и проведение демеркуризационных мероприятий.

При растворении металлов (в том числе благородных) в ртути образуются амальгамы [10; 20; 21; 50–52; 58; 63; 93; 101]. Ртуть также негативно воздействует на отдельные сплавы металлов, в связи с чем может возникнуть межкристаллитная коррозия (ртуть является катодом по отношению к большинству металлов), жидкометаллическое охрупчивание. Это приводит к разрушению материалов оборудования [102]. Стали, легированные углеродом, кремнием, хромом, никелем, молибденом и ниобием, не амальгамируются. Амальгамирование может использоваться для обработки полосок из белой жести, медной или латунной проволоки для сбора небольших количеств пролитой ртути. Амальгамы ртути являются нестойкими соединениями и выделяют пары ртути в окружающую среду [103–104; 98].

Ртуть обладает большой адсорбционной способностью, поэтому различные газы, особенно пары органических веществ, хорошо адсорбируются на ее поверхности. В обычных условиях ртуть в воздухе покрывается пленкой, которая вскоре становится видимой, иногда твердой. До сих пор неизвестно, обусловлена ли она оксидами (или другими соединениями) самой ртути или оксидами посторонних металлов, присутствующих в ртути в виде примесей [95; 105]. Своеобразные физико-химические свойства ртути обуславливают высокую опасность загрязнения объектов ртутью и усложняют ее удаление с загрязненных объектов. Ртуть обладает довольно высоким поверхностным натяжением, среднюю величину которого при 20°C можно принять равной 470 дин/см. Примеси поверхностно-активных металлов и органические соединения понижают поверхностное натяжение ртути, причем в некоторых случаях это понижение достигает значительных величин.

Как правило, небольшие добавки поверхностно-активных металлов, наряду с тем, что они понижают поверхностное натяжение, значительно улучшают смачиваемость ртутью металлической арматуры, что существенно при создании ртутно-паровых энергетических установок. На границе раздела ртути с другими жидкостями, особенно органическими, поверхностное натяжение также заметно снижается на (25 – 30) %.

Ртуть обладает (*химические свойства*) высоким потенциалом ионизации [20; 49; 55; 56; 58; 63; 93; 97], благодаря чему она является относительно стойким в химическом отношении элементом: ртуть не растворима в соляной и серной кислотах, на воздухе при комнатной температуре она не окисляется. Нормальные электродные потенциалы реакций диссоциации равны соответственно 0,80; 0,91 и 0,86 В. Электрохимический эквивалент ртути со степенью окисления +1 равен 2,0789 мг/Кл, а со степенью окисления +2 равен 1,03947 мг/Кл. Для перевода металлической ртути в соли и другие соединения требуется использование сильных окислителей или комплексообразователей, что усложняет процесс химической демеркуризации. Высокое значение ионизационного потенциала ртути определяет ее способность легко восстанавливаться из различных соединений до металлического состояния, поэтому продукты химической демеркуризации с течением времени при изменении температуры и воздействием света, разлагаются.

Азотная кислота, царская водка и нагретая концентрированная серная кислота способны растворять ртуть. С галогенами ртуть образует почти недиссоциирующие, в большинстве своем ядовитые соединения. С серой она соединяется при комнатной температуре при растирании. При продолжительном нагреве до температур, близких к температуре кипения, ртуть соединяется с кислородом воздуха, образуя красный оксид ртути (II) HgO , который при дальнейшем нагревании снова распадается на ртуть и кислород [20; 49; 51; 52; 60; 63; 93; 106–108].

В соединениях ртуть может быть как двухвалентной, так и формально одновалентной. Как показывают результаты рентгено-структурного анализа в

соединениях ртути (I) содержится группировка атомов $-Hg-Hg-$. При электролитической диссоциации эта группировка не разрушается, в раствор переходит сложный ион Hg_2^{2+} . Большинство соединений ртути (I) труднорастворимо (исключение составляют нитрат, хлорат и перхлорат); соединения двухвалентной ртути, наоборот, отличаются хорошей растворимостью (исключение составляют сульфид, сульфат, роданид, йодид, оксалат и фосфат). Ртуть способна образовывать комплексные соединения с органическими молекулами, и с неорганическими ионами. В отличие от ионов ртути (I) ионы ртути (II) чрезвычайно склонны к комплексообразованию [49; 50; 109].

Ртутьорганические соединения устойчивы при комнатной температуре и мало реакционноспособны. Все органические соединения ртути, как правило, токсичны, а некоторые – выше токсичности ртути. Наиболее опасными являются ртутьорганические производные жирного ряда, которые намного более летучи, чем сама ртуть [61; 110].

Токсикологические свойства ртути. Широкое применение ртути для научных и практических целей, может быть не только полезной, но и вредной для всего живого. Ртуть относится к канцерогенным веществам, и при продолжительном ее депонировании в организме могут возникать грануломы и злокачественные опухоли. Ртуть и ее соединения являются чрезвычайно и высокотоксичными химическими веществами, принадлежат к числу тиоловых ядов и относятся к первому классу опасности [10; 13–21; 46; 56; 71; 72; 77; 111–115].

Основными источниками ртутных отравлений являются пары ртути [10; 19; 49; 51; 91–93; 97; 116]. При авариях, сопровождающихся проливом ртути, происходит ее дробление на капли различного диаметра, что приводит к резкому увеличению площади испарения ртути, накоплению их в щелях и других труднодоступных местах и, как следствие – к быстрому насыщению воздуха помещения ее парами. Количество испарившейся ртути пропорционально величине свободной поверхности и зависит от скорости движения воздуха над поверхностью ртути, от состояния поверхности, чистоты ртути и других факторов. Содержание паров

ртути в воздухе сильно зависит температуры. Так, максимальная концентрация паров ртути при 20°C составляет 15 мг/м³, а при возрастании температуры до 60°C концентрация паров ртути увеличивается в 21 раз и составляет 315 мг/м³, что наглядно представлено на Рисунке 1.2.

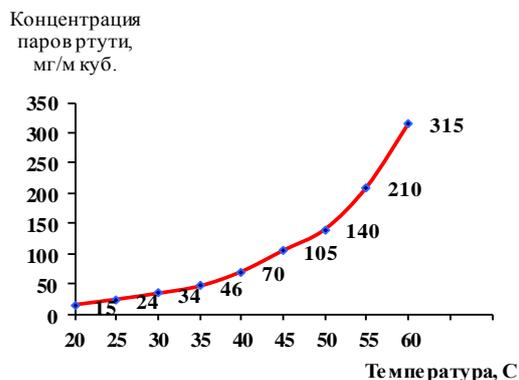


Рисунок 1.2 – Зависимость максимального содержания паров ртути в воздухе от температуры

Вдыхание паров ртути приводит к первоначальному накоплению ее в легких с последующим поступлением в кровоток, где она связывается с белками крови. В организме задерживается около 80% вдыхаемых паров ртути. Ртуть проникает в клетки различных органов, прежде всего почек, головного мозга, печени, накапливается в них и нарушая важные ферментативные процессы. Ртуть оказывает непосредственное влияние на деятельность центральной нервной системы. Выделение ртути из организма происходит очень медленно, в основном через почки [10; 19–21; 49; 117–120].

В зависимости от количества поступившей в организм ртути в виде ее паров или соединений выделяют острые и хронические формы интоксикации. Развитие той или иной формы интоксикации зависит от концентрации паров ртути во вдыхаемом воздухе и времени пребывания в зараженной атмосфере. При остром отравлении страдают главным образом органы пищеварения и почки, при хроническом – нервная система [92]. Большую роль играет состояние организма до и во время ингаляции зараженного воздуха: выполнение физической работы,

высокая температура воздуха вызывает повышение легочной вентиляции и усиление кровотока, что способствует увеличению количества поглощенной ртути [10; 19–21; 38; 121].

Острые отравления парами ртути редки и происходят при авариях с большим проливом ртути и проявляются быстро и резко, обычно при больших концентрациях – более $0,1 \text{ мг/м}^3$. Воздействие очень больших концентраций ртути от $0,5$ до 8 мг/м^3 приводит к летальному исходу или развитию тяжелых форм отравления [9]. При этом отмечают металлический привкус во рту, головную боль, общее недомогание, возбуждение, угнетение центральной нервной системы, падение кровяного давления, тошноту, боли в животе, рвоту; в последующем развивается тяжелое поражение почек. В более легких случаях на первых план выступают общая слабость, озноб, отсутствие аппетита, болезненность десен, желудочные расстройства [9; 10; 19–21; 53; 122].

Хронические отравления (меркуриализм, микромеркуриализм) наиболее часто встречающаяся форма отравлений, возникающая в результате длительного (от нескольких дней до нескольких лет) пребывания в зараженной парами ртути атмосфере. Концентрации паров ртути, вызывающие хронические интоксикации при ежедневном воздействии на организм, точно не определены, они составляют менее $0,01 \text{ мг/м}^3$. Первыми признаками хронического отравления парами ртути являются повышенная утомленность, слабость, сонливость, апатия, головные боли, головокружение, эмоциональная неустойчивость («ртутевая неврастения»). Развивается дрожание («ртутный тремор»), охватывающее сначала руки, веки, язык, а в тяжелых случаях – ног и всего тела. Возникает состояние повышенной психической возбудимости. Пострадавшие раздражены, угрюмы, часто плаксивы, у них появляются беспричинные страхи, забывчивость [9; 19; 49; 21; 123].

Острые отравления солями ртути во многом напоминают отравления парами ртути. К наиболее токсичным неорганическим соединениям относятся соли ртути (II) [19; 124]. Особую опасность представляют органические соединения ртути, которые намного токсичнее парообразной ртути, могут резорбироваться кожей, иногда вызывая образование волдырей [61]. Работы с металлической

ртутью должны выполняться в специально оборудованных помещениях, под вытяжными шкафами. Скорость воздуха в рабочем пространстве вытяжных шкафов должна составлять не менее 1 м/с, а температура воздуха в помещении – не выше 40°C. Из-за выделения паров ртути и ее соединений данные помещения не предназначены для хранения и приема пищи, а также для курения. Все работы должны проводиться в индивидуальной спецодежде: халате с длинными рукавами, перчатках и головном уборе. Необходимо работать с металлической ртутью в очках. Во время работы в пространстве с содержанием паров ртути в воздухе в 5 и более раз превышающими гигиенические нормативы необходимо использовать противортутные респираторы и противогазы, которые снабжены поглощающими ртутные пары элементами и фильтрами. После завершения работы необходимо принять душ, вымыть лицо с мылом, руки – с мылом и щеткой, рот и зубы прополоскать слабым раствором марганцовокислого калия или 2%-ным раствором поваренной соли.

Содержание ртути в продуктах питания, кормах для сельскохозяйственных животных и птицы, в воздухе рабочей зоны и населенных пунктов, в природных водах и почве регламентируется гигиеническими нормативами – ПДК (предельно допустимые концентрации) и МДУ (максимально допустимые уровни). Предельно допустимые концентрации ртути в продуктах питания представлены в Таблице 1 (Приложение Б). Максимально допустимое содержание ртути в кормах для сельскохозяйственных животных и птицы представлено в Таблице 2 (Приложение Б). ПДК ртути в воздухе, природных водах и почве представлены в Таблице 3 (Приложение Б).

«Нормой» является ежедневное поступление ртути (с воздухом, пищей, водой) в организм человека менее 20 мкг. Более высокие дозы отмечаются в тех регионах, где употребляется в пищу много рыбы. В местах с высоким локальным загрязнением ежедневное количество ртути, поступающее в организм, может превышать 300 мкг (это привело к вспышкам отравления метилртутью в Ираке и Японии). По рекомендациям ВОЗ (Всемирной организации здравоохранения) в организм человека не должно попадать с пищей более 3,3 мкг метилртути на 1 кг

массы тела за неделю. Согласно ВОЗ, показатели содержания ртути в организме должны быть: цельная кровь – 8 мкг/л; волосы – 2 мкг/г; моча – 4 мкг/л; плацента – 10 мкг/г сырой массы.

1.1.2 Аналитические данные содержания ртути в нефти и газе России.

Нефть на Крайнем Севере

К настоящему времени детально изучено 42 основных российских месторождения. Среднее содержание ртути принято 0,3 мг/кг. Повышенное содержание ртути обнаружено в глобальных ртутных поясах с кинноварными месторождениями (Сахалин-фрагмент западного обрамления глобального Тихоокеанского ртутного пояса).

В природных газах месторождений России ртуть содержится в следующих пределах: 5×10^{-8} – 7×10^{-5} г/м³ (в свободных газах), 7×10^{-7} – $1,4 \times 10^{-5}$ г/м³ (в попутных газах). В Таблице Б.4 (Приложение Б) представлено содержание ртути в конденсатах Астраханского, Оренбургского и Карачаганакского месторождений [54].

Содержание ртути в углеводородном сырье России представлено в Таблице Б.5 (Приложение Б) [54].

Для общей оценки количества ртути, поступающей на НПЗ и ГПЗ вместе с добытой нефтью, воспользуемся средней концентрацией равной 0,18 мг/кг. Общий объем добычи сырой нефти в России в 2015 г. составил 336 млн. тонн. Общее количество металла, которое содержится в нефти, составит 61 тонну. Средняя концентрация ртути в сырой нефти – количество ртути в нефти до удаления из нее воды и солей в процессе первичной нефтеподготовки.

Известно, что нефть поступает из скважин с пластовой водой. В России насчитывается более 80% скважин, содержащих нефть с пластовой водой. Вода диспергируясь в нефти образует эмульсию типа «воды в нефти» (дисперсионная фаза-нефть, дисперсная-вода). По технологии нефтяной газ отделяется от нефти в сепараторах первой ступени. На установке подготовки нефти происходит вторая и

третья ступени сепарации газа из нефти, обезвоживание и обессоливание. Обезвоживание нефти осуществляется термохимическим способом путем расслоения водно-нефтяной эмульсии с применением различных ПАВ при температуре 50–80°C. Нефть разбавляют водой для проведения последующего процесса обессоливания (в промывную воду переходят соли и механические примеси). Такая нефть поступает в магистральные нефтепроводы для дальнейшей транспортировки.

На НПЗ регулярно поступает вместе с сырой нефтью 32 тонны ртути. Главный процесс переработки нефти – перегонка, происходящая в ректификационных колоннах. Большая часть ртути, содержащаяся в этой нефти поступает отходы и в окружающую среду. Отходы депонируются на нефтеперерабатывающих предприятиях. Количество ртути в атмосферных выбросах и сточных водах зависит от применяемого технологического процесса переработки. Для очистки отходящих газов от ртути используется сульфид и цеолиты.

Сырьем для ГПЗ является природный газ, нестабильный конденсат и конденсат, полученные на нефтегазовых месторождениях. При переработке газоконденсатной смеси образуются конденсаты, высоко обогащенные ртутью (Таблица Б.6, Приложение Б) [53; 54].

Газ далее подвергается процессу обессеривания и обедняется ртутью (Оренбургское ГПЗ). В целом концентрация ртути варьируется от 0,01 до 0,1 мг/кг. Содержание ртути в газе магистральных газопроводов значительно ниже, чем в сыром газе. Но газ, проходя по трубопроводу теряет ртуть из-за амальгамации стенок газопровода.

Таким образом можно сделать вывод о том, что:

- большая часть ртути содержится в газовом конденсате;
- основная часть ртути, извлекаемой при переработке нефти депонируется на НПЗ и ГПЗ вместе с отходами;
- ртуть способна амальгироваться в магистральных трубопроводах;

- для оценки количества поступления ртути в окружающую среду необходимо определение концентрации ртути в трубопроводной системе у месторождений и на разных ее участках в зависимости от расстояния.

В экстремальных климатических условиях Крайнего Севера ежегодно добывается 20% мирового и 90% — российского газа и нефти. Крайний Север — это мощный источник сырья страны, здесь расположена одна четвертая часть всех разведанных мировых запасов природного газа и нефти. На сегодняшний день из-за роста мирового спроса на нефть включаются в разработку месторождения, обогащенные тяжелой нефтью, которая расположена на морских шельфах. Отсутствие новых крупных залежей нефти и газа в регионах добычи энергоносителей будет способствовать переходу к: а) разработке глубоководных залежей энергоносителей; б) разработке залежей энергоносителей в регионах с суровыми климатическими условиями, в том числе в Арктике; в) добыче тяжелой нефти (крупнейшими залежами тяжелой и битуминозной нефти обладает Канада — провинции Альберта, Атабаска и Вабаска, а также Венесуэла — битуминозный пояс Ориноко; значительные залежи этой нефти также сосредоточены в России, Китае и Кувейте).

На арктическом шельфе запасов нефти может быть много, но масштабных месторождений нет. В основном, большое число залежей расположено в разных местах и в небольших объемах. Так, например, запасы нефти есть на Земле Франца-Иосифа (добраться до них мешает мощный водяной пласт, высокое давление и быстрое течение). Нефть есть и в Мезенской синеклизе (прогибе земной коры). Это доказывают образцы кернового материала, который доставляли с месторождения. В Архангельской области и Ненецком автономном округе уже давно ведется разведка месторождений, однако освоение месторождений затягивается из-за проблем с транспортировкой углеводородов. По тем же причинам в настоящее время разрабатываются и осваиваются далеко не все месторождения углеводородов в северной части страны. Самый первый нефтяной терминал был построен на острове Варандей, который с 1998 года добывал 5 млн тонн в год. Сегодня в 22 км от Варандея построен огромный

терминал, который рассчитан на добычу 70 млн тонн в год, но из-за проблем с транспортировкой нефти объемы годовой добычи составляют всего 12 млн тонн. Между тем, запасов тяжелой нефти, например, на острове Варандее, до которой очень трудно добраться, во много раз больше, чем запасы «легких» углеводородов, которые осваиваются на Варандее и на Таравейском месторождении в целом. Возможное решение – отправлять нефть и морем, и по нефтепроводу от Варандея с выходом на Харъягу и дальше на материк. Завоз на объекты техники, продуктов питания, материалов и т.д. можно осуществить только в зимнее время по льду. При отправке оборудования морем требуется наличие специальной упаковки, которая будет защищать оборудование от разъедающей металл соленой воды [55; 56; 57].

1.1.3 Распределение ртути в биосредах. Влияние малых доз ртути на здоровье

Изучение диагностических биосред (моча, волосы, кровь и другие) населения в городах позволяет проводить геогигиеническое структурирование территорий с выделением групп повышенного риска [125]. При этом особую важность приобретает установление достоверного распределения содержания ртути в биосредах населения различных регионов. Отсутствие надежной аналитической информации осложняет оценку нижнего безопасного уровня концентрации ртути в биосредах. В настоящее время в промышленных районах России участились случаи ртутного загрязнения общественных и жилых зданий. Так, пары Hg с концентрациями, выше предельно допустимой (ПДК), обнаружены более чем в 50% школ и 30% дошкольных учреждений Петербурга [3]. Аналогичные результаты получены и в других городах, в которых проводились обследования [3].

Для выявления пострадавших необходимо определять содержание Hg в биосредах (наиболее часто для этого используют мочу) всех лиц, находившихся в загрязненных ртутью помещениях [126–128]. Все это требует использования высокопроизводительных (сотни проб в день), высокочувствительных,

селективных и, желательного, прямых аналитических методов, позволяющих оперативно определять содержание ртути в различных биосредах на уровне микроконцентраций.

Несмотря на наличие довольно большого количества аналитических методик определения ртути в биопробах, ни одна из них не удовлетворяет сформулированным требованиям. В результате, до настоящего времени отсутствует реальная картина, позволяющая оценить степень влияния ртутного загрязнения (иногда довольно значительного) на здоровье лиц, подвергшихся воздействию ртути. Выявление ртутной интоксикации приобретает особую значимость в связи с недавним открытием эффекта, заключающемся в том, что вероятность заболеть раком резко увеличивается при совместном действии слабых доз радиации и ртути [129].

Экологические последствия воздействия микроколичеств ртути наиболее отчетливо проявляются прежде всего в водной среде и заключаются в подавлении жизнедеятельности одноклеточных морских водорослей (уже при концентрации 0,1 мкг/л) [6]. В основе механизма токсического действия ртути лежит блокада биологически активных групп белковых молекул (сульфгидрильных, аминных, карбоксильных и др.) и низкомолекулярных соединений с образованием обратимых комплексов, характеризующихся нуклеофильными лигандами. Токсичное действие ионов Hg^{+2} объясняется их способностью блокировать сульфгидрильные группы остатков цистеина в белках, что приводит к нарушениям третичной структуры белков-компонентов аденилатциклазной системы [7].

Биологическая роль малых концентраций ртути в организме человека в настоящее время еще полностью не ясна [8]. Без знания уровней содержания ртути в биосредах (кровь, моча, слюна) трудно оценивать степень опасности обнаруживаемых концентраций. Экспериментальные исследования длительного воздействия токсических веществ (свинец, ртуть) в концентрациях, не вызывающих внешне обнаруживаемого эффекта, выявили "скрытые" изменения ряда физиологических, биологических и нейрогуморальных показателей

организма [130]. Наблюдаемые сдвиги ферментативной активности белков в сочетании с понижением процессов синтеза тканевых белков снижали сопротивляемость организма по отношению к другим вредным воздействиям. Так у лиц, перенесших в прошлом заболевания непрофессиональной этиологии (тонзиллит, тромбоз, поражение нервной системы и др.), начальные проявления интоксикации возникали в 3-5 раз быстрее, чем у лиц, в анамнезе которых отсутствовали какие-либо заболевания.

Независимо от пути поступления ртути в организм человека до 90% общего ее содержания накапливается в почках [10]. В основном Hg аккумулируется в эпителии почечных канальцев. Если ртуть поступала в организм в неорганических формах (соли и пары Hg), то большая ее часть (свыше 80%) выделяется из организма с мочой [131]. Основным путем выделения метилртути - фекалии (около 90%). В экспериментах на хомячках было установлено [12], что при отравлении парами металлической ртути зависимость течения интоксикации от содержания Hg в крови не обнаруживается. Более того выявляется тенденция к обратной зависимости, когда интоксикация еще клинически не проявляется, содержание ртути в крови значительно выше, чем в более поздний период, когда появляются заметные признаки отравления. В то же время экскреция ртути с мочой достаточно хорошо отражала проявление и тяжесть интоксикации. Это говорит о том, что при отравлении парами ртути следует выявлять пострадавших по содержанию Hg в моче, а не крови.

Волосы являются удобным диагностическим объектом для контроля за поступлением в организм метилртути (рыба и рыбные продукты обуславливают основную долю поступления метилртути). Так у рыбаков двух прибрежных деревень в Испании содержание ртути в волосах в несколько раз выше, чем у жителей Севильи, которая расположена на расстоянии 100 км от моря [13]. Среднее содержание Hg в волосах рыбаков реки Шонгхуа (Китай) составляет 2250 мкг/кг против 1330 мкг/кг в контрольной группе [132].

Многие экологи главную опасность для населения видят в употреблении загрязненных метилртутью продуктов питания. Интоксикация парами

металлической ртути, по их мнению, возможна только при профессиональном контакте с ртутью. Однако в России, учитывая многочисленные случаи ртутных аварий в крупных городах, возможно определяющими являются последствия контактов именно с парами ртути. Влияние ртутных паров на здоровье человека главным образом исследовалось на хлорщелочных производствах и в связи с проблемой амальгамных пломб.

При обследовании рабочих хлорщелочного производства (воздействие паров ртути) установили, что в организме человека не происходит метилирования неорганической ртути [16]. Концентрация метилртути в эритроцитах рабочих оказалась даже несколько ниже, чем у контрольной группы. В то же время содержание ртути в моче рабочих в 11 раз превышало ее содержание в контрольной группе. Были определены концентрации Hg в почках, печени, щитовидной железе и моче рабочих, подвергавшихся воздействию паров ртути [133–137]. Ее концентрация в моче и почках у рабочих оказалась в десятки раз выше, чем у контрольной группы (связь между содержанием Hg в почках и моче хорошо описывается линейной зависимостью). Не выявлено увеличения концентрации ртути в печени и щитовидной железе рабочих по сравнению с контрольной группой. Обнаружено изменение общего содержания тестостерона в крови рабочих хлорщелочного производства, зависящее от величины Hg экспозиции [18; 19]. В спинномозговой жидкости рабочих концентрация ртути повысилась примерно в три раза (до 0,22 мкг/л) по сравнению с контрольной группой.

Пломбы из амальгамы (обычно серебряной) используются в стоматологии многие десятилетия и считаются одними из наиболее долговечных при лечении кариеса и его осложнений. Однако в настоящее время активно дискутируется вопрос о токсическом влиянии ртути, выделяющейся из амальгамы, на различные органы и системы человека. Была определена концентрация Hg в полости рта у 54 пациентов [20]. В среднем, в пересчете на одну пломбу, зарегистрированы очень высокие концентрации ртути: от 0,1 до 0,3 мг/м³ (для сравнения: ПДК рабочей зоны составляет 0,01 мг/м³). В обзоре [21] показано, что суточное

поглощение ртути, выделяющейся из пломб, может достигать 20 мкг. Такой уровень поступления приводит к повышению в несколько раз содержания ртути в крови и моче. После удаления пломб средние содержания снизились: в крови с 2,2 мкг/л до 1,0 мкг/л; в моче с 1,5 мкг/л до 0,6 мкг/л. У трех шведов с амальгамными пломбами был отмечен высокий уровень экскреции ртути с мочой (23–60 мкг/сутки), что в десятки раз выше среднего в общей популяции [22]. Такой высокий уровень экскреции свидетельствует о ежесуточном поступлении в организм примерно 100 мкг Hg. Кроме пломб не было выявлено других источников поступления ртути. После удаления пломб выведение ртути резко снизилось и практически перестало отличаться от нормального уровня. В Швеции подведены итоги исследований о влиянии амальгамных пломб на здоровье населения [23]. Сделан вывод, что риск от пломб недооценивают.

Описан случай возникновения в больнице у пациента острой ртутной интоксикации при проведении пассивной иммунопрофилактики (больной получил 100 мл иммуноглобулина) [24]. У больного наблюдались замедление речи, нарушение координации, параноидальные проявления. Анализ крови показал многократное превышение концентрации ртути (104 мкг/л, при норме менее 10 мкг/л). Оказалось, что в качестве консерванта иммуноглобулина используется тимеразол, содержащий ртуть. Только после пяти недель интенсивной хелатной терапии препаратом BAL удалось нормализовать речь и двигательную активность больного (содержание ртути в крови и моче снизилось через две недели).

Представлены результаты мониторинга концентрации ртути в моче студентов и сотрудников японского университета (343 пробы у 234 субъектов) [25]. При среднем содержании 1,6 мкг/л (разброс от 0,3 мкг/л до 9,3 мкг/л) повышенные концентрации (более 3 мкг/л) наблюдались только у лиц, работавших в определенных лабораториях (концентрация паров ртути в их воздухе составляла около 1000 нг/м³).

Для выявления лиц, подвергшихся ртутной интоксикации, необходимо знать распределение содержания ртути в биосредах контрольной группы (группа

людей, проживающая в данном районе и не контактирующая со ртутью). Специфика загрязнения домов металлической ртутью при ее разлиии снаружи или внутри дома состоит в преобладающей роли вторичного загрязнения. Ртуть, с места ее аварийного разлива, разносится жильцами (через обувь) по квартирам. Время нахождения жильцов в зоне разлива различно, поэтому значительно отличается степень загрязнения квартир. Часть квартир вообще остается незагрязненными (жители этих квартир во время аварии находились в отъезде или не проходили через место разлива по другим причинам). После контактного загрязнения ртутью паркета, линолеума и т. п., ее пары начинают загрязнять мебель, стены, потолок, которые в свою очередь становятся источниками паров ртути. Такой сложный характер распространения поллютанта создает крайне мозаичную картину загрязнения в аварийных домах и, следовательно, различную степень интоксикации людей, даже проживающих в соседних квартирах.

Как правило, после ртутной аварии проходит большой промежуток времени (обычно около месяца) до начала массового обследования жильцов аварийного дома. Все обследованные образуют группу риска, которая включает в себя, в общем случае, как пострадавших, так и не пострадавших жильцов. Причем их численное соотношение, кроме масштаба аварии, зависит от такого случайного фактора, как широта охвата жильцов при обследовании. Распределение концентрации ртути в моче у не пострадавших жильцов должно быть близким к распределению для фоновой группы. Таким образом, распределение для группы риска можно представить в виде суммы двух распределений (распределения для фоновой группы и распределения для пострадавшей части группы риска). Тяжесть аварии характеризует не общее число обследованных и распределение ртути у них, а число пострадавших и доза ртути, которую они получили. Полученную дозу адекватно отражает концентрация ртути в моче пострадавших [103; 105]. Поэтому, после обследования группы риска, следует выделить пострадавших и для них найти распределение. Для того чтобы распределение было статистически значимым даже для небольших групп, его следует рассчитывать всего по нескольким широким интервалам (ячейкам) концентрации

ртути (желательно, чтобы в каждую ячейку попадало более 10% пациентов группы). Исходя из результатов обследования пяти групп риска (численность каждой более 100 человек), выбраны следующие четыре интервала концентрации (мкг/л): $0 < C < 1$, $1 < C < 4$, $4 < C < 10$, $C > 10$. При этом, кроме статистических, в расчет принимались медицинские аспекты: выбранные интервалы должны отражать степень интоксикации пациентов. Отметим, что ширина первой ячейки выбрана таким образом, чтобы можно было всех пациентов с концентрациями ртути, попавшими в эту ячейку, считать не пострадавшими при аварии. Полное число не пострадавших в группе риска (N_0) находится умножением числа обследованных в первой ячейке (N_1) на коэффициент 1,25 (соотношение вытекает из распределения для фоновой группы). Число не пострадавших в ячейках 2, 3, 4 равно соответственно: $0,15N_0$, $0,03N_0$, $0,02N_0$. После вычитания числа не пострадавших из соответствующих ячеек группы риска получим распределение для пострадавших. Если обобщить предложенную процедуру на произвольное количество ячеек и произвольное фоновое распределение, то получим следующие простые соотношения:

$$n_i = N_i - N_1 P_i / P_1 \quad (1.3)$$

$$C_{\text{сред}} = C_i n_i / n \quad (1.4)$$

$$n = n_i \quad (1.5),$$

где n_i – распределение для пострадавших из группы риска, N_i – распределение для группы риска, P_i – нормированное распределение для контрольной группы, n – полное число пострадавших, $C_{\text{сред}}$ – средняя концентрация ртути в моче пострадавших.

Из представленных данных можно сделать следующие выводы о степени влияния ртутной аварии (разлитие металлической ртути внутри дома или вблизи входа в него) на жильцов:

- число пострадавших может составлять сотни человек;
- десятки пострадавших нуждаются в интенсивном лечении (концентрация ртути в моче более 10 мкг/л).

1.1.4 Анализ методов и приборов определения ртути

Для предотвращения поражения людей ртутью необходимо иметь сведения о наличии и количестве ртути в местах ее пролива, а после проведения демеркуризационных мероприятий – данные о наличии и количестве ртути на поверхностях, подвергшихся демеркуризации, в газо-воздушной среде аварийного и смежного с ним помещения. В России составы, условия приемки, анализа, транспортировки и хранения ртути и ее соединений указаны и разъяснены в государственных стандартах (ГОСТ 4658-73; ГОСТ 4519-48; ГОСТ 3203-68 и др.) и международным стандартом ИСО 1560-75. Наиболее широкое применение нашла ртуть, поставляемая по ГОСТ 4658-73. ГОСТ 4658-73 определяет технические требования на металл, предназначенный для производства полупроводниковых материалов, для использования в вакуумтехнике, электротехнике, электронике, приборостроении, фармацевтической, химической и металлургической промышленности. ГОСТ 4658-73 определяет химический состав ртути и представлен в Таблице Б.7 (Приложение Б).

Ртуть марок Р0, Р1 и Р2 упаковывают в стеклянные баллоны объемом по 500 мл с толщиной стенки не менее 4 мм, каждый баллон вмещает 5 кг ртути; ртуть марки Р3 разливают в стальные баллоны, содержащие по 34,5 кг. Каждая марка имеет свой цвет полосы на ярлыке или на баллоне наносят цветные полосы: голубой цвет –Р0, белый –Р1 и красный –Р2. Баллоны размещают в ящики по четыре штуки в каждом, футеруются резиной или засыпаются чистыми сухими опилками. Ящики маркируют по ГОСТ 14192-77. Гарантийный срок хранения ртути марок Р1 и Р2 – 2 года, марки Р0 – 3 года. ГОСТ 12.3.031-83 «Работа с ртутью. Требования безопасности»; ГОСТ 1639-78 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия»; СанПиН 4607-88 «Санитарные правила при работе с ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением» регламентируют требования, которые необходимо соблюдать при применении ртути, ее соединений и использовании ртутьсодержащих приборов.

В настоящее время существует множество методов качественного обнаружения и количественного определения, отделения и концентрирования ртути, основные из которых представлены на Рисунке 1.3. В указанной схеме отмечены объекты, в которых определение наличия ртути наиболее востребовано.

При выборе метода анализа следует принимать во внимание следующие факторы:

- природу и состав пробы, влияющие на подготовку пробы к измерениям;
- приблизительную концентрацию определяемого элемента в пробе и предел обнаружения этого элемента конкретным методом анализа;
- требуемые воспроизводимость и точность окончательного анализа;
- необходимую быстроту получения результатов;
- имеющееся в наличии количество пробы;
- число анализируемых проб;
- изменчивость основы от пробы к пробе;
- стоимость анализа;
- имеющееся оборудование и методологию.

Традиционным и широко распространенным методом контроля тяжелых металлов, в том числе ртути, является полярография. Однако использование металлической ртути в качестве рабочего электрода является существенным недостатком метода. В связи с этим необходимо использовать на рабочем месте вытяжной шкаф. Необходима достаточно высокая квалификация персонала, проводящего анализы (высшее образование, желательно химическое), а при проведении анализов необходимо использование в больших количествах чистых веществ-элюэнтов, требуется периодическая смена дорогостоящих разделительных и аналитических колонок, после которой необходимо корректировать базу данных идентификации веществ.

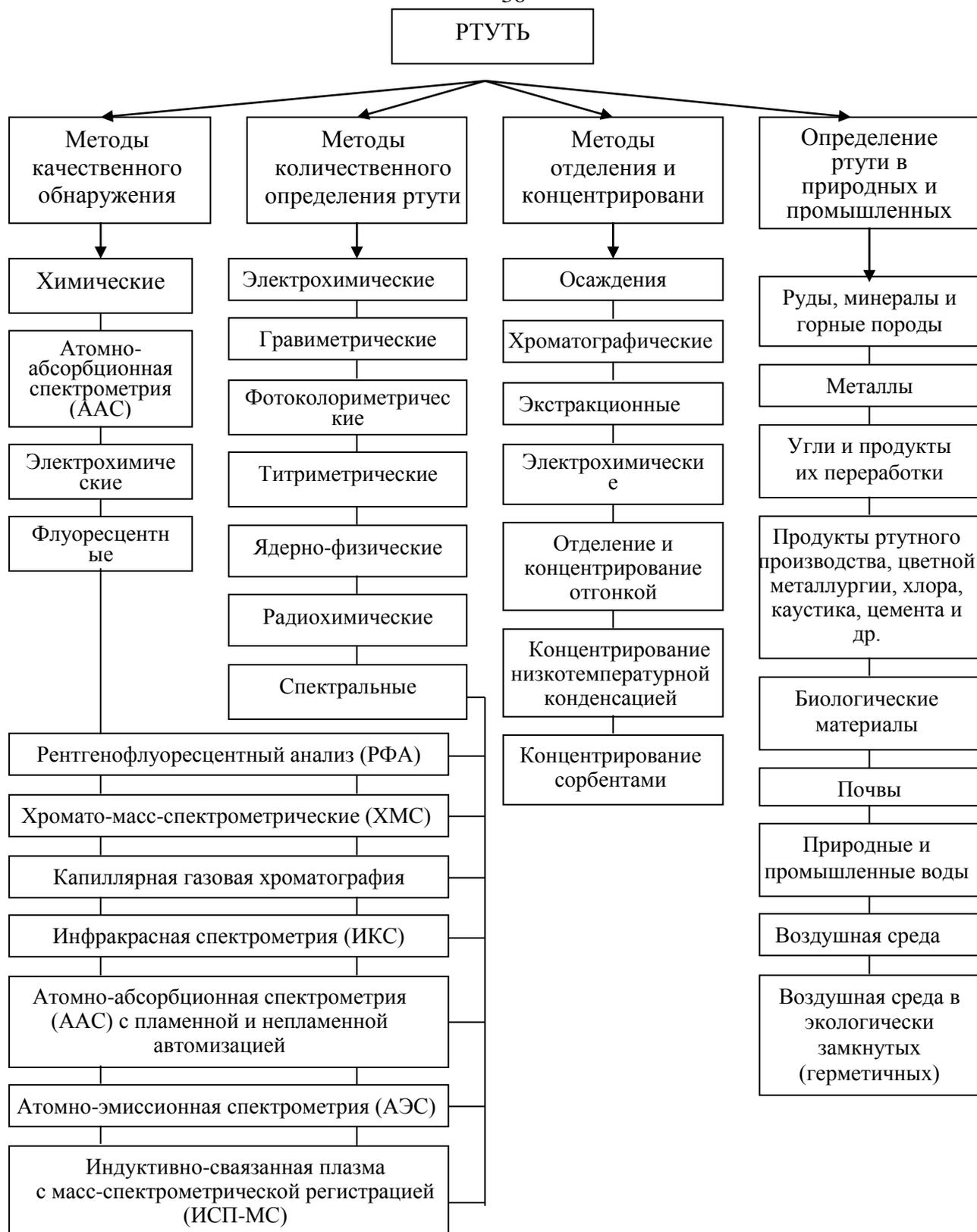


Рисунок 1.3 – Основные методы качественного обнаружения и количественного определения, отделения и концентрирования ртути. Определение ртути в природных и промышленных объектах.

Особенностью всей хроматографии в России является отсутствие ГОСТа, регламентирующего ее применение, но, не смотря на это, существует развитое, утвержденное Госстандартом и Санэпиднадзором, методическое обеспечение. При использовании большинства современных методов следует учитывать, что они сочетаются с использованием специального дорогостоящего аналитического оборудования (часто специализированное оборудование в несколько раз дороже самого аналитического прибора). Спектроскопические методы широко используются для определения ртути в различных средах [128–139], они являются наиболее чувствительными и точными, но в большинстве случаев требуют специального рабочего места, иногда оборудованного вытяжной вентиляцией, с подводом горючих газов (ацетилена, пропана, закиси азота). Налаживание приборов занимает длительное время (иногда до 1 года), а минимальными требованиями к персоналу являются навыки работы с персональной ЭВМ и представление о закономерностях физико-химических процессов лежащих в основе метода [140–145]. Помимо этого существуют ограничения, связанные с различной летучестью исследуемых компонентов, в том числе ртути [34; 39; 146].

Помимо выше сказанного больший вес в принятии решения о выборе метода контроля ртути и выбора соответствующего оборудования приобретают стоимостные характеристики, надежность, межповерочный интервал, простота использования, массогабаритные характеристики, и др. Следует учитывать, что эксплуатация аналитических приборов и оборудования требует создания дорогостоящей инфраструктуры.

Анализ существующего состояния контроля воздушной среды в РФ [147; 148] показывает, что измерение содержания вредных веществ в атмосфере, промышленных выбросах и в рабочей зоне, биологических материалах, парфюмерно-косметических изделиях реализуется, в основном, с применением лабораторных методов аналитической химии. Их процедура описывается в соответствующих руководствах и методических документах [13; 141–144; 149; 150]. Анализ вредных химических веществ, в том числе ртути, осуществляется по этапам: отбор проб и подготовка проб к анализу различными способами

(аспирация, применение поглотительных растворов или фильтров и др.); обработка проб и последующий анализ компонентов с использованием различных физико-химических методов.

Из рассмотренных методов контроля вредных примесей прочные позиции завоевала группа оптических методов аналитических измерений, которая является самой представительной в отечественном и зарубежном приборостроении [32; 133; 151]. К наиболее предпочтительным методам относятся такие как: фотоколориметрический, колористический (линейно-колористический) и колориметрический, реализованные в реагентных индикаторных бумагах и химических индикаторных средствах [13; 41; 92; 152]. Однако этим средствам индикации характерны недостатки: индикаторные трубки часто не обеспечивают требуемой для оценки химической обстановки точности контроля за содержанием вредных примесей в воздухе [153; 154], а для обеспечения низкого предела обнаружения вредных примесей с помощью индикаторных бумаг необходимо концентрирование с помощью прокачивающих устройств или других приемов. Исходя из этого, контроль наличия ртути на поверхностях надежнее проводить лабораторными аналитическими методами, в частности с использованием колориметрии растворов по стандартным шкалам, поскольку они обеспечивают высокую степень достоверности получаемых результатов анализа.

Сейчас большинство анализов определения следов веществ, включая ртуть, выполняется с помощью спектроскопических устройств и колориметрии.

Метод спектрографического анализа является наиболее подходящим у словиях, когда необходимо провести много определений одного или нескольких элементов на образцах примерно постоянного макроскопической структуры. При малом количестве измерений значительная работа, которую нужно проделать при калибровке прибора, не стоит затраченного времени. В этом случае более удобными и простыми оказываются колориметрические методы. Концентрационная чувствительность спектрального и колориметрического методов примерно одинакова. При спектроскопическом анализе как правило применяется образец микроскопического размера, а это приводит к увеличению

минимального процентного содержания элемента, которое можно определить, даже если абсолютная чувствительность метода высока. При колориметрическом определении размер анализируемого образца может быть больше в 100 раз, чем при простом спектроскопическом определении, и следовательно более высокая относительная или концентрационная чувствительность колориметрического метода может уравновесить более высокую абсолютную чувствительность спектроскопического метода. Если имеющееся в распоряжении количество анализируемого вещества ограничено, относительная чувствительность спектроскопических методов может, конечно, превзойти чувствительность колориметрического метода, но положение часто становится обратным, если доступны 1–2 г вещества.

Спектроскопический метод применяют при определении наличия любого элемента, но с чувствительностью, изменяющейся в широких пределах. Тяжелые металлы больше всего подходят для колориметрического метода определения, к числу которых относится ртуть.

Обычно требуется проводить многочисленные операции разделения для колориметрического определения следов элементов. В рамках процесса разделения могут происходить незначительные потери определяемого компонента и не 100% удаляться мешающие определению элементы. Процесс отделения следов элемента является довольно трудной процедурой. При осуществлении удовлетворительного отделения влияние посторонних элементов устраняется, и колориметрический метод становится абсолютным. В ходе обычных спектроскопических анализов химические разделения не проводятся, поэтому точность результата зависит от состава образца и от точности стандарта. В условиях аварийной ситуации, связанной с поступлением ртути в окружающую среду, и нормализации химической обстановки на объектах нефтегазового комплекса операции разделения представляют собой удаление из анализируемой пробы пыли, песка, горюче-смазочных материалов и др., которые можно извлечь из анализируемой пробы методом центрифугирования или фильтрации.

Широкое применение колориметрического метода для определения следов и незначительных количеств веществ объясняется следующими причинами: умеренными требованиями к аппаратуре, возможностью использования метода персоналом средней квалификации в полевых условиях, высокой чувствительностью метода, отвечающей современным требованиям, и точностью, не менее высокой, чем точность любого другого метода в этой области.

Анализ вредных химических веществ, в том числе ртути, осуществляется в несколько этапов: отбор проб и подготовка проб к анализу различными способами (аспирация, применение поглотительных растворов или фильтров и др.); обработка проб и последующий анализ компонентов с использованием различных физико-химических методов.

Что касается твердых ртутьсодержащих отходов, то активно применяются следующие методы: метод беспламенной атомной абсорбции с использованием техники холодного пара, метод беспламенной атомной абсорбции с термическим разложением проб, а также атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Массовая доля ртути в отходах при использовании данных методов составляет от 0,00002% до 0,01% (метод беспламенной атомной абсорбции с использованием техники холодного пара), от 0,000002% до 0,001% (метод беспламенной атомной абсорбции с термическим разложением проб), от 0,01% и более (атомно-эмиссионный метод) [155–158].

В связи с тем, что ртуть является летучим веществом, поэтому сегодня контроль паров ртути широко включен в измерительную практику служб здравоохранения и специализированных экологических организаций. Благодаря проводимому мониторингу и исследованиям сформировались довольно четкие представления о степени загрязнения парами ртути промышленных зданий и коммунально-бытовых объектов. Газортутный мониторинг осуществляется различными газоанализаторами на пары ртути, среди которых наибольшее распространение получили анализаторы типа АГП-01 и его модификации, а также ЭГРА-01, УКР-1МЦ, РА-915 и РГА-11 [159; 160; 161].

Газортутный анализатор АГП-01 серийно производится с середины восьмидесятых годов; в его состав могут входить приставки УВН-1 и ЮЛИЯ-2М, позволяющие контролировать ртуть в почве, отходах и других твердых пробах, а также приставка ПАР-3, с помощью которой можно определить содержание ртути в жидких пробах. В настоящее время современные анализаторы изготовлены и работают на основе одних и тех же физических принципах, это анализаторы второго поколения ЭГРА-01 и УКР-1МЦ. Главной особенностью анализаторов второго поколения является отсутствие кюветы сравнения, вместо которой используется делитель светового потока.

Сейчас активно внедряются в аналитическую практику атомно-абсорбционные анализаторы, использующие эффект Зеемана (РА-915, РГА-11), данные анализаторы существуют пока в виде опытных образцов (КОМАР, АГП-01СТ). Необходимо подчеркнуть, что появление достаточно большого числа моделей газортутных анализаторов связано, с разнообразием решаемых с помощью этих приборов аналитических задач и желанием разработчиков достичь наилучших технических показателей в определенном направлении, с реальной конкуренцией в этом секторе рынка и попытками решить проблему конкуренции рыночными методами. Технические характеристики современных газортутных анализаторов представлены в Таблице Б.8 (Приложение Б).

В настоящее время при проведении экологических газортутных измерений решаются следующие практические задачи:

1. определение территориального фонового уровня загрязнения воздушной среды парами ртути (фоновый газортутный мониторинг);
2. подтверждение отсутствия локальных и скрытых источников выделения паров ртути на местности и в закрытых помещениях (профилактические обследования);
3. выявление расположения скрытых источников паров ртути в загрязненных помещениях (поисковые обследования);
4. установление уровней загрязнения воздушной среды парами ртути при наличии загрязнения (контрольные обследования);

5. установление уровней загрязнения воздушной среды при аварийных проливах ртути и в специальных «ртутных» цехах (технологические измерения).

Следует подчеркнуть, что появление достаточно большого числа моделей газортутных анализаторов связано, с одной стороны, с большим количеством решаемых аналитических задач при помощи этих приборов и желанием разработчиков достичь наиболее благоприятных технических показателей в определенном направлении, с другой стороны – с реальной конкуренцией в этом секторе рынка и попытками решить проблему конкуренции с помощью рыночных методов.

При анализе данных Таблицы Б.8 (Приложение Б), в анализаторах основанных на методе ААС с предварительным накоплением, имеется в наличии режим «Поиск», т.е. совмещение в одном приборе двух методов измерения является обязательным. Благодаря применению новой оптики и современной электроники анализаторы УКР-1МЦ и ЭГРА-01 кардинально отличаются от своего прототипа АГП-01 по чувствительности, динамическому диапазону, производительности и другим возможностям и практически не уступают по этим показателям анализатору РА-915 с зееманской коррекцией. К сожалению этого нельзя сказать о новом анализаторе АГП-01-2М, метрологические характеристики которого незначительно отличаются от характеристик прототипа АГП-01.

Наблюдаемые уровни содержания паров ртути в воздухе, характерные для перечисленных выше задач представлены в Таблице Б.9 (Приложение Б).

Исходя из данных Таблиц Б.5 и Б.6 (Приложение Б) может быть построена шкала применимости анализаторов для решения целевых измерительных задач [146]. По метрологическим характеристикам все приборы распределены на три группы по отношению к каждой из целевых измерительных задач. Первая группа – приборы, позволяющие решить целевую задачу оптимальным образом. Вторая группа – приборы, позволяющие решить целевую задачу при использовании дополнительных методических приемов. Третья группа – приборы, позволяющие решить целевую задачу в ограниченном интервале параметров. В каждой выделенной группе приборы размещены по убыванию экспертной оценки,

учитывающей относительную погрешность измерений, массу прибора, производительность, наличие дополнительных возможностей, методических рекомендаций и др. Результаты распределения приборов по группам представлены в Таблице Б.10 (Приложение Б).

Из проведенного анализа видно, что в настоящее время для решения практически любой измерительной задачи имеется несколько вариантов выбора. Если требуется проведение больших объемов профилактических обследований, то предпочтение при выборе анализатора может быть отдано ААС с зееманвской коррекцией РА-915 или РГА-11, при необходимости проведения поисковых работ и контрольных обследований выбор следует сделать в пользу традиционных анализаторов.

Таким образом, из анализа существующих и разрабатываемых методов и средств определения концентраций ртути в воздухе и других средах можно сделать следующие выводы:

- возможность контроля наличия ртути на поверхностях только лабораторными методами;
- разрабатываемые методы в силу описанных выше причин (громоздкость, многоступенчатость, трудоемкость, дороговизна, отсутствие сервисного обслуживания, специальной подготовки персонала и др.) не могут быть использованы для контроля ртути на объектах промышленности;
- на наш взгляд, некоторые колориметрические методы могут быть усовершенствованы.

1.1.5 Анализ способов проведения демеркуризационных мероприятий

Несмотря на соблюдение всех мер безопасности, инструкций и правил использования оборудования, приборов, систем и механизмов с ртутным заполнением, на нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих предприятиях имели место аварии, сопровождающиеся проливом ртути и, как следствие – загрязнением ртутью помещений (цехов и установок), оборудования, приборов.

Небрежное обращение с металлической ртутью также влечет за собой создание опасных концентраций паров ртути. Проливы ртути оказывают сильное влияние на здоровье и психологическое состояние работников предприятий и населения. Скрытие происшествий, связанных с загрязнением ртутью поверхностей, приводят к распространению капельной ртути по всему объекту, появлению вторичных источников загрязнения объекта ртутью: зараженные ртутью поверхности приборов и механизмов, мебели, одежды, а также появление микроскопических капелек ртути. В последствии это приводит к значительным экономическим потерям при вводе объекта в строй.

В случае аварий и происшествий, связанных с проливом ртути, обнаружения видимых капель металлической ртути, определения в помещениях объекта паров ртути в количествах равных и превышающих ПДК, необходимо немедленно приступать к проведению специальных мероприятий по ликвидации ртутных загрязнений – демеркуризации.

Комплексные мероприятия по ликвидации ртутного загрязнения – демеркуризация – предполагает организационную техническую и научно-исследовательскую составляющую. Обычно требуется принятие решений на федеральном уровне, для обезвреживания загрязненных ртутью территорий (районы расположения горно-добывающей промышленности, территории предприятий цветной металлургии и т.д.), иногда – межгосударственном (например, загрязнение р. Иртыш может быть устранено совместными усилиями России и Казахстана). Целесообразно проводить организацию работ по сбору и нейтрализации ртутьсодержащих устройств и материалов производственного и бытового назначения на региональном и городском уровне. На этом же уровне необходимо координировать и контролировать операции по очистке от ртути конкретных объектов городской среды.

Для различных объектов и в каждом конкретном случае процесс демеркуризации имеет свои особенности. Техническая сложность проблемы очистки от ртути поверхностей связана как с многообразием загрязнения ртутью объектов, так и спецификой работ по устранению ртутного загрязнения. Поэтому

как перед началом процесса демеркуризации, так и при его проведении необходимо осуществлять дифференциальный подход к проблеме очистки от ртути, учитывая, специфические особенности загрязненного объекта, степень загрязнения объекта ртутью, типа загрязненных ртутью поверхностей и т.п. В то же время, наряду с необходимостью индивидуального подхода к демеркуризации, комплекс работ по удалению ртути включает в себя организационную, научно-исследовательскую и техническую составляющую.

В соответствии с положениями Методических рекомендаций демеркуризация может быть текущей и заключительной [13; 162].

Текущая демеркуризация – это комплекс систематического проведения мероприятий в течение всего времени производства и использования ртути, для уменьшения загрязнения ртутью воздуха рабочей зоны.

Текущая демеркуризация включает в себя [13; 163]:

- механическое удаление ртути, пыли ее соединений и загрязненных ртутью и ее соединениями технологических растворов с поверхностей полов, вертикальных поверхностей, на поверхностях оборудования, механизмов и т.п.;
- применение химических растворов и реактивов для снижения скорости испарения ртути из остаточных (не удаленных механическим способом) источников.

Текущая демеркуризация должна проводиться службами предприятий, организаций и учреждений, работающих с ртутью, в соответствии с планом в сроки, а также сразу же после аварии, сопровождающейся загрязнением поверхностей оборудования, фундаментов, пола, несущих конструкций и т.д. ртутью или ее соединениями. При обнаружении скоплений ртути и ее соединений (в виде капель, технологических растворов) на поверхности пола, оборудования, мебели и в пространстве между основанием и покрытием пола должна проводиться текущая демеркуризация. Эффективность текущей демеркуризации возрастает с последовательным использованием средств механического удаления ртути и ее соединений, а также химических реактивов [164].

Заключительная демеркуризация заключается в проведении комплекса мероприятий, которые включают в себя механическое удаление капельной формы ртути, и её соединений, применение химической демеркуризации и проведение работ по демеркуризации ртути сорбированной конструкционными и другими материалами. Заключительная демеркуризация проводится в случае [13; 165]:

- проведения технологических процессов, не включающих применение ртути, на загрязненных ртутью площадях;
- прекращение использования ртути в технологическом процессе, и ее заменой на безвредные или менее токсичные соединения;
- выявления объектов, конструкционные материалы которых содержат "депо" сорбированной ртути, определяющее значительное загрязнение воздуха, не поддающееся снижению в результате проведения текущей демеркуризации;
- обнаружения источников "залежной" и "депонированной" ртути в детских учреждениях и жилых кварталах;
- передачи объекта, где ранее проводились работы с использованием ртути, из ведения одной организации в ведение другой (независимо от предполагаемого характера последующего использования объекта).

Перед заключительной демеркуризацией проводят лабораторные исследования, направленные на выявление всех возможных источников вторичного загрязнения воздуха парами ртути, поступающих в воздух из глубины слоёв материалов.

Эффективность текущей демеркуризации напрямую зависит от применения демеркуризационных рецептур (химических растворов) и средств и устройств для механического удаления (для сорбирования, обеспыливания, гидросмыва) капельной формы ртути и ее соединений.

Эффективность заключительной демеркуризации зависит от проведения следующих этапов работ:

1. устранение и удаление конструкций, материалов и элементов оборудования, загрязненных сорбированной ртутью;

2. проведение термической обработки термостойких и жаропрочных конструкций, материалов и элементов оборудования;
3. проведение химической обработки конструкций, материалов и элементов оборудования, выдерживающих химическое действие;
4. введение в толщу конструкций химических реактивов, реагирующих со ртутью и приводящих к уменьшению или исключению ее десорбцию (25–50% водный раствор полисульфида натрия с последующей обработкой соляной кислотой);
5. введение серы или серного цвета в новую штукатурку в количестве до 5–7% к весу сухих компонентов штукатурки;
6. введение пиролюзита (1–2%) или руды, содержащей двуокись марганца (10–20%), в состав подпольной засыпки;
7. капсуляция загрязненных ртутью конструкций и элементов оборудования;
8. создание сообщающегося с наружной атмосферой "подпольного" пространства с одновременной изоляцией его от воздуха рабочих помещений путем настила рулонного ковра состоящего из двух- или трехслойного покрытия на битумной мастике.

Таким образом, при проведении текущей и заключительной демеркуризации осуществляется комплекс работ по удалению ртути, который состоит из следующих обязательных этапов:

- обследование объектов, направленные на выявление источника и степени загрязнения объектов ртутью;
- проведение механической демеркуризации, заключающейся в удалении капельной ртути и подготовке поверхностей для выполнения химической демеркуризации;
- проведение термической или химической обработки поверхностей конструкций и элементов оборудования, материал которых выдерживает термическое или химическое действие химической демеркуризации, заключающаяся в нагреве поверхностей демеркуризуемых объектов или

- обработке поверхностей специальными химическими препаратами – демеркуризаторами;
- капсуляция загрязненных ртутью конструкций и элементов оборудования, введение в пористые конструкционные материалы объекта химически связывающие ртуть соединения – в случае невозможности удаления ртути физическими и химическими методами и экономически обоснованными требованиями дальнейшей эксплуатации объекта;
 - тщательное удаление и обезвреживание продуктов химической демеркуризации, а также удаление материалов, не подвергающихся химической демеркуризации (в основном пористые поверхности).

Важным этапом среди данных мероприятий является стадия выявления источника загрязнения с целью предотвращения дальнейшего загрязнения объекта. Заключение о степени загрязнения объекта является решающим при выборе способа демеркуризации поверхностей. Обследование помещения, как правило, начинают с анализа воздуха на содержание в нем паров ртути; в зонах максимального загрязнения воздуха производится отбор проб твердых материалов – покрытий пола, штукатурки и т.д. В большинстве случаев анализ полученных данных позволяет выявить очаги ртутного загрязнения и применить наиболее эффективные методы их устранения.

Как правило, при высоких концентрациях паров ртути в воздухе всего помещения (порядка $(0,04-0,08)$ мг/м³) зафиксировать участки скопления капельной ртути методом анализа воздуха не представляется возможным. В этом случае производится химическая обработка всего помещения для снижения общего фона ртутного загрязнения, что впоследствии позволяет выявить источники скопления ртути.

Первоначальным этапом демеркуризации является механическая очистка поверхностей от ртути. Механическая очистка капельной ртути осуществляется при значительных количествах пролитой ртути и заключается в механической уборке видимых количеств (капель) ртути. Механическая очистка не может

проводиться без дальнейшей химической обработки загрязненных мест и удаления продуктов реакции ртути с химическими реагентами.

При механическом удалении капельных форм ртути применяют различные устройства, обеспечивающие сбор ртути с поверхностей. При проливе небольших объемов ртути используют стеклянную ловушку с резиновой грушей. Вместо резиновой груши к ловушке можно присоединить резиновую трубку от водоструйного или вакуумного насоса, но в этом случае между ловушкой и насосом следует поставить дополнительный сборник для капельной ртути.

Незначительные количества пролитой ртути удаляют при помощи амальгированных полосок или кисточек из белой жести, медной или латунной проволоки и других амальгирующихся металлов, а также из металлизированных угольных волокон [166].

Кисть, изготовленную, например, из пучка тонких медных проволок, перед употреблением промывают ацетоном, высушивают и затем окунают в разбавленную азотную кислоту. Обработанная таким способом кисть хорошо амальгируется ртутью и может быть применена для собирания пролитой ртути. Капли ртути, прилипшие в процессе собирания к кисти, стряхивают в отдельный сосуд, заполненный водой. Такими кистями особенно удобно собирать ртуть под слоем воды и различных органических жидкостей. Кисти, покрытые слоем ртути нужно хранить в емкостях, заполненных водой и плотно закрывающихся резиновыми пробками.

В [10; 167] предложено пролитую ртуть покрывать смесью, состоящей из 1 вес. ч. двуокиси марганца и 2 вес.ч. 5%-ной соляной кислоты. Принцип очистки заключается в образовании нерастворимой в воде каломели, которая может быть легко собрана механическим путем. При взаимодействии капель ртути с этим составом, ртуть теряет подвижность и легко поддается сбору. Таким способом можно собирать капли ртути, видимые невооруженным глазом, но при этом затрачивается много времени, а степень очистки в большинстве случаев недостаточна. Этот способ следует рекомендовать при уборке сравнительно небольших количеств ртути.

Разработан термический метод демеркуризации [168], заключающийся в термическом нагревании поверхности с пролитой или сорбированной ртутью до 200–250°C и одновременном отсасывании испаряющихся паров ртути. Если загрязненная ртутью поверхность представляет собой, например, штукатурку, асбофанеру, керамические плитки, то термическую обработку поверхности рекомендуется производить с помощью переносной металлической камеры, открытой с одной стороны. Внутри камеры находятся электрические спиральные нагреватели на фарфоровых трубках, равномерно расположенных по всему нагревателю на высоте 10 см от демеркурируемой поверхности. В верхней конической части камеры находится трубка, которая через широкий резиновый шланг подсоединяется к насосу для удаления паров ртути. При демеркуризации загрязненную поверхность совмещают с нижней частью камеры и одновременно включают нагреватель и насос. Пары ртути поглощаются фильтром, заполненным йодированным углем, который находится между камерой и насосом. Метод применим только для демеркуризации свежих проливов ртути, когда капельная ртуть убрана, проникновения ртути в глубь материала еще не произошло и необходима демеркуризация поверхностей.

Метод термической демеркуризации успешно применялся при очистке заводских помещений и зубоучастковых кабинетов. Содержание паров ртути в воздухе после демеркуризации уменьшалось в 40–50 раз. Однако этот метод нельзя применять при демеркуризации термически не стойких деревянных, окрашенных и синтетических напольных покрытий, так как увеличение глубины обработки требует повышения температуры нагрева покрытия, в связи с чем в результате неконтролируемого температурного режима возможны нежелательные изменения и разрушения структуры материала покрытий.

Существует способ термической демеркуризации, включающий термическую обработку загрязненных ртутью поверхностей и мест скопления ртути путем нагрева диспергированных частиц металлической ртути, эжекцию паров ртути из локализованного обрабатываемого объема для последующей очистки их на сорбционных фильтрах. При использовании этого способа нагрев

частиц металлической ртути, диспергированных в объеме ртутьсодержащего материала, осуществляется высокочастотным полем (частота 1,76 МГц) на глубину 150–300 мм до содержания паров ртути в воздухе до уровня 3×10^{-4} мг/м³ [169; 170]. Предлагаемым способом возможно проводить демеркуризацию поверхностей состоящих только из неэлектропроводных материалов с применением специального оборудования.

В [171; 172] рекомендуется применять для демеркуризации карбидный ил, получающийся в сварочных генераторах водорода. В 1 кг такого ила содержится 3,14 мг сернистого газа и 1,9 мл сероводорода. При использовании для демеркуризации карбидного ила на одном из заводов содержание паров ртути в воздухе снизилось примерно на 64%.

Известен способ очистки помещений от ртути, включающий нанесение на загрязненные поверхности и места скопления ртути 5–15 мас.% водных растворов сульфата меди и иодида калия или дисперсий сорбирующих материалов, пропитанных этими растворами, при массовом соотношении сульфата меди и иодида калия 1:(1,5–2,5). В качестве дисперсий сорбирующего материала используют пропитанные древесные опилки. На обработанные поверхности дополнительно наносят водный раствор тиосульфата натрия и щавелевой кислоты [173]. Данный способ демеркуризации эффективен в условиях производственных помещений, но мало пригоден к использованию в жилых помещениях для удаления ртути из сорбирующих покровных материалов и предметов домашнего обихода из-за высокой коррозионной активности растворов, приводящей к изменению фактуры материалов. В быту для собирания капельной ртути используют лейкопластырь, скотч, который прикладывают к поверхности, загрязненной ртутью. Прилипшие к лейкопластырю или скотчу капельки ртути отделяют от него промыванием ацетоном или другими органическими растворителями [2].

Эффективна уборка поверхности от металлической ртути с помощью влажной слабопроклеенной или непроклеенной бумаги [10; 174]. Этот способ является удобным для небольших площадей, загрязненных ртутью. По

предлагаемому способу слабопроклеенную газетную бумагу размачивают в воде, отжимают и в таком виде употребляют для протирки поверхностей, загрязненных ртутью. Капельки ртути, от пылевидных до размеров 0,5–1 мм, хорошо прилипают к влажной бумаге и могут быть перенесены вместе с ней в банку с водой или 0,1% раствором перманганата калия, закрывающуюся резиновой пробкой. Таким способом легко очищают от ртути не только поверхности столов, пола, но и детали приборов, стеклянную посуду и пр. При взбалтывании воды в банке, закрытой резиновой пробкой, ртуть отделяется от бумаги и падает на дно; собранную ртуть и бумагу перемещают в специальные герметичные сборники.

При наличии на поверхности шероховатостей и неровностей механическая очистка от ртути оказывается недостаточной, т.к. капли ртути могут попадать в небольшие щели, трещины в шпатлевке и т.д. Кроме того, пары ртути, адсорбированные поверхностью, не могут быть удалены механически, вследствие чего небольшие остатки ртути оказываются источниками загрязнений обитаемых помещений. Поэтому после механической очистки загрязненную поверхность подвергают химической обработке. Целью последующей химической демеркуризации является удаление ртути с поверхностей и материалов до значений, ниже ПДК, либо перевод ртути в малотоксичные и нелетучие соединения. Для полного удаления ртути с поверхностей и перевода ее в менее токсичные соединения и малолетучие вещества применяют демеркуризаторы.

Демеркуризаторы – это химические вещества, применение которых снижает скорость испарения (десорбции) ртути (ее соединений) из источников загрязнения и облегчает механическое удаление ртути и пыли ее соединений с различных поверхностей. Действие демеркуризаторов основано на протекании физико-химических процессов при взаимодействии ртути (соединений) с демеркуризирующими рецептурами с последующим эмульгированием ртути, окислением ртути, превращением данного металла в малолетучие соединения.

В настоящее время существует большое количество способов демеркуризации, в основе которых лежит применение различных демеркуризаторов, но не все эти способы имеют 100%-ую или близкую к этому

эффективность. В данный момент рекомендованы к использованию для демеркуризации следующие рецептуры [10; 13; 175–180]:

- мыльно-содовый раствор (4% раствор мыла в 5% водном растворе соды);
- 20% раствор хлорного железа (FeCl_3);
- 5–10% водный раствор сульфида натрия;
- 4–5% водный раствор полисульфида натрия или кальция;
- 20% водный раствор хлорной извести;
- 5–10 % водный раствор соляной кислоты;
- 2–3% раствор йода в водном растворе йодида калия;
- 0,2% водный раствор перманганата калия, подкисленного соляной кислотой;
- пиролюзит (паста, состоящая из 1 весовой части пиролюзита (MnO_2) и двух весовых частей 5% соляной кислоты);
- сера;
- 25–50% водный раствор полисульфида натрия;
- 4–5% растворы моно-, дихлорамина.

Продолжительность процесса демеркуризации выше указанными рецептурами составляет от 1,5 до 2 суток. При этом за 1 цикл обработки не обеспечивается 100% удаление ртути. Сравнительная характеристика приведенных растворов в справочной литературе и в другой специализированной литературе не приводится.

Также на практике применяют эмульсию из минерального масла и воды, содержащую порошкообразную серу и йод, [93], водные растворы гипохлорита и хлористого натрия [13], и другие рецептуры с известным содержанием действующего вещества [91; 181–187].

В настоящее время отсутствуют демеркуризаторы, способные уничтожать капельную форму ртути. Процесс демеркуризации данными веществами и растворами характеризуется длительным временем демеркуризации и низкой эффективностью. Более того, ртуть обладает свойством восстанавливаться до своего первоначального состояния через некоторое время, что приводит к

высоким концентрациям ртути в помещениях через 1–2 года после проведения демеркуризационных мероприятий указанными выше растворами.

Так, *мыльно-содовый раствор*, нагретый до 70–80°C применяется, в основном, для механического удаления ртути с поверхностей; пасту *пиролозита* так же применяют для механического удаления капель ртути, но в лабораторных условиях [13].

Металлическая ртуть способна взаимодействовать с *серой*, но широко применявшийся ранее способ обезвреживания пролитой ртути с помощью порошка серы не эффективен, поскольку при комнатной температуре реакция протекает слишком медленно [93; 188], применение 2–3% *раствора йода в водном растворе йодида калия* не обеспечивает превращение ртути в малорастворимое соединение (служит для смыва микроколичеств ртути и соединений ртути с лабораторной посуды [13; 20; 189], а *соляную кислоту* в качестве демеркуризатора не используют, ее применяют для увеличения демеркуризующих свойств различных рецептур.

Водные растворы *полисульфида натрия, сульфида натрия или кальция*, водные растворы *хлорной извести* не обеспечивают полное удаление ртути за один цикл обработки и применяются, как правило, в сочетании с другими демеркуризаторами. Так, в [151] утверждается, что загрязненные ртутью поверхности могут быть обработаны раствором *сульфида натрия*. Если кроме ртути демеркуризуемые поверхности содержат ртутно-органические соединения, то такие поверхности вначале обрабатываются жидкой пастой, состоящей из 1 вес.ч. *хлорной извести* и 4 вес.ч. воды. Через 2–3 часа хлорная известь смывается, затем пол и стены, окрашенные масляными красками, мебель и другое оборудование обрабатывается 5–10%-ным *раствором сульфида натрия* и оставляется на сутки. По истечении этого времени очищаемые поверхности тщательно промываются теплым *мыльным раствором*. С целью ускорения реакции к раствору сульфида добавляется до 10% *серы* для образования полисульфида натрия. По данным автора, после комбинированной демеркуризации, включающей механическую и химическую очистку, ртуть в

помещениях не обнаруживали. В данном примере процесс демеркуризации является довольно трудоемким, многоступенчатым (с применением различных химических веществ) и продолжительным по времени.

В [154; 190] рекомендуется на поверхности, загрязненные ртутью, наносить 1–5%-ный раствор *моно- или дихлорамина в четыреххлористом углероде* и выдерживать 8–10 ч. По истечении 8–10 ч необходимо обильно нанести на поверхность 4–5%-ный раствор *полисульфида натрия* и снова закрыть помещение на 8–10 ч. По истечении этого времени помещение нужно хорошо проветрить, а демеркуризованную поверхность промыть водой и насухо вытереть. Обработка поверхности получается 2-х ступенчатой: вначале образуются сульфамид ртути и каломель, которые при взаимодействии с раствором полисульфида натрия превращаются в сульфид ртути. После обработки описанным способом загрязненных помещений, в воздухе которых содержалось около 0,08 мг/м³ ртути, даже через 2 года не была обнаружена ртуть, и только более чем через 3 года в этих помещениях были зафиксированы следы ртути. По данным того же автора, демеркуризация с применением раствора *хлорной извести* и *полисульфида натрия* также достаточно эффективна; следы ртути после такой демеркуризации появлялись в воздухе рабочих помещений через 780 суток [20].

По причине относительной дешевизны, по сравнению с некоторыми демеркуризаторами, простотой применения и приемлемой эффективностью удаления ртути за один цикл обработки получили водные растворы хлорида железа (III) и перманганата калия, подкисленного соляной кислотой. В литературных источниках и на практике [9; 10; 13; 24; 191; 192] рекомендуются для проведения демеркуризационных мероприятий именно эти демеркуризаторы.

Для демеркуризации рекомендуют употреблять водный раствор, в 1 л которого содержится *1 г перманганата калия и 5 мл соляной кислоты* (плотность 1,19 г/см³). При взаимодействии перманганата калия с соляной кислотой выделяется хлор, который растворяется в воде и затем реагирует с ртутью, образуя каломель, практически нерастворимую в воде. При этом все пылевидные

и очень мелкие капельки ртути превращаются в каломель, а более крупные капли покрываются пленкой хлорида ртути (I) [194].

Загрязненную поверхность с помощью пульверизатора или других технических средств орошают раствором и через 1 ч раствор удаляют, протирая обработанные места тряпками. Следует отметить, что концентрация паров ртути после демеркуризации предложенным способом снижается на 40–50%, но эффект демеркуризации оказывается нестойким и через некоторое время концентрация паров ртути в помещении снова возрастает. Если обработку раствором *перманганата калия* проводить периодически, то достигают устойчивого снижения содержания паров ртути в воздухе в течение продолжительного времени [9; 20; 195; 196].

После удаления видимых капель ртути механическим способом загрязненную поверхность покрывают раствором хлорида железа (III). Поверхность, покрытую раствором, несколько раз протирают кистью или щеткой, смоченной этим же раствором, и оставляют до полного высыхания на (1–2) суток. 20%-ный водный раствор хлорида железа (III) энергично взаимодействует с ртутью и даже через 50 суток после обработки загрязненных поверхностей раствором концентрация паров ртути составляет ничтожные доли начальной концентрации. При энергичном перемешивании металлической ртути с раствором хлорида железа (III) ртутные капельки теряют подвижность, деформируются и превращаются в мелкий серый порошок. В результате химической реакции образуются кислородные и хлорные соединения ртути, которые легко поддаются уборке. После этого поверхность очищают, несколько раз тщательно промывают сначала мыльной, а затем чистой водой. Это необходимо для удаления оставшихся в небольших количествах *хлорных* и кислородных соединений ртути, которые под воздействием света и кислых паров постепенно разрушаются, соединения ртути восстанавливаются до металлической ртути и в виде мелкодисперсных капелек снова становятся источником интенсивного поступления паров ртути в помещение.

Большинство вышеперечисленных демеркуризаторов оказывают негативное воздействие на поверхности и материалы при длительном контакте. К примеру, при проведении процессов демеркуризации растворами перманганата калия и растворами хлорида железа (III) паркет, мебель, покрытия из некоторых пластических материалов и пр., находящиеся в помещении, теряют свой первоначальный вид и частично разрушаются. Особенно сильной коррозии при взаимодействии с растворами хлорида железа (III) подвергаются металлические части приборов, механизмов и пр. Разрушение металлического оборудования происходит даже в том случае, если оно непосредственно не обрабатывается раствором хлорида железа (III), но находится в помещении, в котором производят демеркуризацию. Поэтому на время демеркуризации все металлическое оборудование следует удалить из помещения либо обильно смазать вазелином [22]. С повышением температуры демеркурирующая способность хлорида железа увеличивается, а с понижением резко падает. Применение хлорида железа при отрицательных температурах малоэффективно.

Помимо указанных выше демеркуризаторов для демеркуризации помещений рекомендуют также использовать растворы *перекиси водорода*. Но защитные оксидные пленки, образованные при этом на капельках ртути, разрушаются сероводородом и другими кислыми парами, вследствие чего увеличивается испарение ртути с поверхности ее капель и, следовательно, эффект демеркуризации сводится к минимуму.

Для демеркуризации вертикальных поверхностей распространение получил сероводород, который связывает ртуть в виде сульфида, не обладающего токсическим действием [20; 24; 197]. На крупных каплях ртути при этом образуется пленка сульфида, которая снижает упругость паров самого металла. Однако защитная пленка сульфида ртути малоустойчива и через небольшой промежуток времени эффект демеркуризации резко снижается. Для демеркуризации вертикальных поверхностей и помещений, в которых длительное время проводились работы с ртутью, более эффективным является применение газообразного йода [170]. Недостатками обоих методов является применение

токсичных реагентов и трудность реализации методов; кроме того, помещения должны быть герметизированы и закрыты на 2–3 суток.

Помещения, предназначенные для работы с ртутью и вспомогательные помещения в целях успешной демеркуризации должны быть специально подготовлены для работы со ртутью и соответствовать требованиям СНиП 2.09.02-85, СНиП 2.09.04-87 и СНиП 2.11.01-85 [164]. При продолжительной многолетней работе с ртутью в непригодных помещениях стены, перекрытия, оконные и дверные переплеты пропитываются ртутью (главным образом в результате адсорбции) и такие помещения превращаются в огромные ртутные «депо», совершенно непригодные для работы. Известны случаи, когда в старых лабораторных зданиях ртуть обнаруживали на любой глубине кирпичных стен, включая их наружную поверхность, но особенно много ртути находилось в оконных и дверных переплетах. Земля вокруг таких зданий обычно также была сильно загрязнена ртутью на глубину 1,5–2 м, причем в верхних слоях земли количество ртути иногда в 500–600 раз превышало естественное содержание ртути в почве.

Аналогичным образом ртуть накапливается в любых пористых материалах. Демеркуризация ртутных «депо» крайне затруднительна и, как правило, пористые материалы удаляют из зоны загрязнения, сжигают в специальных камерах или утилизируют в специализированных могильниках.

Из рассмотренных методов демеркуризации может быть рекомендован способ с использованием 20% водного раствора хлорного железа. Данный метод прост в применении, не ухудшает состав ГВС при проведении работ, дешев, и достаточно эффективен для удаления загрязнений как капельной, так и адсорбированной ртути.

1.2 Основные задачи по разработке способов контроля ртути и способов проведения демеркуризации исследуемых поверхностей

В результате эксплуатации объектов НПЗ и ГПЗ, содержащих ртуть, может складываться обстановка, в условиях которой возможно проявление химически опасных факторов, способных приводить к поражению работников предприятий и загрязнению окружающей природной среды.

В процессе определения степени загрязнения исследуются:

- соскобы краски;
- загрязненность металлических поверхностей;
- пробы теплоизоляции;
- пробы деревянных конструкций;
- пробы резиновых изделий.

Во всех случаях результаты измерения загрязненности выполняются ориентировочно, так как практика показала несовершенство используемых методов отбора и обработки отобранных проб.

Используемое средство контроля ртути в воздушной среде – индикаторная трубка ИТМ-11, имеет ограниченный диапазон измерения: $(3-5) \times 10^{-3}$ мг/м³ который не позволяет проводить оценку химической обстановки при малых (менее ПДК) и аварийных концентрациях ртути, а также имеет низкую точность ($\pm 40-50\%$) контроля. Анализ же перспективных направлений исследований в области контроля ртути показывает, что предлагаемые методы могут найти лишь ограниченное применение.

Многие вопросы, касающиеся демеркуризации поверхностей, контроля полноты демеркуризации, остаются нерешенными:

- нет демеркуризаторов, обладающих 100%-ной эффективностью демеркуризации за один цикл обработки, что приводит к необходимости проводить повторную демеркуризацию;

- имеющиеся демеркуризаторы обладают большим временем демеркуризации (1,5–2 суток), высыхающими в процессе демеркуризации, что снижает ее эффективность;
- существующие демеркуризаторы оказывают повреждающее влияние на обрабатываемые поверхности;
- в настоящее время отсутствует доступный способ контроля эффективности демеркуризации, удовлетворяющий таким требованиям, как: простота, дешевизна, быстрота выполнения анализа и контроля наличия ртути.

При авариях установление факта загрязнения ртутью в основном осуществляется методом Полежаева. Исследования загрязнения ртутью поверхностей проводятся также методом Полежаева, но без соответствующей теоретической проработки, что приводит к неточным результатам измерений и постоянному их уточнению в процессе работ.

Как было показано выше, пары ртути обладают чрезвычайно токсическими свойствами, основным путем их поступления в организм человека является ингаляционный. В связи с этим становятся востребованными методы контроля ртути в различных средах и способы демеркуризации поверхностей при выполнении защитных мероприятий при ухудшении химической обстановки в случаях проливов ртути. Объем газового контроля ртути ограничивается измерением концентраций ртути в воздухе после завершения ремонтно-восстановительных работ оборудования, содержащего металлическую ртуть.

Не смотря на большое количество существующих и разрабатываемых методов и способов контроля ртути, в настоящее время отсутствует доступный способ контроля ртути на поверхностях, удовлетворяющий требованиям по безопасности и минимальным затратам времени и средств. При проливах ртути ее наличие на поверхностях не контролируется и методы ее определения разработаны недостаточно.

В настоящее время отсутствует руководящий документ (имеются только частные инструкции) с распределением обязанностей при проведении демеркуризационных мероприятий, а также правила применения

демеркуризаторов и методические указания по контролю эффективности демеркуризации для различных сред. Практика показывает, что из-за отсутствия эффективных и конкретных способов демеркуризации, применительно к промышленным поверхностям, удаление ртути длится очень долго, вплоть до нескольких лет, а иногда полностью очистить объект не удастся вовсе. Имеемые основные демеркуризаторы [10; 13; 198–205] не позволяют полностью удалять ртуть за один цикл обработки, они значительно повреждают демеркурируемую поверхность, время их контакта с загрязненной ртутью поверхностью составляет 2–3 суток.

В связи с этим целью работы является: на основе экспериментальных и теоретических исследований разработать новые способы контроля наличия ртути на поверхностях, способы демеркуризации поверхностей на объектах ГПЗ и НПЗ в повседневных и аварийных условиях, использовать разработанные способы для повышения уровня химической безопасности объектов промышленности.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Разработать способы демеркуризации поверхностей технологических площадок хлорсодержащими рецептурами в диапазоне температур от плюс 5°C до минус 25°C; способы и средства предотвращения поражения людей от загрязнения поверхностей металлической ртутью при ее проливах.
2. Разработать эффективный способ демеркуризации на основе раствора оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода с концентрацией оксида хлора (I) от 0,5 мг/мл до 50 мг/мл, применимый для объектов нефтегазового комплекса.
3. Провести экспериментальные исследования процессов пробоотбора металлической ртути на поверхностях технологических площадок, процессов определения ее путем модификации метода Полежаева, выявления невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий.
4. Разработать инструкции для личного состава МЧС по применению разработанных демеркуризаторов и инструкции по контролю

эффективности демеркуризации; разработать математическую модель химизма процесса демеркуризации.

Выводы по главе 1

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору публикаций и ранее выполненных исследований по тематике диссертационной работы, проведению анализа существующих методов и средств контроля воздушной среды и поверхностей, загрязненных ртутью, выбору объекта и метода контроля поверхностей, обозначены основные задачи по разработке способов контроля ртути и способов проведения демеркуризации.

Показано, что многие вопросы, касающиеся контроля газо-воздушной среды и поверхностей технологических площадок НПЗ и ГПЗ, демеркуризации поверхностей, контроля полноты демеркуризации остаются не решенными:

1. Нет демеркуризаторов, обладающих 100%-ной эффективностью демеркуризации, что приводит к необходимости проводить повторную демеркуризацию.
2. Имеющиеся демеркуризаторы обладают большим временем демеркуризации (1,5–2 суток), что снижает эффективность демеркуризации.
3. Существующие демеркуризаторы оказывают повреждающее влияние на обрабатываемые поверхности.
4. Существующие приборы и комплексы по контролю наличия ртути в газо-воздушной среде и на поверхностях довольно дороги, громоздки и часто сложны в эксплуатации. Сегодня отсутствует доступный способ контроля эффективности демеркуризации, удовлетворяющий таким требованиям, как: простота, дешевизна, быстрота выполнения анализа и контроля наличия ртути.
5. В настоящее время нет инструкций по применению демеркуризаторов.
6. Отсутствуют инструкции по контролю эффективности демеркуризации.

В связи с этим возникает необходимость в проведении теоретических и экспериментальных исследований с целью разработки новых способов демеркуризации, доступных, эффективных и быстрых способов контроля наличия ртути в газо-воздушной среде и на поверхностях, а также необходимость разработки методических указаний по применению демеркуризаторов и контролю эффективности демеркуризации.

В первой главе сформулированы также практические задачи, подлежащие решению в диссертационной работе, которые заключаются в следующем:

- провести теоретические и экспериментальные исследования процессов демеркуризации;
- разработать демеркуризаторы, обладающие меньшим временем демеркуризации, большей эффективностью демеркуризации, малой повреждающей способностью демеркуризуемых поверхностей;
- разработать способы контроля полноты демеркуризации, способы контроля ртути на поверхностях и газо-воздушной среде;
- разработать методические указания по применению демеркуризаторов;
- разработать методические указания по контролю эффективности демеркуризации.

Материалы по решению данных задач изложены в последующих главах диссертационной работы.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ

2.1 Фотоколориметрические методы исследования

Фотоколориметрический анализа применяется для определения небольших содержаний ртути в различных продуктах. Данные методы относятся к экстракционно-фото-метрическим, которые основаны на экстракции окрашенного комплекса ионов ртути с реагентом – органическим растворителем.

Концентрацию определяют визуальным колориметрированием, фотометрированием, спектрофотометрированием или же по флуоресценции комплекса ртути с органическим реагентом. В качестве реактивов используют дитизон, его производные, дифенилкарбазон, дифенилкарбазид, диэтилдитиокарбамат натрия, родаминовые красители, производные пиридина и ряд других органических веществ.

Реакции с неорганическими веществами.

Роданиды. Ртуть (II) образует бесцветные соединения с роданидом $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. В водных растворах он имеет максимум поглощения при 281 нм, что может быть использовано для определения до 120 мкг ртути в водных растворах методом УФ-спектрофотометрии. В качестве растворителей также используют этилацетат, бутиловый и изоамиловый спирты и их смеси.

Иодиды. При реакции $\text{Hg}(\text{II})$ с иодидом получается иодидный комплекс HgJ_4^{2-} , который имеет максимальное поглощение при 323 нм [63]. Влияют на определение ртути ионы $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Tl}(\text{I})$, которые дают видимые осадки в 1 М КJ при их концентрации менее 1×10^{-4} М.

Тетраиодид ртути (II) HgJ_4^{2-} может взаимодействовать с солями меди в присутствии восстановителя с образованием красной комплексной йодистой соли. На этом основано колориметрическое определение ртути в воздухе [63; 122], в растворе [123] и природных объектах. Метод известен в литературе как метод Полежаева [13; 63; 123; 124].

Реакции с органическими веществами

Дитизон (дифенилтиокарбазон). Распространенным реактивом для фотометрического определения ртути является дифенилтиокарбазон (дитизон) [125]. Чаще всего для фотометрирования используются в качестве растворителей четыреххлористый углерод и хлороформ. Растворимость дитизонатов при 20° С составляет (в г/л): в CCl_4 – 0,64 (изумрудно-зеленая окраска) и в $CHCl_3$ – 17,8 (сине-зеленая окраска). В четыреххлористом углероде дитизонаты ртути $Hg(HDz)_2$ (оранжево-желтый) и $HgDz$ (фиолетовый).

В анализе нашли применение только однозамещенные дитизонаты ртути. В связи с тем, что спектры поглощения дитизона и дитизонатов ртути имеют максимумы в видимой области, можно проводить фотометрическое определение ртути как визуально, так и с помощью колориметров и спектрофотометров.

После предварительного экстрагирования ртути с помощью значительного избытка раствора дитизона в CCl_4 можно определить еще меньшие количества ртути. При $pH \approx 2$ присутствие Cl^- -ионов не влияет на экстрагирование $Hg(II)$ раствором дитизона в CCl_4 . Ионы Br^- , CN^- , SCN^- мешают уже при достижении их концентраций более 0,01 N. Ионы Ag^+ оказывают влияние при любом их содержании, так как они экстрагируются вместе с $Hg(HDz)_2$ из кислого раствора. Селективная экстракция ионов $Hg(I)$ в присутствии ионов Ag^+ возможна при наличии роданид-ионов в растворе, а иодид калия предотвращает экстракцию серебра.

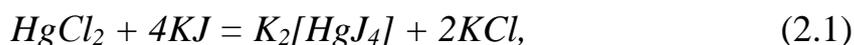
Фотометрическое определение ртути в виде $Hg(HDz)$ нашло очень широкое применение на практике.

Аналоги дитизона. Соединения ртути с 1,5-ди-(β -нафтил)тиокарбазоном и 1,5-ди-(α -нафтил)тиокарбазоном обладают большей стабильностью по сравнению с дитизонатом ртути, большей чувствительностью реакции. Это соединение имеет красную окраску, величина максимума светопоглощения его приходится на 512 нм. Поэтому данный реагент может быть более предпочтителен, чем дитизон, для определения ртути и других тяжелых металлов [63].

Изучены аналитические свойства ди-(о-толил)тиокарбазона. Аналитическим преимуществом данного аналога по сравнению с дитизоном является большая устойчивость к окислителям и более широкие возможности в повышении специфичности аналитических реакций его с ионами металлов. Разработан метод количественного определения 0–30 мкг ртути с точностью $\pm 1\%$. Этот реактив имеет большую избирательность к ртути по сравнению с дитизоном.

Дифенилкарбазон. Ионы Hg(II) образуют устойчивый при pH=6,5–8,0 красно-фиолетовый комплекс с дифенилкарбазоном в бензоле с максимумом поглощения при 562 нм [63]. Установлено, что комплекс неустойчив при температурах выше 25°C, но совершенно устойчив к рассеянному свету. Окраска исчезает, когда раствор подвергается воздействию прямых солнечных лучей.

Антипирин и его производные. При действии на раствор тетраиодомеркуриата калия антипирином C₁₁H₁₂ON₂ в кислой среде выпадает труднорастворимое соединение бледно-желтого цвета:



В сильноразбавленных водных растворах это соединение образует устойчивую муть, что может быть использовано для фотонейфелометрического определения ртути [63].

Хлоридный комплекс Hg(II) образует с дибензилом хорошо экстрагируемый бензолом и толуолом комплекс, интенсивно окрашенный в синий цвет. Кривая светопоглощения бензольного экстракта комплекса характеризуется отчетливо выраженным максимумом при 580 нм. Разработан спектрофотометрический метод определения ртути в присутствии Cl⁻-ионов с применением дибензила. Ионы Cd²⁺, Fe³⁺, Sb(III) мешают определению, так как образуют соединения, которые экстрагируются вместе с соединениями ртути. Для их маскирования следует добавлять комплексон III.

1,2-Пиридилазо-2-нафтол (ПАН) – чрезвычайно чувствительный и селективный реагент для определения микрограммовых количеств ртути. Он

образует с ионами Hg (II) красное внутрикомплексное соединение при pH=7,5 с максимальным поглощением при 560 нм. В качестве растворителя используют хлороформ. На определение Hg (II) с помощью данного реактива не влияют Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻; Fe(III) можно маскировать цитратом. Сильное влияние оказывают ионы CN⁻, так как они маскируют Hg (II).

Существуют фотометрические способы определения ртути с диэтилдитиокарбаминатом натрия, диэтилдитиокарбаминатом меди, комплексом Fe(II) с 2,2'-дипиридилем, 4,4-бис-(Диметиламино)тиобензофеноном, катионом (п-нитрофенилазоаминобензол-п-азобензол), родаминами, производными 8-оксихинолина, титановым желтым, крезолфталеином и др. веществами.

2.2 Спектральные методы исследования

Эмиссионный спектральный анализ. Спектр ртути содержит сравнительно небольшое количество линий, пригодных для анализа (Таблица В.1, Приложение В).

Обычно ртуть определяют по ее наиболее интенсивной линии 2536,519 Å, появляющейся в спектре при содержании ртути в анализируемых материалах ≈0,03 % [127; 128]. Необходимо учитывать возможное наложение на эту линию линии кобальта 2535,96 Å при содержаниях его ~0,1%. При более высоких концентрациях ртути появляются линии 4358,4; 3125,7 Å (возможно наложение линии железа 3125,7 Å) и 3131,8 Å

Ртуть принадлежит к числу наиболее быстро испаряемых в дуге металлов. Полное испарение 20 мг свободной ртути, а также ее оксидов и сульфидов происходит за несколько секунд после включения дуги. Поэтому можно прекращать фотографирование спектра пламени после 20–30 сек. горения дуги.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Благодаря высокой чувствительности, скорости и простоте выполнения анализа атомно-абсорбционный метод нашел широкое применение для определения микроколичеств ртути в самых разнообразных объектах [129]. Ртуть имеет

линейчатый спектр поглощения. Для определения ртути методом атомно-абсорбционного анализа используется наиболее чувствительная резонансная линия ртути $2536,7 \text{ \AA}$ (2537 \AA). Для линии ртути 2537 \AA ширина равна $0,53 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Большие исследования в области разработки атомно-абсорбционных фотометров для определения ртути в воздухе проведены Уиллистоном и Барринджером. Сконструированные ими приборы используются при геохимических поисках месторождений ртутных руд и руд других металлов. Процесс измерения содержания ртути на атомно-абсорбционных фотометрах в твердых пробах состоит из двух основных операций: 1) термическая возгонка ртути из пробы в печи и поглощения паров ртути сорбентом; 2) восстановление химически связанной ртути в сорбенте до металлической, перевод ее в газовую фазу потоком воздуха с последующим прокачиванием воздуха с парами ртути через измерительную кювету.

Атомно-флуоресцентный анализ. При прохождении света через атомный пар световая энергия избирательно поглощается при длинах волн, соответствующих переходу атомов с основного уровня в одно из верхних возбужденных состояний (это явление составляет основу атомно-абсорбционного анализа). При обратном переходе, т.е. при переходе атома из возбужденного состояния в основное, поглощенная световая энергия излучается в виде квантов его резонансной линии, что может быть использовано для аналитических целей. Этот вариант спектрального анализа имеет название атомно-флуоресцентного. Чувствительность определения составляет 10^{-7} г/мл ($n \cdot 10^{-5} \%$).

2.3 Качественный метод исследования

Качественное обнаружение ртути химическими методами возможно «сухим» путем, а также путем открытия ртути в растворах в виде ионов с помощью реакций ртути с неорганическими реагентами и путем открытия ртути в ртутьорганических соединениях с помощью качественных проб.

Качественный анализ на ртуть «сухим» методом основан на высокой летучести некоторых соединений ртути при нагревании, и термической нестойкости большинства ртутных соединений, которые разлагаются при повышенной температуре с выделением металлической ртути. При нагревании соединения, содержащие ртуть, образуют характерные сублиматы [109; 110]. Галогениды ртути формируют белые сублиматы, которые легко спутать с сублиматами, например, аммонийных солей сурьмы, селена, талия (I) и сублиматами органических соединений. Исходя из этого, сублиматы с содержанием ртути переводят в металлическую ртуть с помощью сероводорода и гидроксида аммония или в йодид ртути (II) с помощью паров йода. Известен «сухой» способ определения ртути при нагревании ртутьсодержащих проб с содой или оксидом кальция с восстановителями (например, с железным или медным порошком) в результате чего образуется серый сублимат [63].

Ртуть в растворах может быть обнаружена посредством качественных реакций. Реакции с органическими реагентами наиболее распространены и многочисленны. Многие органические реактивы, особенно содержащие гетероатомы которые образуют с ионами ртути труднорастворимые или интенсивноокрашенные соединения [63]. В качестве чувствительных реагентов в предложены красители, образующие с комплексными галогенидами ртути окрашенные продукты реакции, легко экстрагируемые органическими растворителями. Эти реагенты широко применяются для колориметрического и фотоколориметрического определения ртути в растворах. В Таблицах В.2 и В.3 (Приложение В) представлена характеристика некоторых наиболее чувствительных реакций ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+} с органическими реагентами.

Присутствие ртути в органических соединениях определяется качественной пробой. Вещество прокалывают с оксидом кальция или с перманганатом серебра в стеклянной трубке и обнаруживают конденсирующуюся на стенках ртуть визуально или посредством дитизона. Можно вещество прокалывать с оксидом меди (II); выделяющиеся пары ртути образуют на бумаге, смоченной раствором хлористого палладия, темное пятно восстановленного палладия.

Ртуть склонна к реакциям восстановления; особенно легко наблюдается ее восстановление до металла из растворов солей одновалентной ртути. Величины окислительно-восстановительных потенциалов систем $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ и $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0$ свидетельствуют о возможности ее восстановления многими металлами и соединениями. Реакции восстановления характерны для иона Hg^{2+} и для Hg_2^{2+} . Ионы ртути в водных растворах могут быть восстановлены металлами (Al, Cu, Zn, Fe и др.), FeSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2+\text{NaOH}$, $\text{CoSO}_4+\text{NaOH}$, $\text{Cr}_3^{++}+\text{NaOH}$ при нагревании и различными органическими веществами: глицерином, этаноламином, муравьиной кислотой и др. Характеристика некоторых реакций иона Hg^{2+} с неорганическими реагентами, наиболее часто применяемых на практике, приведены в Таблице В.4 (Приложение В).

Использование приемов эмиссионного спектрального анализа позволяет по аналитическим линиям обнаружить в анализируемом материале присутствие ртути при содержании ее до сотых долей процента [111]. В дуговом и искровом режиме можно определить 0,0001 мг ртути, находящейся в соединениях с хлоридом, бромидом, йодидом, нитратом, сульфатом. Чувствительность определения ртути в растворах в режиме высокочастотной искры составляет 0,02 мг Hg, в режиме пламенной дуги – 0,0002 мг о при режиме постоянного тока – 0,004 мг Hg [63]. Для повышения чувствительности определения ртути вводят добавки в пробу, облегчающие ее испарение, и применяют более сложные приемы анализа [112–115]. Определение ртути в пробах по основным аналитическим линиям затрудняют некоторые металлы (Al, Cr, Fe, Mg, Ni, Os, Pd, Pt, Sc, Mo, V и др.), в связи с этим выбор аналитической линии для определения ртути зависит от состава анализируемого материала, типа спектрографа и режима сжигания пробы.

Электрохимические методы рекомендуются для определения малых количеств ртути в больших объемах жидкости [63]. Чаще электролиз комбинируют со спектральным анализом. Открываемый минимум составляет 10 мкг ртути. Предложено комбинировать электролиз с окислением алюминия; таким путем можно открыть до 0,0001 мкг ртути.

Флуоресцентные методы основаны на способности некоторых соединений люминесцировать при облучении УФ-лучами [116]. Каломель Hg_2Cl_2 при облучении УФ-лучами люминесцирует оранжево-красным цветом. Реакцию образования каломели используют для открытия ртути по поглощению УФ-лучей (открываемый минимум 0,006 мкг иона ртути).

Для люминесцентного определения ртути используют также реакцию образования бромида Hg_2Br_2 , люминесцирующего красным цветом. Открываемый минимум 0,004 мкг.

Для флуоресцентного открытия Hg (II) предложены роданин, 5-салицилиденроданин (0,5 мкг), 5-п-диметиламинобензилиденроданин, трифенилроданин и др. соединения [117; 118].

В настоящее время большое распространение получает один из наиболее современных методов – рентгено-флуоресцентный анализ (РФА). Без предварительного концентрирования пробы нижняя граница чувствительности находится в диапазоне 10–500 мкг/кг с точностью $\pm 30\%$. Чувствительность метода может существенно (в 10–100 раз) повышена за счет предварительного концентрирования пробы на этапе пробоподготовки.

2.4 Методы количественного определения ртути

При гравиметрическом определении ртуть может быть выделена в виде металла или труднорастворимых соединений. Выбор той или иной весовой формы существенно зависит от анализируемого продукта.

В виде металла ртуть может быть определена сухим путем (термическое разложение ее соединений и последующая возгонка ртути в виде металлической) или мокрым путем после предварительного восстановления металлами растворов ее солей. Помимо этого, для определения различных количеств ртути используют электрохимические методы.

При гравиметрическом определении ртути в виде труднорастворимых неорганических соединений наиболее широкое распространение получили

методы определения ее в виде сульфида ртути (II) и каломели. Другие соединения получили меньшее распространение для гравиметрического анализа.

В последнее время интенсивно разрабатываются методы определения ртути с использованием металлоорганических или органических реагентов, которые во многих случаях оказываются селективными и более чувствительными.

Определение ртути в виде металла при термическом восстановлении основано на том, что при нагревании многие соединения ртути разлагаются, в результате чего ртуть можно отделить от многих металлов, пользуясь возгонкой металлической ртути с последующей конденсацией на металлической поверхности (медной, золотой, серебряной и др.) или на стенках сосуда. Гравиметрическое определение ртути основано на увеличении массы металлической пластинки или стеклянного сосуда. Из-за высокой летучести самих соединений ртути эти способы анализа неточны.

В ряде случаев при гравиметрическом определении ртуть восстанавливают до металлической различными веществами в водных растворах с последующим непосредственным взвешиванием металла, образуемого при восстановлении. Образовавшуюся ртуть нагревают с раствором, чтобы собрать ее в шарик, промывают его водой, потом высушивают фильтровальной бумагой, а затем в эксикаторе взвешивают.

При электролитическом восстановлении количественное осаждение ртути, как из кислых, так и из щелочных растворов простых и комплексных солей, основано на том, что разряд водорода на ртутном электроде протекает с большим перенапряжением, и выделение водорода не является конкурирующим процессом при выделении ртути электролизом. Ртуть может быть определена с достаточной точностью путем электролитического осаждения из различных растворов: азотнокислых, сульфатных, смешанных азотнокислых и сульфатных, хлоридных, фосфорнокислых, щавелевокислых, цианидных, аммиачных и других растворов. Определение ртути внутренним электролизом проводится для определения ртути в биологических материалах при ее содержании в растворе от 0,1 до 0,01 мг/мл.

Определение ртути в виде соединений с неорганическими реагентами.

Определение в виде сульфида HgS. Сульфид ртути широко применяется для ее определения Hg. Осаждение сульфида ртути может быть осуществлено различными серосодержащими веществами: сероводородом из кислых или щелочных растворов; сульфидом аммония из щелочных растворов; сульфидом натрия, тиомочевинной, тиокарбонатом, тиосульфатом и др. Наиболее распространено осаждение ртути в виде сульфида сероводородом из кислых растворов.

Определение в виде каломели (Hg_2Cl_2). Гравиметрическое определение ртути в виде каломели впервые предложено Розе [63]. Метод заключается в том, что к раствору, содержащему ртуть (I) вводят на холоду раствор хлорида натрия до тех пор, пока не перестает выпадать осадок, который фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой и высушивают при 110°C , после чего взвешивают. При анализе растворов ртути (II) или при совместном присутствии Hg^+ и Hg_2^{2+} нужно предварительно восстанавливать Hg^{2+} до Hg_2^{2+} .

Определение в виде $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$. Для осаждения рекомендуется реактив, который содержит на 1 л водного раствора 39 г NH_4SCN +29 г ZnSO_4 . Перед прибавлением осадителя кислые растворы нейтрализуют NaOH. Большие количества аммонийных солей повышают растворимость осадка.

Определение ртути (II) в виде $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$. Соль Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ в кислом растворе дает с Hg (II) труднорастворимый осадок розового цвета, который фильтруют через стеклянный фильтр. При определении от 10 до 100 мг ртути ошибка составляет от минус 0,58 до +0,50 мг. При определении ртути указанным методом мешают ионы Ag, Au, Tl.

Предложены методы осаждения ртути в виде оксида HgO, бромиды HgBr_2 , йодида HgJ_2 , оксалата $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$, йодата $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ и других соединений.

Известны методы гравиметрического определения ртути, основанные на осаждении ее в виде двойных солей: пиридинового комплекса ртути с бихроматом, ртутнойодидного комплекса с комплексом меди с органическими аминами, йодидного комплекса ртути с этилендиаминовыми комплексами хрома

и палладия. Предложено в качестве весовых форм использовать осадки двойных солей бромида и йодида ртути с триэтилфениламмонием, антипирином и др.

Для гравиметрического определения ртути предложен ряд органических реактивов, часть из которых представлена в Таблице В.5 (Приложение В).

2.5 Математическое моделирование химических процессов

Под планированием экспериментов понимают совокупность приемов и методов, позволяющих оптимальным образом получать информацию о сложных технологических процессах и использовать эту информацию для исследования и совершенствования (оптимизации) процессов.

Основой научного подхода к исследованию и оптимизации технологических процессов является их математическое моделирование с последующим использованием моделей для анализа влияния основных факторов и вычисления оптимальных условий ведения процесса.

Математические методы имеют ряд преимуществ, например, таких как:

- многие количественные характеристики ряда химических процессов могут быть достаточно легко измерены. В лаборатории часто можно получить числа и соотношения химических величин, математические действия над которыми дают очень важные результаты.
- простые математические методы дают ответы именно на те вопросы, которые стоят перед химиками. Например, извечный вопрос химической термодинамики – пойдет ли та или иная реакция самопроизвольно.
- химия является наукой практической, а для применения математических методов это исключительно важно. Появляется ясный критерий – сработал выбранный подход или нет.

Модель – это копия объекта, в некотором смысле «более удобная», допускающая манипуляции в пространстве и времени. Модель (лат. *modulus* – мера) – это объект – заместитель объекта – оригинала, обеспечивающий изучение некоторых свойств оригинала. Моделированием называется замещение одного

объекта другим с целью получения информации о важнейших свойствах объекта-оригинала с помощью объекта-модели.

Цели моделирования:

- определение и уточнение механизмов протекания химических реакций.
- идентификация и верификация параметров модели по экспериментальным данным.
- возможность прогнозирования протекания и поведения химических реакций при различных начальных данных, воздействия внешних факторов, различных способах управления и т. п.

При построение математической модели выбирают некоторый «нематематический» объект — явление природы, механизм химического процесса, молекулы или атомы вещества и т. д. На данном этапе определяются основные особенности и специфика явления и связи между ними на качественном уровне. Далее найденные качественные взаимосвязи выражают при помощи средств математики, то есть строится математическая модель. Это самая трудная стадия моделирования. Математическая модель (или ее фрагменты) исследуется теоретическими методами, что позволяет получить важные предварительные знания об объекте.

Решение математической задачи, к которой приводит модель: на этом этапе большое внимание уделяется разработке алгоритмов и численных методов решения задачи на персональном компьютере, при помощи которых результат может быть найден с необходимой точностью и за допустимое время. Для этого осуществляется выбор (или разработка) алгоритма для реализации модели на компьютере.

Модель представляется в форме, удобной для применения численных методов, определяется последовательность вычислительных и логических операций, которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины с заданной точностью. Вычислительные алгоритмы должны не исказить основные свойства модели и, следовательно, исходного объекта, быть экономичными и

адаптирующимися к особенностям решаемых задач и используемых компьютеров.

Интерпретация полученных следствий из математической модели: на этом этапе создаются программы, «переводящие» модель и алгоритм на доступный компьютеру язык. К ним предъявляются требования экономичности и адаптивности. Их можно назвать «электронным» эквивалентом изучаемого объекта, уже пригодным для непосредственного испытания на «экспериментальной установке» — компьютере. После проведенных вычислений, получается некоторый результат. Следствия, выведенные из модели на языке математики, интерпретируются на языке, принятом в данной области.

Проверка адекватности модели: на этом этапе выясняется, согласуются ли результаты эксперимента с теоретическими (расчетными) следствиями из модели в пределах определенной точности. В результате исследования модели не только достигается поставленная цель, но и должна быть установлена всеми возможными способами (сравнением с практикой, сопоставлением с другими подходами) ее адекватность – соответствие объекту и сформулированным предположениям. Неадекватная модель может дать результат, сколь угодно отличающийся от истинного, и должна быть либо отброшена, либо соответствующим образом модифицирована.

Модификация модели: на этом этапе происходит либо усложнение модели, чтобы она была адекватной действительности, либо ее упрощение ради достижения практически приемлемого решения.

Выводы по главе 2

Вторая глава диссертации посвящена обзору физико-химических методов аналитических измерений, используемых для решения поставленных в работе задач.

Из приведенных в данной главе данных можно сделать вывод о том, что существует множество способов обнаружения и определения ртути, таких как:

- фотоколориметрический метод;
- спектральный метод;
- качественное обнаружение ртути;
- количественное определение ртути;
- математическое моделирование.

Существующие методы по определению наличия ртути в газо-воздушной среде и на поверхностях довольно дороги, громоздки и часто сложны. Сегодня отсутствует доступный способ определения ртути, удовлетворяющий таким требованиям, как: простота, дешевизна, быстрота выполнения анализа и контроля наличия ртути.

В связи с этим возникает необходимость в проведении теоретических и экспериментальных исследований с целью разработки новых способов контроля и обнаружения ртути в газо-воздушной среде и на поверхностях.

Глава 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ $E-pH$ СИСТЕМЫ $Hg-H_2O$ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА ДЕМЕРКУРИЗИРУЮЩИХ РЕЦЕПТУР. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДЕМЕРКУРИЗАТОРЫ. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФАКТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

3.1 Анализ диаграмм $E-pH$ в присутствии основных демеркуризаторов

3.1.1 Демеркуризация элементарной серой и полисульфидами

Диаграммы $E-pH$ (диаграммы Пурбе) могут служить химико-термодинамической основой при решении вопросов об устойчивости того или иного состояния системы и о возможности протекания в ней какой-либо реакции. Диаграммами можно воспользоваться и при рассмотрении вопросов окисления металлов, в частности – ртути. При оценке точности получаемых результатов учитывалось, что многие величины электродных потенциалов получены не путем прямых электрохимических измерений, а вычислены из термохимических данных или по потенциалам других электродных процессов, а также взяты из справочников [64; 175; 177; 206–209]. Диаграммы Пурбе являются диаграммами состояния систем элемент-вода при температуре $25^{\circ}C$ в координатах электродный потенциал (E) – водородный показатель (pH). Они представляют собой графики зависимости электродных потенциалов от pH раствора для реально устанавливающихся равновесий; на этих же диаграммах вертикальными прямыми показаны значения pH гидратообразования. На диаграммах электродные потенциалы (E) выражены в вольтах по водородной шкале. На диаграмму $E-pH$ (Рисунок 3.1) нанесены данные окисления ртути элементарной серой. Исходя из того, что стандартные потенциалы полисульфид-ионов и элементарной серы

близки по значению, на диаграмму нанесены данные стандартных потенциалов

$E_{0S/S^{2-}}$

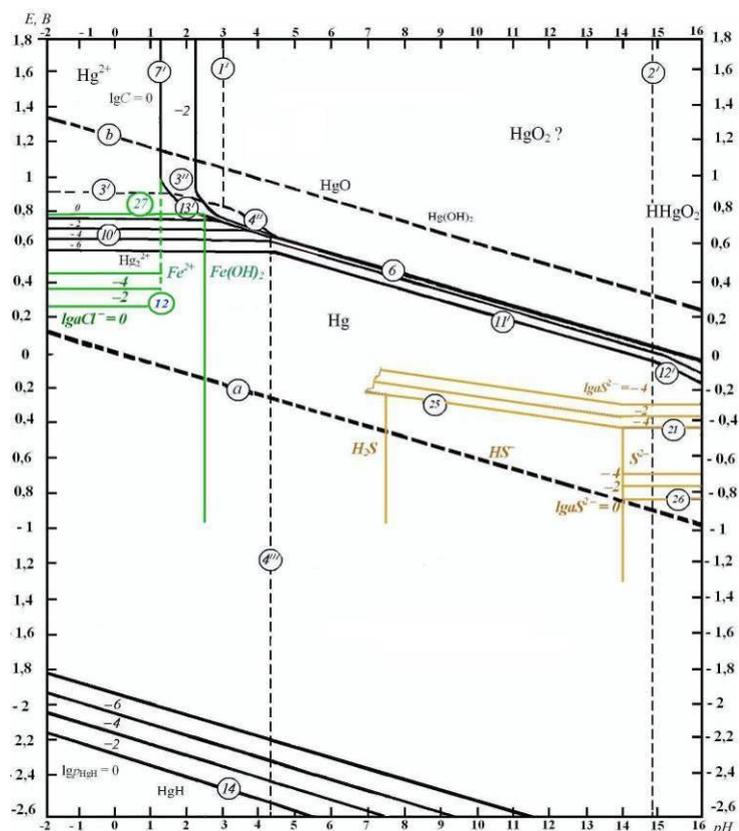


Рисунок 3.1 – Диаграмма (потенциал – pH) для системы $Hg-H_2O$ в присутствии элементарной серы и хлорида железа (III)

Таблица 3.1 – Значение потенциала электрохимических реакций при 298 К

№ п/п	Электрохимические реакции	Значение потенциала при 298 К	Номер реакции на диаграмме Пурбе
1	2	3	4
Реакции растворения ртути			
1.	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	$E = 0,788 + 0,0295 \lg aHg_2^{2+}$	10 (10')
2.	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	$E = 0,854 + 0,0295 \lg aHg^{2+}$	
3.	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	$E = 0,920 + 0,0295 \lg \frac{a(Hg^{2+})^2}{aHg_2^{2+}}$	3 (3')
Реакции образования оксидов, гидроксидов и хлоридов ртути			
4.	$Hg_2O + 2e^- + H_2O = 2Hg + 2OH^-$	$E = 0,123 + 0,059 pH$	
5.	$HgO + 2e^- + 2H^+ = Hg + H_2O$	$E = 0,926 - 0,059 pH + 0,0295 \lg aHgO$	6
6.	$HgO + 2e^- + H_2O = Hg + 2OH^-$	$E = 0,098 + 0,059 pH$	
7.	$HHgO_2 + 2e^- + 3H^+ = Hg + 2H_2O$	$E = 1,034 - 0,059 pH + 0,0295 \lg aHg(OH)_2$	12'
8.	$HgO_{(красн.)} + 2e^- + 2H^+ = Hg + 2OH^-$	$E = 0,98 - 0,059 pH + 0,0295 \lg aHgO$	

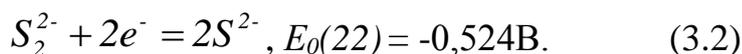
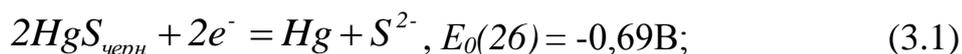
№ п/п	Электрохимические реакции	Значение потенциала при 298 К	Номер реакции на диаграмме Пурбе
9.	$Hg(OH)_2 + 2e^- + 2H^+ = Hg + 2H_2O$	$E = 1,034 - 0,059 pH + 0,0295 lg aHg_2(OH)_2$	
10.	$2HgO + 2e^- + 4H^+ = Hg_2^{2+} + 2H_2O$	$E = 1,073 - 0,01182 pH + 0,0295 lg aHg_2^{2+}$	
11.	$2Hg(OH)_2 + 2e^- + 4H^+ = Hg_2^{2+} + 4H_2O$	$E = 1,279 - 0,01182 pH + 0,0295 lg aHg_2^{2+}$	
12.	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	$E = 0,268 - 0,059 lg aCl^- + 0,0295 lg aHg_2Cl_2$	12
13.	$2HgCl_2 + 2e^- = Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	$E = -0,63 - 0,059 lg aCl^- + 0,059 lg aHgCl_2 - 0,0295 lg aHg_2Cl_2$	
14.	$[HgCl_4]^{2-} + 2e^- = Hg + 4Cl^-$	$E = 0,38 - 0,1182 lg aCl^- + 0,0295 lg a[HgCl_4]^{2-}$	
15.	$Hg(OH)_2 + HgO + 2e^- + 4H^+ = Hg_2^{2+} + 3H_2O$	$E = 1,18 - 0,1182 pH$	4''
16.	$HgO + Hg^{2+} + 2e^- + 2H^+ = Hg_2^{2+} + H_2O$	$E = 1,01 - 0,0591 pH$	3''
17.	$Hg + Hg(OH)_2 + 2H^+ = Hg_2^{2+} + 2H_2O$	$pH = 4,31$	4'''
18.	$2HgO + 2e^- + 4H^+ = Hg_2^{2+} + 2H_2O$	$E = 1,073 - 0,1182 pH - 0,0295 lg aHg_2^{2+}$	13'
19.	$Hg(OH)_2 + 2H^+ = Hg^{2+} + 2H_2O$	$pH = 3,04$	1'
20.	$HgO + 2H^+ = Hg^{2+} + H_2O$	$lg C = 2,44 - pH (lg C = lg aHg^{2+})$	7'
Реакции с участием элементарной серы			
21.	$S^0 + 2e^- = S^{2-}$	$E = -0,478 - 0,0295 lg aS_2^-$	
21a.	$S^{2-} + H^+ = HS^-$	$pH \text{ перехода } HS^- \rightarrow S^{2-} \approx 14$	
22.	$S_2^{2-} + 2e^- = 2S^{2-}$	$E = -0,524 + 0,0295 lg \left(\frac{aS_2^{2-}}{(aS^{2-})^2} \right)$	
23.	$2S^0 + 2e^- = S_2^{2-}$	$E = -0,476 - 0,0295 lg aS_2^{2-}$	
24.	$S^0 + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	$E = 0,142 + 0,0295 lg \frac{aS^0}{aH_2S} - 0,0591 pH$	
25.	$S^0 + H^+ + 2e^- = HS^-$	$E = -0,065 - 0,0295 lg aHS^- - 0,0295 pH$	
25a.	$HS^- + H^+ = H_2S$	$pH \text{ перехода } H_2S \rightarrow HS^- \approx 8,5$	
26.	$HgS_{(чёрн)} + 2e^- = Hg + S^{2-}$	$E = -0,69 - 0,0295 lg aS^{2-}$	
Реакции с участием ионов железа Fe³⁺ (хлорид железа (III))			
27.	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$E = 0,771 + 0,591 lg \frac{aFe^{3+}}{aFe^{2+}}$	
Реакции с участием перманганат- и манганат- ионов			
28.	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	$E = 1,51 + 0,0118 lg \left(\frac{aMnO_4^-}{aMn^{2+}} \right) - 0,09945 pH$	
29.	$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	$E = 1,228 - 0,1182 pH - 0,0295 lg aMn^{2+}$	
30.	$MnO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	$E = 2,257 + 0,0295 lg MnO_4^{2-} - 0,1182 pH$	
31.	$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ = MnO_2 + 4H_2O$	$E = 1,692 - 0,0788 pH + 0,0197 lg aMnO_4^-$	
32.	$2MnO_2 + 2e^- + 2H^+ = Mn_2O_3 + H_2O$	$E = 1,014 - 0,0591 pH$	
Реакции с участием ионов хлора в различных степенях окисления			
33.	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	$E = 1,358 - 0,0295 lg aCl^-$	

№ п/п	Электрохимические реакции	Значение потенциала при 298 К	Номер реакции на диаграмме Пурбе
34.	$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	$E = 1,494 + 0,0295 \lg \left(\frac{a_{HClO}}{a_{Cl^-}} \right) - 0,0295 pH$	
35.	$HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$	$E = 1,63 + 0,0591 \lg \left(\frac{a_{HClO}}{Cl_2} \right) - 0,0591 pH$	
36.	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	$E = 0,89 + 0,0295 \lg \left(\frac{a_{ClO^-}}{a_{Cl^-}} \right) + 0,0591 pOH$	
37.	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	$E = 1,19 + 0,0295 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{a_{ClO_3^-}} \right) - 0,0591 pH$	
38.	$ClO_3^- + 2H^+ + e = ClO_2 + H_2O$	$E = 1,15 + 0,0591 \lg \left(\frac{a_{ClO_3^-}}{a_{ClO_2}} \right) - 0,118 pH$	
39.	$ClO_4^- + 2e^- + 2H^+ = ClO_3^- + H_2O$	$E = 1,19 - 0,0591 pH + 0,0295 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{a_{ClO_3^-}} \right)$	
40.	$ClO_4^- + 2e^- + H_2O = ClO_3^- + 2OH^-$	$E = 0,36 + 0,0591 pOH + 0,0295 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{a_{ClO_3^-}} \right)$	
41.	$2ClO_4^- + 14e^- + 16H^+ = Cl_2 + 8H_2O$	$E = 1,34 - 0,0675 pH + 0,0048 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{p_{Cl_2}} \right)$	
42.	$ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$	$E = 1,38 - 0,0591 pH + 0,0074 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{a_{Cl^-}} \right)$	42
43.	$ClO_4^- + 8e^- + 4H_2O = Cl^- + 8OH^-$	$E = 0,58 + 0,0591 pOH + 0,0074 \lg \left(\frac{a_{ClO_4^-}}{a_{Cl^-}} \right)$	
Реакции с участием оксида хлора (I), оксида хлора (IV).			
44.	$Cl_2O + 2H^+ + 4e = 2Cl^- + H_2O$	$E = 1,351 + 0,014 \lg \frac{a_{Cl_2O}}{(a_{Cl^-})^2} - 0,0295 pH$	
45.	$ClO_2 + 4H^+ + 5e = Cl^- + 2H_2O$	$E = 1,50 + 0,011 \lg \left(\frac{a_{ClO_2}}{a_{Cl^-}} \right) - 0,0473 pH$	
	Примеры реакций с участием ртути и хлорсодержащих соединений	Значение констант равновесия K_p реакций, вычисленных на основе стандартных потенциалов	
46.	$Hg + NH_4ClO_4 = HgO + NH_4ClO_3$	$K_p = e^{\frac{2(1,19-0,926)}{0,0257}} = e^{20,54}$	
47.	$Hg + NH_4ClO_4 + H_2O = Hg(OH)_2 + NH_4ClO_3$	$K_p = e^{\frac{2(1,19-1,034)}{0,0257}} = e^{12,14}$	
48.	$4Hg + NH_4ClO_4 = 4HgO + NH_4Cl$	$K_p = e^{\frac{8(1,38-0,926)}{0,0257}} = e^{141,32}$	
49.	$4Hg + Cl_2O + 2HCl = 2Hg_2Cl_2 + 2H_2O$	$K_p = e^{\frac{2(1,351-0,788)}{0,0257}} = e^{43,81}$	
50.	$10Hg + 2ClO_2 + 8HCl = 5Hg_2Cl_2 + 4H_2O$	$K_p = e^{\frac{5(1,50-0,788)}{0,0257}} = e^{138,52}$	
51.	$2Hg + Cl_2O + 2HCl = 2HgCl_2 + H_2O$	$K_p = e^{\frac{2(1,351-0,854)}{0,0257}} = e^{38,68}$	

№ п/п	Электрохимические реакции	Значение потенциала при 298 К	Номер реакции на диаграмме Пурбе
52.	$5Hg + 2ClO_2 + 8HCl = 5HgCl_2 + 4H_2O$	$K_p = e^{\frac{5(1,50-0,854)}{0,0257}} = e^{125,68}$	
53	$8Hg + 2NH_4ClO_4 + H_2O = 7HgO + HgCl_2 + 2NH_4OH$	$\ln K_p = -\frac{\Delta G_f^0}{RT} = \frac{507,515}{0,0257}; K_p = e^{204,74}$	
54	$9Hg + 2NH_4ClO_4 + H_2O = 7HgO + Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH$	$\ln K_p = -\frac{\Delta G_f^0}{RT} = \frac{694,865}{0,0257}; K_p = e^{280,3}$	
55	$8Hg + 2NH_4ClO_4 = [Hg(NH_3)_2]Cl_2 + 7HgO + H_2O$	Нет справочных данных для расчетов по комплексу $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$	

Учитывая что стандартный потенциал реакции 21, $E_0=0,478$ В, а E_0 реакции 2 равен $0,854$ В, то реакция окисления ртути элементарной серой в этом случае не идет, т.к. $\Delta G_0 > 0$. Однако, если рассматривать реакции 21 и 26, то реакция становится возможной, т.к. $\Delta E_0 = -0,478 - (-0,69) = 0,212$ В, а $\Delta G < 0$.

Для рассмотрения реакции демеркуризации *полисульфидами* необходимо рассчитать стандартный потенциал полуреакции $2HgS_{черн} + 2e^- = 2Hg + S_2^{2-}$. Т.к. справочной литературе его не обнаружено, то ΔE_0 можно вычислить из известных величин потенциалов полуреакций 26 и 22:



Стандартная свободная энергия Гиббса полуреакции взаимодействия металлической ртути с полисульфид-ионами получается при сложении стандартных свободных энергий полуреакций 26 и 22. Она пропорциональна потенциалу, умноженному на число переданных электронов, т.е.:

$$\begin{aligned} 2E_{HgS/s_2^{2-}} &= 4(-0,478) - 2(-0,524) = -0,864В, \\ E_{HgS/s_2^{2-}} &= -0,432В \end{aligned} \quad (3.3)$$

Таким образом, реакция взаимодействия металлической ртути с полисульфид-ионами, протекает аналогично реакции ртути с элементарной серой.

Вертикальными линиями на отрезке диаграммы с серой разграничены области существования сульфид-, гидросульфид-ионов и сероводорода [65; 176].

3.1.2 Демеркуризация хлоридом железа (III) $FeCl_3$ в кислой среде

На диаграмму $E-pH$ (Рисунок 3.1) в области $pH = -2 \div +2$ нанесены данные восстановления ионов железа (III) (реакция 27 и полуреакция 12). Величина стандартного потенциала полуреакции $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ составляет $E_0 = +0,771$ В и не зависит от величины pH , то реакции окисления ртути до $Hg(OH)_2$ и HgO не могут происходить в нейтральной и щелочной среде, потому что ΔE для полуреакции 10 и полуреакций 2 и 3 имеет отрицательное значение, а величина свободной энергии Гиббса – положительна. Это видно при рассмотрении диаграммы $E-pH$ в присутствии $FeCl_3$ (Рисунок 3.1).

Процесс демеркуризации с восстановлением хлорида железа (III) $FeCl_3$ до хлорида железа (II) $FeCl_2$ (полуреакция 12) идет только в кислой среде в присутствии больших количеств ионов хлора:



В соответствии с данными таблицы величина разности потенциалов реакций 27 и 12 составляет $\Delta E = 0,771 - 0,268 = 0,503$ В, $\Delta G < 0$, следовательно, в результате демеркуризации образуется каломель Hg_2Cl_2 .

3.1.3 Демеркуризация перманганатом калия

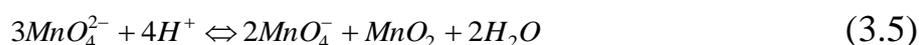
Данные по окислению металлической ртути перманганат- и манганат-ионами представлены на диаграмме $E-pH$ (Рисунок 3.2).

Демеркуризация перманганатом калия обычно происходит в кислой среде. При этом перманганат-ион восстанавливается до двухвалентного марганца по реакции 28, а металлическая ртуть окисляется до Hg_2^{2+} по реакции 1. Разность стандартных потенциалов реакций 28 и 1 составляет $\Delta E = 1,51 - 0,788 = 0,722$ В, что

объясняет бóльшую эффективность демеркуризатора на основе подкисленного водного раствора перманганата калия по сравнению с элементарной серой.

Возможно окисление ртути до Hg^{2+} по реакции 2 перманганат-ионами, т.к. разность стандартных потенциалов полуреакций 28 и 2 составляет: $\Delta E = 1,51 - 0,854 = 0,656 \text{ В}$.

Интересно рассмотреть процессы окисления ртути манганат-ионами до MnO_2 (реакция 30), В этом случае E_0 данной полуреакции равно $2,257 \text{ В}$. Однако манганат-ион устойчив только в щелочной среде и не устойчив к диспропорционированию в кислой среде:



Упоминаний о демеркуризирующей способности манганата калия в литературе не найдено.

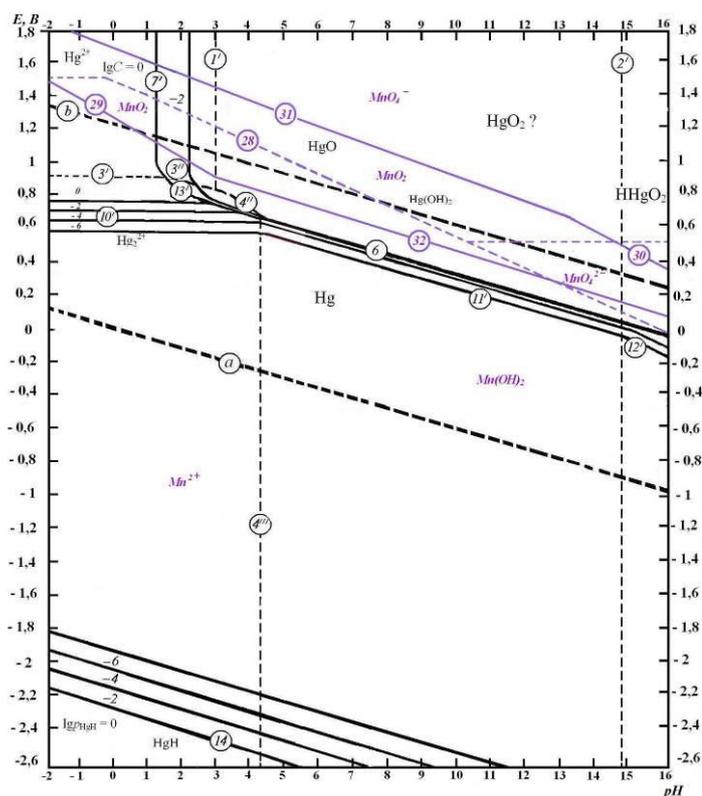


Рисунок 4.2 – Диаграмма $E-pH$ для системы $Hg-H_2O$ в присутствии перманганата- и манганата калия

3.1.4 Демеркуризация оксидами хлора

Реакции с участием оксидов хлора представлены на диаграмме $E-pH$ (Рисунок 3.3) и возможны в кислой среде:

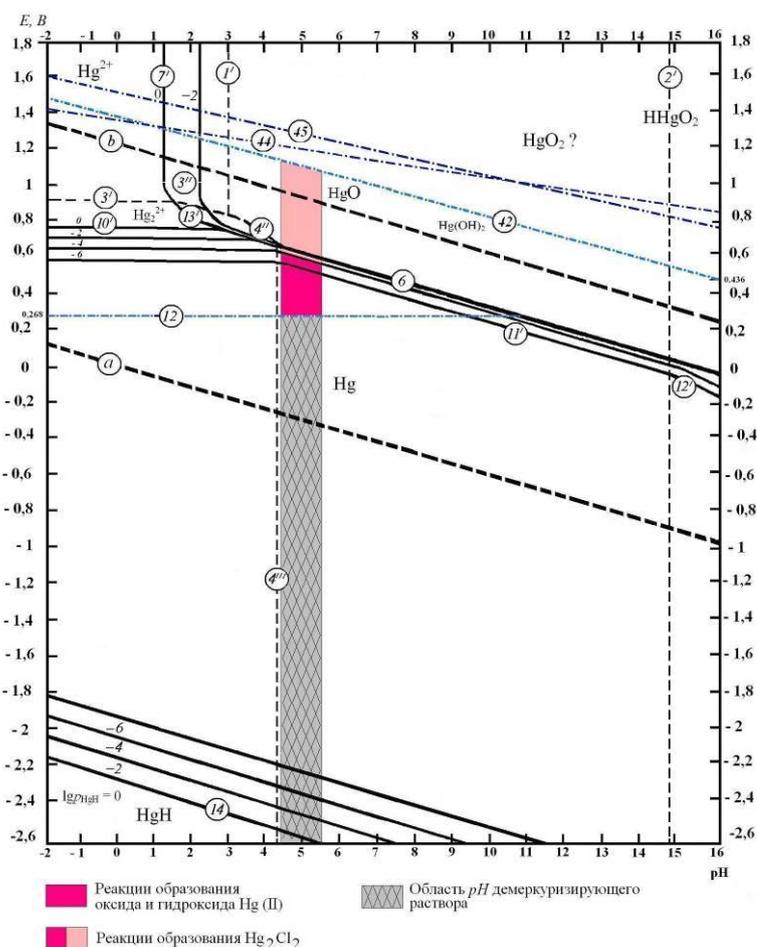
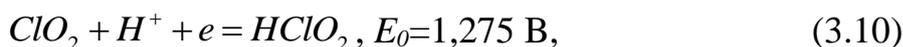


Рисунок 3.3 – Диаграмма $E-pH$ для системы $Hg-H_2O$ в присутствии оксидов хлора (I) и (IV)

Исходя из того, что реакции восстановления двуокиси хлора происходят по нижеприведенным полуреакциям, можно предположить, что реакция окисления металлической ртути идет в несколько этапов:



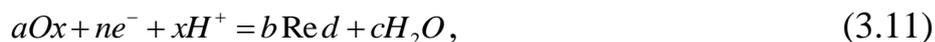
Таким образом, проведенный анализ электрохимических процессов показывает возможность протекания реакций окисления металлической ртути и образования стабильных продуктов демеркуризации. Представление этих данных на диаграммах потенциал- pH является простым и удобным способом моделирования окислительных свойств демеркуризирующих веществ.

3.2 Пример моделирования демеркуризирующей рецептуры на основе модели «потенциал- pH »

3.2.1 Исходные термодинамические данные для расчётов

В качестве моделируемой демеркуризирующей рецептуры было выбрано химическое соединение на основе перхлората аммония (ПХА). Цель настоящего подпункта диссертационной работы – определить условия термодинамической устойчивости ртути и образование новых химических веществ, рассмотреть возможные химические реакции в системе $Hg-NH_4ClO_4-H_2O$ при $25^\circ C$. Условия термодинамической устойчивости и образование новых химических соединений ртути в водных растворах ПХА объяснялись на основе анализа диаграммы pH -потенциал (диаграммы Пурбе).

Проанализируем диаграмму $E-pH$ для системы $Hg-H_2O$, представленную в справочнике [66; 67; 175; 210–212], в присутствии NH_4ClO_4 . Уравнение реакций в системе ртуть-вода-перхлорат, при условии, что рассматриваемые ниже реакции протекают в гальваническом элементе, можно записать в общем виде



где: Ox – окислитель;

Red – восстановитель;

a, n, x, b, c – стехиометрические коэффициенты.

Равновесный потенциал E реакции (3.11) согласно уравнения Нернста равен

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a \times a_{H^+}^x}{a_{Red}^b \times a_{H_2O}^c}, \quad (3.12)$$

где: E^o – величина стандартного потенциала, В;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/К×моль;

T – температура в К;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, равное 96485,3 Кл/моль;

$$0,059 = \frac{2,3RT}{F} \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Если в уравнении (2) принять $a_{H_2O} = 1$, $-\lg a_{H^+} = pH$, то получим уравнение

$$E = E^o - \frac{0,059x}{n} pH + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b} \quad (3.13)$$

Для реакций в щелочной среде уравнение (3.11) будет иметь вид:



а равновесный потенциал будет равен:

$$E = E^o - \frac{0,059x}{n} pOH + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}. \quad (3.15)$$

В уравнениях (3.12), (3.13), (3.15) величину стандартного потенциала E^o можно выразить из уравнения:

$$E_T^o = -\frac{\Delta G_T^o}{nF}, \quad (3.16)$$

где ΔG_T^o – изменение изобарного потенциала реакции.

Во многих случаях при определенных значениях pH изменение потенциала обусловлено факторами, не отраженных в уравнениях реакций (3.11, 3.14). Так, соли ртути (I) и (II) заметно гидролизуются, Hg_2^{2+} легко окисляется, а Hg^{2+} восстанавливается до Hg^0 . Ионы ртути образуют комплексные и нерастворимые соединения со многими лигандами. Все эти процессы могут приводить к уменьшению активности катионов ртути Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , а так же pH раствора и изменению величины равновесного потенциала.

При условии, что соединение $OxAm^+$ в полуреакции (3.17) представляет собой малорастворимое соединение



то данную реакцию можно записать в виде двух уравнений (3.18), (3.19):



где: Red – восстановленная форма;

mA – лиганд (OH^- , NH_3 , Cl^- и др.);

$OxAm$ – малорастворимый комплекс.

В случае уравнения (3.18) константа равновесия реакции образования малорастворимого комплекса $OxAm$ будет равна: $K_S^o(OxAm) = a_{Ox} \cdot a_A^m$, а стандартный потенциал полуреакции (3.19) будет выражаться формулой (3.20).

$$E = E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b} \quad (3.20)$$

Если выразить a_{Ox} из $K_S^o(OxAm): a_{Ox} = \frac{K_S^o(OxAm)}{a_A^m}$ и подставить полученный результат в выражение (3.20), то получим значение потенциала (3.21)

$$\begin{aligned} E &= E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_S^o(OxAm)^a}{a_{Red}^b \cdot (a_A)^{m+a}} = \\ &= E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059 \cdot a}{n} \lg K_S^o(OxAm) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{a_{Red}^b \cdot (a_A)^{m+a}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Для реакций комплексообразования, в которых участвует металл-комплексообразователь, например, ионы Hg^{2+} , уравнение (3.11) преобразуется в уравнение (3.22), потенциал полуреакции которого будет равен выражению (4.23).



$$E = E_{[Hg^{2+}Lm]/Hg}^o + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{\beta_m^o} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a[Hg^{2+} + L]^{m-2}}{(aL)m}, \quad (3.23)$$

где: L – лиганд;

$\beta_m^o = \frac{a[Hg^{2+}L^{-1}m]^{m-2}}{a_{Hg^{2+}} \cdot (a_{L^{-1}})^m}$ – общая константа устойчивости простого комплекса

ртути, равная произведению ступенчатых констант образования:

$$\beta_m^o = K_1 \cdot K_2 \dots K_m.$$

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций можно рассчитать по уравнению изотермы Гиббса ΔG_T^o (3.24) или на основании величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E^o (4.25), что позволяет рассчитать константу равновесия при отсутствии известных (табличных, справочных) значений.

$$\ln K_p^o = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (3.24)$$

$$K_p^o = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_2^o - E_1^o) \right] \quad (3.25)$$

Исходные данные для расчетов E , ΔG_T° , и K_p взяты из справочной литературы [68; 176–180; 215].

3.2.2 Анализ диаграммы E - pH для системы $Hg-ClO_2-Cl_2-H_2O$

Известно, что максимальная растворимость перхлората аммония в воде при 25°C составляет 20,02% [69; 182] или $\approx 1,7$ моль/дм³. Соль, образованная слабым основанием ($K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$) и сильной кислотой, в водных растворах гидролизована. Для расчета области pH на диаграмме E - pH воспользуемся уравнением:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{Hg_2O} \times C_{NH_4ClO_4}}{K_{NH_4OH}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \times 1,70}{1,76 \cdot 10^{-5}}} = 3,11 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}, \quad (3.26)$$

$$pH = -\lg[H^+] = 4,5$$

При уменьшении концентрации NH_4ClO_4 в 10 и 50 раз значения pH составляют 5,0 и 5,5, соответственно. Таким образом, на диаграмме E - pH (Рисунок 3.3) можно рассматривать область $4,5 \leq pH \leq 5,5$. В данной области pH для системы $Hg-H_2O$ в [70–73; 175; 213–217] рассмотрены реакции образования $Hg(OH)_2$ (реакция 9 Таблица 3.1) и HgO (реакция 6). Это конечные продукты как анодного окисления ртути, так и продукты гидролиза ионов ртути (реакции 1', 7' Рисунок 3.3). К области при $pH \leq 4,31$ (реакция 4''') примыкает область в которой идет растворение ртути в виде Hg_2^{2+} (реакция 10'). Реакции растворения ртути в виде Hg_2^{2+} (реакция 10'), окисления Hg_2^{2+} до Hg^{2+} (реакция 3'), окисления Hg_2^{2+} до HgO и Hg^{2+} (реакции 13' и 3''), реакции гидролиза Hg^{2+} до HgO и до $Hg(OH)_2$ (реакции 1', 7', 3'', 4'', 4''') обозначены на диаграмме пунктиром поскольку потенциал окисления Hg и Hg_2^{2+} зависит от концентраций Hg_2^{2+} и Hg^{2+} и от pH , т.е. от константы равновесия K_p и K_s (Рисунок 3.3).

Не рассматривая подробно расчеты pH образования Hg_2O , $Hg_2(OH)_2$, HgO и $Hg(OH)_2$, отметим следующее: образование гидроксидов и оксидов ртути препятствует процессам растворения ртути в области $pH > 4,31$ (пассивация). При введении в систему $Hg-H_2O$ перхлората аммония возможен процесс

восстановления NH_4ClO_4 по реакциям 39–43. Наибольшее значение величины стандартного потенциала $E_{ClO_4^-/Cl^-}^0 = 1,38\text{ В}$, поэтому в кислой среде у него наибольшая окислительная способность.

Расчеты возможных вариантов химических реакций с участием ртути и NH_4ClO_4 представлены реакциями 39–42. На диаграмме $E-pH$ представлена реакции 12 и 42. Глубину протекания реакций можно оценить по величине константы равновесия K_p уравнений химических реакций 46–52. Согласно результатам расчета наиболее вероятной является реакции 53, в результате которых образуется $HgCl_2$ при избытке Hg в растворе.

Для большинства металлов хорошо известны депассивирующие свойства ионов Cl^- , во-первых вследствие того, что растворимость ртути из $Hg(OH)_2$ составляет от $1,02 \cdot 10^{-7}$ до $1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ для диапазона $pH=4,5-5,5$, а из Hg_2Cl_2 – $2,36 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ что в 10–100 раз выше чем у $Hg(OH)_2$. Растворимость $HgCl_2$ в H_2O составляет 6,59 г/100 г (или 0,34 моль/дм³), т.е. хлорид ртути (II) более растворим, чем $Hg(OH)_2$ и HgO . Во-вторых, наличие хлорид- ионов в растворе является причиной нарушения оксидной пленки на поверхности металлической ртути. В-третьих, в отсутствие лиганда равновесие $Hg^{2+} + Hg(ж) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ сдвинуто вправо, а добавление хлорид- ионов существенно сдвигает равновесие в сторону образования ионов Hg^{2+} [74–78; 179; 218]. Причиной этого смещения является большая устойчивость хлоридных комплексов Hg^{2+} по сравнению с Hg_2^{2+} . В присутствии NH_4ClO_4 этот процесс сдвинут влево.

Образование хлоридных соединений ртути существенно повышает разность стандартных окислительно-восстановительных потенциалов E_0 полуреакций 24 и 12, 13 ($\Delta E_{12} = 1,38 - 0,268 = 1,112\text{ В}$; $\Delta E_{13} = 1,38 - 0,63 = 0,75\text{ В}$) по сравнению с разностью потенциалов полуреакций образования гидроксида и оксида ртути (реакции 5 и 9): $\Delta E_5 = 1,38 - 0,926 = 0,454\text{ В}$; $\Delta E_9 = 1,38 - 1,034 = 0,346\text{ В}$, что видно и на диаграмме $E-pH$. Образование $HgCl_2$ и Hg_2Cl_2 способствует более глубокому процессу демеркуризации.

Экспериментально установлено, что демеркуризирующая способность водных растворов перхлората аммония NH_4ClO_4 больше чем у водных растворов перхлората калия $KClO_4$, несмотря на одно и тоже значение $E_{ClO_4^-/Cl^-}^o = 1,36 В$. Это, по-видимому, связано с тем, что присутствие в растворе ионов аммония NH_4^+ способствует образованию более прочных комплексов типа $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, чем простых хлоридных комплексов (реакция 31). Следовательно, демеркуризирующая способность зависит не только от наличия ионов ClO_4^- , но и от присутствия в растворе ионов аммония, с которыми Hg^{2+} образует прочные аммиачные комплексы. Данные процессы снижают величину стандартного потенциала окисления ртути согласно уравнениям (3.21), (3.23), тем самым увеличивая величину K_p и глубину процесса протекания демеркуризации. Проведенные ниже эксперименты с использованием более сложной демеркуризирующей рецептуры, содержащей в своем составе хлорид аммония NH_4Cl , подтвердили правильность приведенных расчетов.

3.3 Математическая модель прогнозирования опасностей чрезвычайных ситуациях

Построена детерминистская математическая модель прогнозирования факторов химической безопасности в чрезвычайных ситуациях, связанных с поступлением паров ртути в атмосферу в условиях низких температур, применяемая к объектам нефтегазового комплекса, описанная с помощью уравнений диффузии и непрерывности потока молекул ртути:

$$w(r) = -D \frac{\partial n}{\partial r}, \quad W = 4\pi r^2 w(r) = -4\pi DR^2 \frac{\partial n}{\partial r} \text{ при } r=R \quad (3.27)$$

где R -радиус капли ртути, n -концентрация паров ртути, D – коэффициент диффузии.

Уравнение Максвелла для потока испаряемых частиц:

$$W = 4\pi DR(n_R - n_0), \quad (3.28)$$

где D – коэффициент диффузии молекул пара в атмосферном воздухе, n_r , n_0 – концентрация частиц вблизи поверхности капли и на бесконечности.

R_0 – начальный радиус капли ртути. Пар вблизи капли насыщен, поэтому $n_r = n_s(T)$, где $n_s(T)$ – равновесная концентрация молекул паров ртути над поверхностью капли при температуре T .

Концентрация паров ртути вблизи поверхности капли n_s будет определяться температурой капли T_R , зависимость $n_s(T)$ – экспоненциальная.

$$w_s(T) = \frac{\alpha_c P_s(T)}{\sqrt{2\pi M k T}} \quad (3.29)$$

$$P_s(T) = n_s k T \quad (3.30)$$

$P_s(T)$ – давление насыщенных паров при температуре T , M – масса испаряющихся молекул ртути, α_c – коэффициент конденсации. Скорость испарения капель ртути снижается при незначительном окислении.

Процесс испарения также зависит от уноса испаренных частиц от поверхности (в данном случае рассматриваем поток ветра). Формирование диффузного потока молекул ртути происходит на расстоянии средней длины свободного пробега молекул \bar{l} от поверхности капли. Поток паров ртути зависит от радиуса капли и описывается числом Кнудсена:

$$k_n = \frac{\bar{l}}{R} \quad (3.31)$$

n_0 и T_0 – концентрация и температура вблизи капли, n_R и T_R – на бесконечности. Принимаем, что $T_0 = T_R$, λ – коэффициент теплопроводности воздуха, D – коэффициент диффузии молекул паров ртути в окружающем воздухе, L_0 – теплота парообразования, приходящаяся на одну молекулу ртути при T_0 .

Теплообмен на поверхности капли ртути: α_t – коэффициент, характеризующий разницу температур на границе раздела фаз. Уравнение потока энергии имеет вид:

$$Q = 4\pi\alpha_t \lambda R (T_0 - T_R) \quad (3.32)$$

из которого следует, что

$$\alpha_t = (T_0 - T_R) / (T_0 - T_R) \quad (3.33)$$

это скачок температуры. Концентрация паров ртути вблизи поверхности капли и на бесконечности выражается следующими зависимостями:

$$n_R = f_R \frac{P_s(T_R)}{kT_R}, \quad n_o = f_o \frac{P_s(T_o)}{kT_o} \quad (3.34)$$

где f_R и f_o – относительные упругости у поверхности и на бесконечности, k – постоянная Больцмана.

Поток частиц ртути:

$$W = 4\pi DR \frac{P_s(T_o)}{kT_o} (f_R \frac{P_s(T_R)T_o}{P_s(T_o)T_R} - f_o) \quad (3.35)$$

Принимаем зависимость упругости насыщенного пара от температуры $P_s(T)$ пропорциональной $\exp(-L_o/kt)$ и $T_R=T_o$ соответственно отношение давлений насыщенных паров определяется как (использована формула Томпсона давления насыщенного пара над искривленной поверхностью):

$$\frac{P_s(T_R)}{P_s(T_o)} = 1 + \frac{L_o}{kT_R} \frac{T_R - T_o}{T_o} + \frac{R_\sigma}{R} \quad (3.36)$$

$$R_\sigma = 2\sigma v_\mu / kT_o \quad (3.37)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, v_M – средний объем, приходящийся на одну молекулу жидкой фазы.

$$W = 4\pi DR \frac{P_s(T_o)}{kT_o} (f_R - f_o + \omega f_R \frac{T_R - T_o}{T_R} + f_R \frac{T_o}{T_R} \frac{R_\sigma}{R}) \quad (3.38)$$

$$\text{где } \omega = L_o / kT_R - 1 \quad (3.39)$$

Зависимость скорости уменьшения объема капли ртути и разности температур выражается уравнением:

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = -\frac{QM}{L_o \rho} = 4\pi \alpha_i \lambda R \frac{M}{L_o \rho} (T_R - T_o) \quad (3.40)$$

где M и ρ – масса испаряющихся молекул и плотность жидкой фазы ртути.

Из этого уравнения можно выразить относительную разность температур:

$$\frac{T_R - T_o}{T_R} = \frac{\rho k (\omega + 1)}{\alpha_i \lambda M} R \frac{dT}{dT} \quad (3.41)$$

Скорость уменьшения объема капли можно выразить через поток испаряемых частиц:

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = -W \frac{M}{\rho} \quad (3.42)$$

Уравнение для радиуса капли:

$$R \frac{dR}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{P_s(T_0)}{kT_0} (f_R - f_0 + \omega f_R \frac{T_R - T_0}{T_R} + f_R \frac{T_0}{T_R} \frac{R_\sigma}{R}) \quad (3.43)$$

Скорость изменения капли:

$$R \frac{dR}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{P_s(T_0)}{kT_0} \left[f_R \left(1 + \frac{R_\sigma}{R}\right) - f_0 \right] \left[1 + \frac{DP_s(T_0)(\omega+1)}{\alpha_t \lambda T_0} f_R \left(\omega - \frac{R_\sigma}{R}\right) \right]^{-1} \quad (3.44)$$

Относительная влажность f_R вблизи поверхности капли определяется как

$$-\frac{\rho}{Mw_s(T_0)} R \frac{dR}{dt} = \frac{((R + R_\sigma)(z+1) - zR(\omega+1))(1-f_R)}{z+1} = \frac{\alpha_t \lambda}{kw_s(T_0)(\omega+1)} z \quad (3.45)$$

$$\text{где } z = \frac{T_0 - T_R}{T_R} = \frac{R(f_R - f_0) + f_R R_\sigma}{\omega R(f_R + a) - f_R R_\sigma}, \quad a = \frac{\alpha_t \lambda T_0}{DP_s(T_0)\omega(\omega+1)} \quad (3.46)$$

Для процессов демеркуризации важно знать момент исчезновения капли, поэтому необходимо вывести формулу времени жизни капли как функцию начального радиуса при $R_0=0$:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{z - \beta}{\varphi_0^2 (\varphi_0 - z)^2} (\varphi_0 (2\varphi_0 z^2 - z(3\varphi_0^2 + 1) + 2\varphi_0 (\varphi_0^2 + \varphi_0 + 1)) - \beta (\varphi_0 (\varphi_0^2 + 4\varphi_0 + 3) - 2z(\varphi_0 + 1))) - \frac{(\varphi_0 + 1)(\varphi_0^2 + \beta)(\varphi_0 - \beta)}{\varphi_0^3} \ln \left(\frac{\varphi_0 - \beta}{\varphi_0 - z} \right) - \frac{\beta [\beta(\varphi_0 + 1) - \varphi_0]}{\varphi_0^3} \ln \frac{\beta}{z}, \quad \text{где } \varphi_0 = \frac{1 - f_0}{\omega(a+1)}, \quad (3.47)$$

$$\beta = \frac{R_\sigma}{b\omega(a+1)}, \quad b = \frac{\alpha_t \lambda}{kw_s(T_0)\omega(\omega+1)(a+1)} \quad (3.48)$$

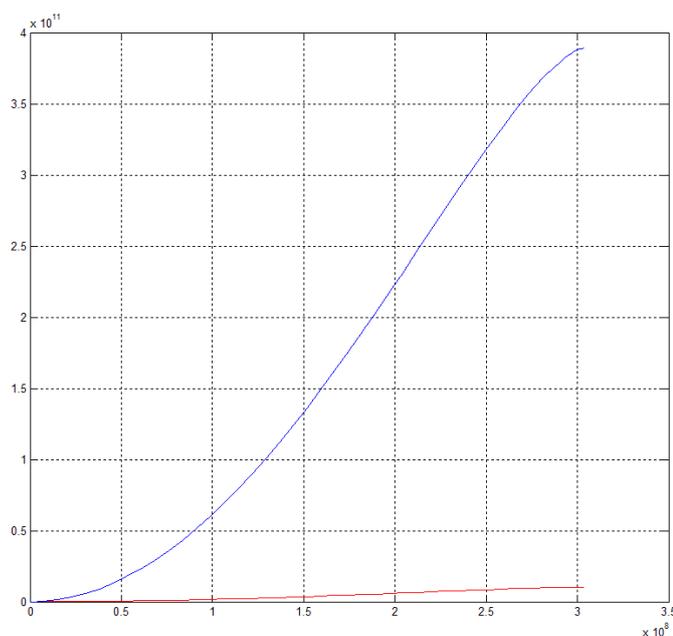


Рисунок 4.4 – зависимость концентрации молекул ртути в 1 м^3 от времени (красная кривая – адсорбция, синяя – концентрация молекул в воздухе, ось x – время в сек, ось y – $[c]/\text{м}^3$)

Выводы по главе 3

1. Проведен теоретический обзор возможности и необходимости создания низкотемпературных демеркуризаторов, из которого можно сделать вывод, что наиболее эффективными низкотемпературными демеркуризаторами могут быть рецептуры, состоящие из ПХА и 10% NH_4Cl .
2. Проведен анализ диаграммы E-pH для системы $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии NH_4ClO_4 , который ранее в литературе не рассматривался.
3. Показано, что наличие перхлората приводит к образованию Hg_2Cl_2 и HgCl_2 – более растворимых, чем $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ и HgO , что способствует увеличению разности окислительно-восстановительных потенциалов реакций окисления ртути и более полному протеканию процесса демеркуризации.
4. Введение в систему иона аммония приводит к образованию сложного комплекса $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ и более полному удалению ртути с демеркурируемых поверхностей.

5. Расчеты, приведенные в данном разделе, позволили улучшить состав демеркуризирующей рецептуры.
6. На основе диаграммы $E-pH$ и величин стандартных электродных потенциалов проведен термодинамический анализ реакций для наиболее распространенных демеркуризирующих составов (полисульфиды, хлорное железо, перманганат калия, соединения хлора и элементарная сера).

Глава 4 РАЗРАБОТКА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ РЕЦЕПТУР, ПРИМЕНИМЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ДЛЯ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЛОЩАДОК И ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

4.1 Разработка новых способов демеркуризации исследуемых поверхностей

4.1.1 Разработка методик нанесения ртути на исследуемые поверхности

Для сравнительной оценки эффективности демеркуризации растворами перхлоратов и другими демеркуризирующими рецептурами были разработаны две методики равномерного нанесения ртути на поверхность (Методика №1 и Методика №2), отличающихся количеством (массой) нанесения ртути на поверхность.

Для приготовления равномерно загрязненной ртутью поверхности в литературе нет описанных способов. Настоящая проблема в технике не решена. По этой причине была предпринята попытка разработки способа нанесения на поверхность равномерного загрязнения ртути. Суть способа заключена в растворимости ртути в различных растворителях и нанесения данного раствора на поверхность. Растворы должны обладать достаточной полярностью и легкой испаряемостью. При выполнении этих условий микрочастицы ртути будут распределены на поверхности достаточно равномерно. В качестве носителя ртути был выбран хлорстый метилен, который отличается высокой летучестью.

Дихлорметан (хлористый метилен, ДХМ, CH_2Cl_2) — прозрачная легкоподвижная и легколетучая жидкость с характерным для галогенпроизводного сладковатого запаха. Масса ртути, внесенной в хлористый метилен, должна оказывать влияние на загрязненность раствора, равно как и время встряхивания, интенсивность встряхивания, время прошедшее с момента окончания встряхивания (время оседания ртути). Таким образом, нанесение воспроизводимых количеств ртути на поверхности возможно при стандартизации

указанных параметров. Для этого были проведены следующие эксперименты. В пробирки объемом 20 мл были внесены ртуть и хлористый метилен согласно Таблице 4.1 (Рисунок 4.1).

Таблица 4.1 – Массы ртути внесенной в объем хлористого метилена 10 мл

Пробы	1	2	3	4	5
Hg, г	0,04	0,4	0,71	0,99	1,39

Масса ртути дозировалась капилляром, после чего определялась взвешиванием.



Рисунок 4.1 – Ртуть внесенная капилляром в пробирки перед добавлением 10 мл хлористого метилена.

Затем пробирки закрывались, встряхивались в течение одной минуты, выдерживались в течение 1 минуты и 30 минут, после чего из них отбиралась проба хлористого метилена объемом 1 мл и анализировалась по сокращенной шкале стандартов.

Произвели отбор проб: по 1 мл полученного раствора из 5 проб. Затем испарили CH_2Cl_2 под тягой на водяной бане, добавили в пробирки по 1 мл поглотительного раствора и по 0,8 мл реактивного раствора, измерили концентрацию металлической ртути в хлористом метилене и сравнили полученные результаты со шкалой. Результаты представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты абсорбции ртути в 1 мл хлористого метилена в зависимости от внесенной массы ртути при равных других условиях с выдержкой после взбалтывания 1 минуту

Пробы	1	2	3	4	5
Масса Hg (мкг)	0,25	0,5	0,75	2,0	3,5

Данный эксперимент был повторен со временем выдержки после встряхивания 30 минут. Предполагалось, что в этом случае получаемые результаты будут ниже, чем в первом случае из-за оседания ртути в метилена. Из пробирок, где металлическая ртуть растворялась в CH_2Cl_2 , через 30 минут проводили отбор проб. Отобрали по 1 мл раствора в чистые 5 пробирок. Испарили CH_2Cl_2 , добавили поглотительный и реактивный растворы. Сравнили полученные результаты со шкалой. Результаты представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты абсорбции ртути в 1 мл хлористого метилена в зависимости от внесенной массы ртути при равных других условиях с выдержкой после взбалтывания 30 минут

Пробы	1	2	3	4	5
Масса Hg (мкг)	0,25±0,025	0,6±0,06	0,8±0,08	5±0,5	3±0,3

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что:

- 1) увеличение встряхиваемой массы Hg приводит к увеличению количества ртути в пробе;
- 2) дополнительное встряхивание Hg с CH_2Cl_2 приводит к увеличению концентрации Hg в растворе (результат опыта в пробирке №4 при получасовой выдержке);
- 3) дисперсность ртути в хлористом метилена меняется за время от 1 до 30 минут незначительно, что подтверждается практически идентичными данными, приведенными в Таблицах 4.2 и 4.3;
- 4) при равномерном растекании хлористого метилена по загрязняемой

поверхности будет достигнуто равномерное загрязнение поверхности ртутью;

5) предложенный способ использовался для равномерного загрязнения различных поверхностей при проведении демеркуризации.

Для изучения особенностей демеркуризации при больших загрязненностях различных поверхностей ртутью была разработана методика нанесения больших количеств металлической ртути на ограниченную поверхность (Методика №2). Для этой цели каплю ртути диаметром 8–10 мм помещали в мерный цилиндр объемом 25 мл или пробирку. Затем к мерному цилиндру плотно прижимали внутреннюю часть чашки Петри и аккуратно, не допуская удара ртути (!) по поверхности чашки Петри переворачивали. Плотно прижимая мерный цилиндр к чашке Петри, передвигали каплю ртути по кругу внутренней поверхности чашки. После этого цилиндр с чашкой Петри переворачивали в обратном порядке. В итоге – исходная капля ртути оставалась в мерном цилиндре (пробирке), а на внутренней поверхности чашки Петри – относительно равномерно нанесенная ртуть. К сожалению, данный способ не обеспечивает хорошо воспроизводимых значений загрязненности.

Аналогичным способом загрязнялась поверхность алюминиевой и медной фольги. Степень загрязненности алюминиевых и медных поверхностей получается выше, чем у стеклянных, что, видимо, связано со степенью шероховатости их поверхностей. Загрязнение ртутью стеклянной поверхности чашки Петри площадью 64 см^2 составило (80 ± 5) мкг.

Загрязненность поверхностей алюминиевой и медной фольги составила при аналогичном способе нанесения для площади 64 см^2 (111 ± 8) мкг, (121 ± 9) мкг соответственно. Для более точного определения загрязненности исследуемых поверхностей ртутью ватные тампоны обрабатывали в 10 мл поглотительного раствора до отрицательной реакции, после чего анализировался 1 мл поглотительного раствора с последующим умножением полученной загрязненности на 10.

4.2 Разработка демеркуризирующих рецептов на основе оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода

4.2.1 Разработка демеркуризирующих рецептов на основе оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода

Оксиды хлора, как соединения, эффективно взаимодействующие со ртутью, были выявлены при изучении свойств демеркуризирующих растворов на основе перхлората аммония (ПХА). В проведенных работах было указано, что накапливающиеся в ПХА оксиды и являются действующим компонентом, обеспечивающим удаление ртути. По этой причине была предпринята попытка исследовать демеркурирующие свойства каждого оксида хлора в отдельности. Известно, что среди всех оксидов хлора Cl_2O обладает самыми высокими окислительными свойствами. Это свойство может быть использовано в процессе демеркуризации.

Оксид хлора (I) можно синтезировать несколькими способами. Одним из самых простых и доступных является синтез Cl_2O по методу Пелуза, сущность которого заключается в воздействии хлора на оксид ртути (II):



Для осуществления этого метода необходим свежеполученный сухой оксид ртути (II) HgO . Оксид ртути (II) получали по реакции обмена из йодида ртути (II), воздействуя на него гидроксидом натрия:





Рисунок 4.2 – Общий вид иодида ртути (II) до реакции

На Рисунке 4.2 приведена фотография навески йодистой ртути (22,7г), которая имеет малиновый цвет. После добавления в нее гидроксида натрия в эквимолярном количестве 4 г цвет раствора постепенно, в течение 2,5 часов, при нагревании до 60°C изменялся на красно-оранжевый, что свидетельствовало об окончании реакции (Рисунок 4.3).



Рисунок 4.3 – Общий вид образовавшегося оксида ртути (II) после реакции

При получении оксида ртути (II) щелочь бралась в избытке. Щелочная реакция осадка оксида ртути (II) при взаимодействии с хлором может сильно

повлиять на выход газообразного продукта Cl_2O . Для исключения этого недостатка осадок оксида ртути (II) фильтровали (Рисунок 4.4) и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции лакмусовой бумажки.



Рисунок 4.4 – Внешний вид отфильтрованного оксида ртути (II)

Хлор синтезировали при помощи реакции взаимодействия соляной кислоты с перманганатом калия:



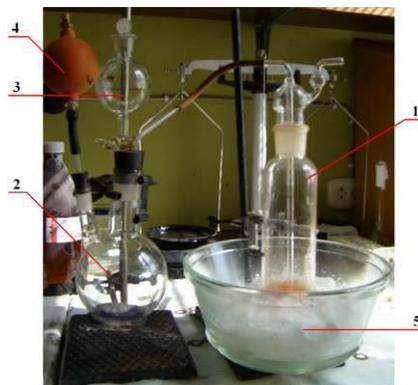
При воздействии 75 мл 37% соляной кислоты плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ на навеску 12,7 г KMnO_4 получили 7,1 г Cl_2 .

Известно, что образующийся оксид хлора (I) является нестойким соединением, способным к саморазложению, в том числе путем взрыва, поэтому для ее сбора использовали четыреххлористый углерод, налитый в склянку Дрекселя. Для охлаждения нижней части склянки Дрекселя использовалась смесь льда и соли, которая давала возможность охладить склянку до минус 25°C .

Для синтеза оксида хлора (I) собиралась лабораторная установка, представленная на Рисунок 4.5.

Свежеполученную, отмывую до нейтральной реакции окись ртути помещали в 75 мл тетрахлорида углерода и заливали в склянку Дрекселя (1). Для синтеза хлора в реакционную колбу с перманганатом калия (2) приливали по каплям соляную кислоту, находящуюся в капельной воронке (3). На заключительной стадии реакции необходимо подать из реакционной колбы (2) в

склянку Дрекселя (1) весь образовавшийся хлор. Для этого использовался ручной резиновый насос (4), подающий воздух в колбу и вытесняющий хлор в склянку.



- 1 – склянка Дрекселя;
- 2 – реакционная колба;
- 3 – капельная воронка для соляной кислоты;
- 4 – ручной резиновый насос;
- 5 – емкость со смесью льда и соли.

Рисунок 4.5 – Внешний вид лабораторной установки для синтеза оксида хлора (I) Cl_2O

Для проведения синтеза Cl_2O в реакционную колбу с перманганатом калия (2) из капельной воронки (3) подавали соляную кислоту с расходом 1 капля в 2 секунды, что обеспечило равномерное образование хлора и его проход через склянку Дрекселя (1).

После окончания реакции выделения хлора цвет раствора в склянке Дрекселя изменился с прозрачного на желто-золотистый (Рисунок 4.6). Склянку отсоединяли от лабораторной установки, а оксид хлора (I), растворенный в четыреххлористом углероде, сливали в колбу.



Рисунок 4.6 – Общий вид желто-золотистый раствора оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода

Исходя из уравнения реакции образования Cl_2O , из 7,1 г хлора должно образоваться 4,35 г Cl_2O . В процессе химической реакции хлор практически не выходил в воздушное пространство из склянки Дрекселя, поэтому можно сделать вывод о его полном взаимодействии с оксидом ртути (II). Тогда можно считать, что в результате реакции образовалось около 4 грамм Cl_2O , которые растворились в 75 мл четыреххлористого углерода. Таким образом, полученный раствор Cl_2O в CCl_4 (Рисунок 4.7), имел концентрацию около 53 мг/мл.

Для обеспечения безопасности органов дыхания все работы по синтезу оксида хлора (I) проводили в противогазах.



Рисунок 4.7 – Внешний вид оксида хлора (I), растворенного в четыреххлористом углероде в конической колбе с притертой крышкой

После синтеза колба с Cl_2O в CCl_4 была помещена в холодильник при температуре минус 25°C . При повторении экспериментов были зафиксированы

следующие результаты. Смена реактивов привела к плохой воспроизводимости конечного результата. При получении окиси ртути из навески йодистой ртути вследствие длительности этой процедуры ее разбили на два этапа. Сначала была получена навеска окиси ртути и приготовлена для получения окиси хлора. Для уточнения условий получения окиси хлора в склянку Дрекселя был помещен термометр, контролирующей температуру в процессе эксперимента. (Рисунок 4.8).



Рисунок 4.8 – Установка получения окиси хлора с контролем температуры

Синтез был проведен без каких-либо особенностей, за исключением: цвет полученного продукта был не желто-золотистый, как в предыдущем синтезе, а желто-красноватый (Рисунок 4.9) и (Рисунок 4.10).



Рисунок 4.9 – Цвет продукта после проведения синтеза в склянке Дрекселя



Рисунок 4.10 – Цвет слитого продукта и остатки окиси ртути в склянке Дрекселя

Из приведенных фотографий видно, что цвет окиси ртути в процессе проведения реакции практически не изменился, в то время как в процессе взаимодействия хлора с окисью ртути должно происходить образование каломели – продукта белого цвета и цвет осадка должен был измениться на белесый. Однако этого не произошло. Результат взаимодействия данного продукта с ртутью был отрицательным и был записан на видеокамеру. Причиной, по нашему мнению, мог послужить разрыв во времени с момента приготовления окиси ртути, до момента проведения синтеза (14 часов). В литературе есть упоминания о значительном снижении активности окиси ртути при проведении данной реакции, что могло сопровождаться плохим выходом целевого продукта. К сожалению, методов количественного контроля окиси хлора в настоящее время нет. Единственным способом контроля является взвешивание и учет массы образующегося продукта. Другой причиной низкой активности окиси хлора мог быть ее унос, вследствие недостаточно низкой температуры. По этой причине была предпринята попытка осуществить синтез при поддержании низкой температуры (около минус 20°C) в сосуде Дьюара (Рисунок 4.11).



Рисунок 4.11 – Внешний вид сосуда Дьюара, заполненного льдом и солью с температурой минус 20°C. Время удержания данной температуры в комнатных условиях составило 3 часа



Рисунок 4.12 – Внешний вид склянки Дрекслея, размещенной в сосуде Дьюара (температура минус 20,5°C)

Для гарантированного понижения температуры была предпринята попытка охлаждения Дрекслея жидким азотом в объеме 200 мл. Однако существенного выигрыша в температуре жидкий азот не дал. При его использовании температура опустилась только на $2,5^{\circ}\text{C}$ от установившегося отрицательного значения (Рисунок 4.12). При демонтаже установки использование жидкого азота привело к застыванию массы, состоящей из льда и соли, что вызвало трудности при извлечении склянки Дрекслея.

Полученный продукт имел желто-красноватый цвет и имел невысокую активность по отношению к ртути (Рисунок 4.13). Суммарная масса продукта составила 8,75 г, распределенных в объеме 70 мл ($C = 0,125$ г/мл).



Рисунок 4.13 – Внешний вид склянки Дрекслея, с полученным продуктом (температура минус $20,5^{\circ}\text{C}$)



Рисунок 4.14 – Общий вид нитрата ртути и раствора щелочи перед реакцией

В связи с исчерпанием реактива йодида ртути (II), перешли на более удобный способ получения окиси ртути из нитрата ртути (II), воздействуя на неё щёлочью. 14г нитрата ртути заливали дистиллированной водой (при этом полного растворения не происходит) (Рисунок 4.14).

К нитрату добавляли растворённую в воде щёлочь массой 4 г. Образовалась окись ртути с рН водного раствора по универсальному индикатору 6,5–7. Необходимости в отмывке от щелочи не было. Внешний вид отфильтрованной окиси ртути приведен ниже (Рисунок 4.15).



Рисунок 4.15 – Вид окиси ртути, полученной при взаимодействии нитрата ртути и щёлочи NaOH



Рисунок 4.16 – Внешний вид измельченной окиси ртути

Отфильтрованный осадок сушили при температуре, равной приблизительно 350°C . Тщательно измельчали высушенную окись ртути (Рисунок 4.16). Масса полученной навески равна 8,91 г.

В процессе работы было высказано предположение, что влияние на качество продукта может оказать форма окиси ртути. Это может быть связано с забивкой выхода склянки Дрекслея, что приводит к ухудшению прохождения хлора через Дрексель, и к повышенному накоплению в склянке хлористого водорода совместно с хлором. Поэтому была предпринята попытка увеличить размер кусков окиси ртути в процессе проведения синтеза (Рисунок 4.17).



Рисунок 4.17 – Крупные куски окиси ртути, засыпанные в склянку Дрекслея

В процессе проведения синтеза контролировался привес через 30 мл объема соляной кислоты. Максимально возможный привес по уравнению реакции равнялся 4,35 г и был достигнут уже после приливания 30 мл соляной кислоты

(Рисунок 4.18). Таким образом, форма кусков окиси ртути решающей роли не играет, а главную роль, видимо, играет захват хлористого водорода потоком хлора и загрязнение получаемого продукта хлористым водородом.



Рисунок 4.18 – Внешний вид продукта при израсходовании 30 мл соляной кислоты



Рисунок 4.19 – Цвет окиси ртути перед реакцией и температура тетрахлорида углерода

Из рисунка видно, что цвет получившегося продукта отличается от ранее приведенных желтыми тонами, что, может быть связано и с низким значением концентрации окиси хлора. Проба этого продукта высокой активностью по отношению к ртути не отличалась.

Понижение температуры в приемнике вероятно уменьшало скорость образования окиси хлора (I). Поэтому охлаждение приемника стали рассматривать с точки зрения поддержания температуры реагирующей смеси в пределах обеспечивающих интенсивное протекание реакции с образованием смеси окиси ртути и каломели. Температуру старались держать в пределах от 0°C до +13°C, что контролировали по термометру, размещенному на трубке склянки Дрекслея (Рисунок 4.19).

В отличие от предыдущих синтезов, соляную кислоту добавляли маленькими порциями (по 5 мл, что значительно увеличило время проведения синтеза), активно взбалтывали Дрексель, чтобы хлор лучше прореагировал с окисью ртути. Во время реакции наблюдалось изменение цвета осадка (побелел) (Рисунок 4.20).



Рисунок 4.20 – Сопоставление исходного цвета окиси ртути и продукта после завершения реакции

В разных источниках приводятся разные сведения о продуктах, образующихся при реакции хлора и окиси ртути в склянке Дрекселя. Упоминаются сулема, каломель и их сочетание. Оба продукта имеют белый цвет, что и приводит к осветлению осадка. Однако при протекании реакции в эквимольных количествах полностью красноватый цвет окиси ртути не исчезает. Это свидетельствует о недостаточно изученном химизме протекания этой реакции. После половины прилитого объёма соляной кислоты, поток поступающего хлора уменьшился. После часа проведения синтеза, хлор начал проскакивать в объём Дрекселя, не успев прореагировать, что свидетельствовало об его избытке.

Конечный продукт раствора окиси хлора в тетрахлориде углерода получился жёлто-коричневого цвета.

Интересно заметить, что в процессе реакции температура достигла 16°C , после чего ее интенсивно охлаждали в сосуде снегом. В последующем, температуру удерживали в районе 12°C . Масса продукта составила 7,97 г. Полученным раствором при температуре $+30^{\circ}\text{C}$ воздействовали на ртуть в течение 1 минуты. Результат взаимодействия оказался удовлетворительным, но полностью каплю ртути уничтожить не удалось (Рисунок 4.21)

Оставшийся раствор охлаждали при температуре минус 10°C в склянках из темного стекла объемом 25 мл в сосуде Дьюара (Рисунок 4.22).



Рисунок 4.21 – Результат взаимодействия 5 мл раствора окиси хлора в тетрахлориде углерода при температуре $+3^{\circ}\text{C}$ в течение 1 минуты



Рисунок 4.22 – Охлаждение продукта в сосуде Дьюара в склянках из темного стекла

Воздействие на ртуть продукта оказалось таким же, как и при предыдущих опытах (Рисунок 4.23).



Рисунок 4.23 – Вид капли ртути после приливания к ней свежеполученного раствора

После этого синтеза стало понятно, что температура при получении оксида хлора (I) не является определяющим фактором возникновения демеркуризирующих свойств продукта.

В некоторых источниках информации по поводу получения оксида хлора (I) указывается, что свежеполученную окись ртути для получения высокого выхода

окси хлора необходимо прокаливать. Для проверки этой гипотезы полученную окись ртути прокаливали под контролем температуры. Окись ртути получали таким же способом как и в предыдущий раз. Сушили её при температуре 110°C (температуру контролировали с помощью набора термометров ТЛ-6) (Рисунок 4.24).

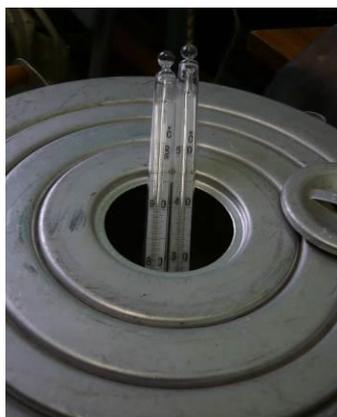


Рисунок 4.24 – Контроль температуры прокаливания окиси ртути в диапазоне 150–250°C

Затем уже окись ртути прокаливали некоторое время при температуре 150–160°C. При прокаливании фильтр становился чёрным, что возможно свидетельствует об образовании закиси ртути из остатков непрореагировавшей азотнокислой ртути со щелочью (Рисунок 4.25). По достижении температуры 180°C произошло вначале тление, а затем возгорание фильтра, на котором сушилась окись ртути. Полученная окись ртути была загрязнена кусочками угля от сгоревшего фильтра. При синтезе были опасения о возможном взрывном характере взаимодействия окиси хлора с частицами угля. Однако синтез прошел гладко.



Рисунок 4.25 – Вид сверху окиси ртути при прокаливании. Черный цвет на фильтре – закись ртути

Масса полученной навески составила 8,16 г.

Во время синтеза оксида хлора (I) температура держалась в районе +130С. Синтез проводили в течение 1 часа 30 мин, также добавляя соляную кислоту маленькими порциями. После окончания синтеза дали отстояться склянке Дрекслея ещё 10 мин, чтобы прореагировал с окисью ртути весь хлор. Привес после окончания реакции составил 6,69 г.

Но и в данном случае демеркуризирующие свойства ничем не отличались от прошлого раза.

Как видно из предыдущих наблюдений, привес после окончания синтеза всегда равняется 8–9 г, но по уравнению реакции выход продукта оксида хлора (I) должен равняться 4,35 г. Возникает вопрос, почему после реакции привес почти в 2 раза больше? Это может свидетельствовать о том, что хлористый водород из газовой фазы вместе с хлором в значительном количестве проникает в склянку Дрекслея, увеличивая привес. В литературе очистка хлора от хлористого водорода в процессе получения специально не оговаривается, и подразумевается, что ее вклад невелик. В нашем эксперименте вклад хлористого водорода составил почти 50% привеса массы. Об этом может также свидетельствовать и то, что к концу реакции хлор начинает проскакивать через раствор тетрахлорида углерода, не прореагировав. Об окончании процесса реакции можно судить по наличию проскока хлора в газовую фазу над слоем тетрахлорида углерода с продуктом (Рисунок 4.26).



Рисунок 4.26 – Непрореагировавший хлор в объеме склянки Дрекслея в момент окончания реакции

Следующий синтез проводили так, чтобы понять, влияет ли на свойства конечного продукта то, что его масса больше, чем должна быть по уравнению реакции. Для этого предполагалось отобрать пробу в процессе проведения реакции на начальной стадии при вливании $1/3$ объема соляной кислоты.

Процедуру получения окиси ртути повторяли как и в прошлый раз, но с отличием в том, что высушенный осадок мы не прокаливали, а только высушивали до полного испарения воды. Высушенную окись ртути перенесли в склянку Дрекслея довольно крупными кусками, т.е. не измельчая. Масса навески составила 10,02 г. Температура на начало синтеза внутри сосуда равнялась 7°C . В течение 20 мин, прилили от всего объема соляной кислоты только часть – 30 мл. Проба образовавшегося продукта была взвешена, и в ней было зафиксирован привес равный 4,93 г. По уравнению реакции в предельном случае возможен привес 4,35 г. Таким образом, было установлено попадание в состав продуктов реакции значительной части хлористого водорода.

Исследование демеркуризирующих свойств оксида хлора (I), растворенного в четыреххлористом углероде заключался в прямом воздействии раствора Cl_2O в CCl_4 на ртуть: капли ртути диаметром 0,7 см при комнатной температуре (Рисунок 4.27) заливалась 5 мл раствора Cl_2O в CCl_4 концентрацией 50 мг/мл. Сразу же после начала контакта раствора Cl_2O в CCl_4 с ртутью, последняя чернела, дробилась на несколько частей, которые принимали вытянутую форму (Рисунок 4.28, 4.29).

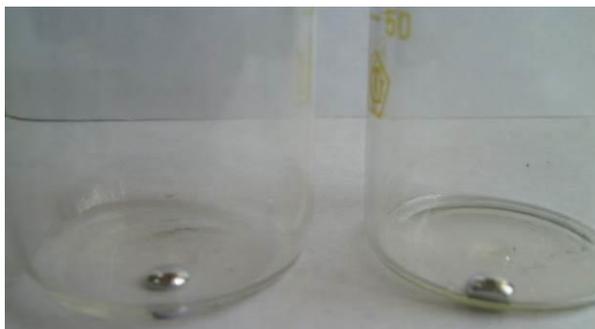


Рисунок 4.27 – Общий вид капель ртути используемых для экспериментов определения демеркуризирующих свойств раствора Cl_2O в CCl_4



Рисунок 4.28



Рисунок 4.29

Рисунок 3.28, Рисунок 3.29 – Дробление капли ртути на несколько частей (сразу после добавления раствора Cl_2O в CCl_4) с возникновением характерных вытянутых структур

Процесс взаимодействия ртути раствором Cl_2O в CCl_4 был записан на видеофайл, фото из которого с интервалом времени 5–10 с приведены на Рисунке 4.30–4.37.

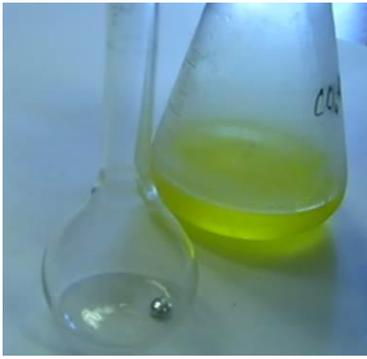


Рисунок 4.30 – Исходная капля ртути и раствор окиси хлора (I) в тетрагидрофуране



Рисунок 4.31 – Приливание раствора окиси хлора (I) в тетрагидрофуране в колбу.



Рисунок 4.32 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 5 с



Рисунок 4.33 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 7 с



Рисунок 4.34 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 10 с



Рисунок 4.35 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 15 с



Рисунок 4.36 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 25 с



Рисунок 4.37 – Время взаимодействия при встряхивании капли ртути в растворе 30 с

Спустя 1 минуту при встряхивании стакана практически вся ртуть перешла в оксидную форму с примесью каломели. В течение 4–5 минут ртуть полностью окисляется с образованием смеси оксидных соединений ртути различной структуры и каломели (Рисунок 4.38).



Рисунок 4.38 – Общий вид окисленной ртути спустя 4–5 минут последобавления раствора Cl_2O в CCl_4

Образование характерной вытянутых форм не случайно и связано, по-видимому, с возникновением на поверхности капли ртути вытянутых структур типа $\text{Cl-Hg-O-Hg-O-Hg-O-Hg-Cl}$, а также различных комбинаций каломели с оксидом ртути (II): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgO}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{HgO}$, $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HgO}$ [49].

Растворение оксида хлора (I) в воде приводит к резкому снижению демеркуризирующей способности, хотя в сравнении с другими демеркуризаторами

она является высокой. Синтезированный и растворенный в CCl_4 оксид хлора (I) растворяли в воде путем смешивания дистиллированной воды и смеси Cl_2O в CCl_4 . В процессе рекстракции практически весь оксид хлора (I) взаимодействует с водой с образованием хлорноватистой кислоты HClO , которая является слабой кислотой, существующей только в водных растворах, но обладающей наибольшими окислительными свойствами из всех кислородсодержащих кислот хлора [50; 56; 57; 204; 205]. Оставшийся в реакционной смеси четыреххлористый углерод сливается с помощью делительной воронки.

Для изучения демеркуризирующих свойств оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде при отрицательных температурах проводился эксперимент. В эксперименте использовалась демеркуризирующая рецептура, состоящая из раствора Cl_2O в CCl_4 ; концентрация Cl_2O в CCl_4 – 0,5 мг/мл. Эксперимент проводился в холодильнике при температуре минус 25°C непосредственным действием демеркуризирующей рецептуры на каплю ртути диаметром 10–12 мм. Капля ртути находилась в колбе, а раствор Cl_2O в CCl_4 предварительно был охлажден смесью льда и соли до температур минус 30°C ÷минус 35°C . В колбу с ртутью заливалось 5 мл раствора Cl_2O в CCl_4 , после чего колба с реакционной смесью помещалась на 5 минут в холодильник. Через 5 минут колба из холодильника изымалась и фиксировались результаты эксперимента – полное окисление ртути до ее оксидных и хлоридных форм (Рисунок 4.39, Рисунок 4.40).

Эксперимент продемонстрировал, что при температуре минус 25°C снижения активности демеркуризирующей рецептуры по отношению к ртути не наблюдается. Это обстоятельство делает Cl_2O в CCl_4 незаменимым демеркуризатором при низких отрицательных температурах.

Точный состав продуктов демеркуризации растворами оксидов хлора (водных и в тетрахлориде углерода) после проведения экспериментов с помощью специализированной аппаратуры не определялся.



Рисунок 3.39

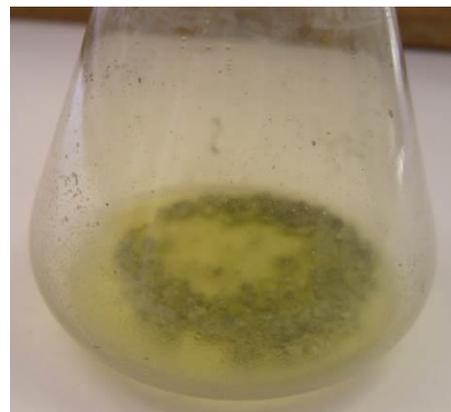


Рисунок 3.40

Рисунок 4.39, Рисунок 4.40 – Внешний вид продуктов полного окисления капли ртути диаметром 10–12 мм спустя 5 минут воздействия раствора Cl_2O в CCl_4 при температуре минус 25°C

Проведенные исследования по определению демеркуризационных свойств оксида хлора (I) показали, что Cl_2O в CCl_4 по окислению ртути превосходят все известные демеркуризаторы. Для демонстрации этих свойств нет необходимости применять специальные методики по загрязнению ртутью поверхностей. Оксид хлора (I) в четыреххлористом углероде способен за очень короткое время окислить капельную ртуть, что подтверждается экспериментами. Разбавление исходного раствора Cl_2O в CCl_4 четыреххлористым углеродом в дальнейшем приводит к понижению окислительной способности и уменьшению повреждающей способности демеркуризующей рецептуры.

4.2.2 Разработка демеркуризующих рецептур на основе оксида хлора (I) в воде

Растворение окиси хлора в воде приводит к образованию хлорноватистой кислоты, которая является очень слабой (слабее угольной), что приводит к резкому снижению демеркуризующей способности, хотя в сравнении с другими демеркуризаторами она является высокой. Водный раствор окиси хлора получают путем смешивания дистиллированной воды и смеси Cl_2O в CCl_4 . В процессе

реэкстракции почти вся масса окиси хлора переходит в воду с образованием раствора хлорноватистой кислоты HClO . CCl_4 сливается с помощью делительной воронки. В условиях аналогичного эксперимента объемом водного раствора Cl_2O , равного объему Cl_2O в CCl_4 удавалось растворить только половину массы капли ртути. Данные были получены при использовании в качестве источника хлора соляной кислоты одной партии. При замене соляной кислоты на кислоту другой партии изготовления произошло понижение активности водного раствора окиси хлора по отношению к ртути.

Получение раствора окиси хлора осуществлялось по следующей методике. В делительную воронку приливали 50 мл дистиллированной воды и 18 мл раствора окиси хлора в тетрахлориде углерода расчетной концентрацией 0,058 г/мл. Данная процедура была повторена трижды, для последовательного увеличения концентрации хлорноватистой кислоты в водном растворе в 3 раза приблизительно до 0,174 г/мл при условии 100% перехода как это приведено в литературе (Рисунок 4.41).



Рисунок 4.41 – Общий вид делительной воронки с раствором окиси хлора в тетрахлориде углерода (нижний слой) и водой



Рисунок 4.42 – Общий вид перемешивания растворов с целью увеличения коэффициента перехода окиси хлора в водную фазу

В разрез с приводимыми данными отмечалось значительное сохранение окиси хлора в тетрахлориде углерода. Коэффициент перехода в водную фазу измерен не был.

Ниже приведен общий вид полученного водного раствора после трехкратной экстракции в воду. Водный раствор хлорноватой кислоты имел легкий желтоватый оттенок, а раствор окиси хлора в тетрахлориде углерода имел выраженный характерный желто-коричневый цвет, свидетельствующий о его высокой концентрации после контакта с водой (Рисунок 4.43).



Рисунок 4.43 – Третья рекстракция окиси хлора из тетрахлорида углерода в воду.

Полученный водный раствор выраженными демеркуризирующими свойствами не обладал.

4.3 Разработка демеркуризирующих рецептов на основе оксида хлора (IV)

4.3.1 Разработка демеркуризирующих рецептов на основе оксида хлора (IV) в тетрахлориде углерода

Двуокись хлора получали действием концентрированной серной кислоты на хлорат калия. В результате химической реакции образовалась хлорноватая

кислота, которая в дальнейшем распадается с образованием хлорной кислоты, воды и двуокиси хлора:



Для получения ClO_2 соберём установку (Рисунок 4.44).



Рисунок 4.44 – Внешний вид лабораторной установки для синтеза оксида хлора (IV) – ClO_2

В круглодонную колбу, снабжённую специальной капельной воронкой для серной кислоты и газоотводной трубкой, помещали 10 г кристаллического хлората калия – KClO_3 , наливали 5 мл концентрированной серной кислоты – H_2SO_4 . С помощью резиновой трубки соединяли реакционную колбу со склянкой Дрекслея, которую помещали в эксикатор. Для понижения температуры пространство вокруг склянки пересыпали слоями снега и соли. В эту же склянку наливали, охлаждённый до минус 25°C , раствор CCl_4 . Снег с солью обеспечивают понижение температуры примерно до минус 35°C .

Для получения двуокиси хлора концентрированная серная кислота из капельной воронки небольшими порциями (1–2 капли в минуту) приливалась в

реакционную колбу с кристаллическим хлоратом калия. Попадание на хлорат калия каждой капли H_2SO_4 сопровождалось шипением и выделением зеленовато-желтого газа ClO_2 (Рисунок 4.45).

На заключительной стадии реакции подавали из реакционной колбы в склянку Дрекселя весь образовавшийся ClO_2 . Для этого использовался ручной резиновый насос, подающий воздух в колбу и вытесняющий окись хлора в склянку.



Рисунок 4.45 – Внешний вид установки в процессе реакции

В процессе реакции KClO_3 окрасился в ярко оранжевый цвет. После окончания реакции выделения окиси хлора раствор в склянке Дрекселя изменил цвет с прозрачного на ярко жёлтый (Рисунок 4.46).



Рисунок 4.46 – Выделение ClO_2 , окрашивание KClO_3 в оранжевый цвет



Рисунок 4.47 – Проба двуокиси хлора (отобрана из склянки Дрекслея)

После того, как серная кислота полностью была перелита в колбу с KClO_3 , с помощью резиновой груши перекачивали в течение нескольких минут образовавшийся газ в склянку Дрекслея.



Рисунок 4.48 – Склянка Дрекслея с раствором ClO_2 в CCl_4

Полученный раствор распределяли по ёмкостям порциями по 15 мл и хранили при отрицательных температурах.

Для безопасной утилизации продуктов реакции в реакционную колбу засыпали соду. В процессе этой процедуры наблюдали резкое повышение температуры и лёгкие взрывы. Доливали небольшое количество воды и постепенно подсыпали соду для процесса нейтрализации, что приводило к повышенному пенообразованию продуктов реакции. Нейтрализацию продолжали до окончания реакции. Вследствие того, что в колбе была очень кислая среда, обусловленная главным образом присутствием серной кислоты, и остатков окиси хлора на её нейтрализацию ушло большое количество соды.

После насыщения раствора CCl_4 двуокисью хлора, воздействовали данным раствором на ртуть. Колбу интенсивно встряхивали. При этом капля ртути начала постепенно дробиться, однако ртуть покрылась окисной пленкой черного цвета и в дальнейшем ее уничтожение остановилось – до конца ртуть не уничтожилась (Рисунок 4.49). Возможной причиной могла стать образование закисных соединений, которые впоследствии способны восстанавливаться до металлической ртути.



Рисунок 4.49 – Результат взаимодействия капли ртути с раствором ClO_2 в CCl_4

Таким образом, экспериментально доказана причастность оксида хлора (IV) к процессам демеркуризации в составе рецептур на основе CCl_4 . Скорость демеркуризации в полученных растворах заметно выше, чем у большинства применяемых демеркуризаторов, что уступает в частности хлору, это доказывается массой провзаимодействовавшей ртути за время около 50 минут.

Если провести анализ и сравнение полученных результатов взаимодействия хлора в тетрахлориде углерода и двуокиси хлора в тетрахлориде углерода с каплей ртути, можно достаточно точно утверждать, что раствор хлора в составе рецептур в тетрахлориде углерода имеет лучшие демеркуризационные свойства, чем раствор двуокиси хлора в CCl_4 .

4.3.2 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (IV) в воде

Проводились исследования демеркуризирующих свойств водного раствора двуокиси хлора. Таким образом, после разделения органической и водной фаз приступили к реакции взаимодействия водного раствора окиси хлора с ртутью. К капле ртути прилили некоторое количество водного раствора ClO_2 . В результате взаимодействия наблюдали дробление капли на мелкие черные кусочки, с полным уничтожением (Рисунок 4.50).



Рисунок 4.50 – Результат взаимодействия водного раствора оксида хлора (IV) и капли ртути

Из рисунка хорошо видно, как раствор полностью обесцветился до полного уничтожения капли приливали по 2,5 мл водного раствора двуокиси хлора к ртути. По истечении 7–8 минут капля ртути превратилась в мелкий порошок. Таким образом, взаимодействие водного раствора оксида хлора (IV) с каплей ртути намного отличается от взаимодействия оксида хлора (IV) в CCl_4 с ртутью. Несомненно, этот раствор обладает наиболее эффективными демеркуризирующими свойствами по сравнению с раствором двуокиси хлора в тетрахлориде углерода.

Для того чтобы перевести продукты демеркуризации в менее растворимые соединения, можно использовать сульфидные растворы щелочных металлов.

Для этого проводили реакцию образовавшихся водных растворов сулемы и каломели с сульфидом натрия:

- 1) После контакта раствора хлора в тетрахлориде углерода с ртутью подействовали на осадок раствором 0,03% Na_2S . В результате их контакта раствор моментально потемнел из-за образования сульфида ртути, затем через некоторое время раствор обесцветился (образовалось комплексное соединение);
- 2) На тот же осадок подействовали (8%) Na_2S . Как и при контакте с 0,03% Na_2S сразу же образовался чёрный осадок с металлической формой ртути. Таким образом, в данных условиях происходит восстановление ртути из окисных соединений.

Чтобы добиться полной нейтрализации продуктов демеркуризации, выпарили воду из водного раствора сулемы и каломели и воздействовали Na_2S (8%) на белый сухой осадок. При этом моментально образовывался сульфид ртути HgS , что исключает дальнейшее восстановление ртути.

4.4 Разработка демеркуризирующих рецептур на основе оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода

В основе способа лежит реакция обезвоживания хлорной кислоты пятиокисью фосфора. Раствор Cl_2O_7 в CCl_4 получали следующим образом. 100 мл охлажденного до минус $25^{\circ}C$ CCl_4 помещали в круглодонную колбу на 500 мл, охлажденную смесью льда и соли (Рисунок 4.51).

Затем 50 г P_2O_5 порциями (по 2–3 г) с помощью шпателя добавляли в колбу с CCl_4 , постоянно перемешивая. При смешении реактивов начинается тепловыделение, приводящее к повышению температуры колбы.

Работы проводились в перчатках и противогазах в положении «наготове», т.к. фосфор может вызывать сильные кожные поражения, вплоть до язв и поражения легких. К полученной суспензии медленно и постоянно перемешивая по каплям добавляли 8 г 60% водного раствора хлорной кислоты $HClO_4$. P_2O_5 быстро поменял свою консистенцию (из сыпучего стал влажным за счет поглощения воды из хлорной кислоты), застревая на поверхности колбы (Рисунок 4.52).



Рисунок 4.51 – Общий вид лабораторной установки до проведения реакции



Рисунок 4.52 – Общий вид колбы с P_2O_5 , взаимодействующей с водным раствором хлорной кислоты

Образующийся семивалентный окисел ртути довольно летуч и сразу начинает покидать колбу в виде белого пара, который образуется на фоне подъема температуры (Рисунок 4.53). Меры предосторожности заключались в внесении пятиокси фосфора и хлорной кислоты небольшими порциями для исключения взрыва.



Рисунок 4.53 – Образование окиси хлора (VII) в виде белого пара, растворяющегося в CCl_4

Для исключения возможного взрыва выдерживали колбу 10 мин., затем продолжали добавлять $HClO_4$. Раствор тетрахлорида углерода приобрел слегка желтоватый оттенок (Рисунок 4.54) за счет накопления в тетрахлориде углерода окиси хлора (VII).

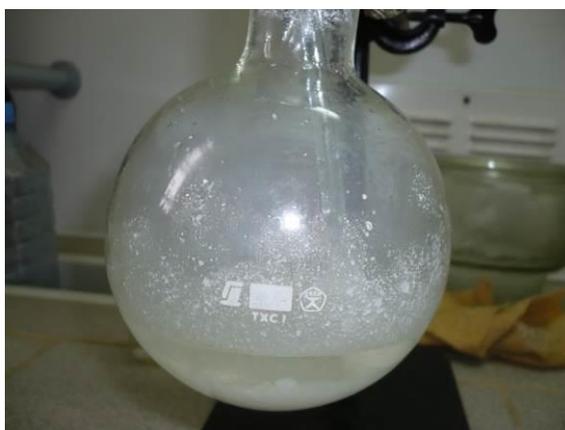


Рисунок 4.54 – Внешний вид колбы с раствором окиси хлора (VII) в CCl_4

После окончания реакции нижний слой слили. Суспензию с Cl_2O_7 с расчетной концентрацией 27 мг/мл попытались фильтровать через стекловату. Стекловата побурела, что свидетельствует об интенсивных процессах окисления, и опасаясь вероятной возможности взрыва, была изъята. Раствор Cl_2O_7 в CCl_4 просто слили в стакан (для дальнейшего реагирования с ртутью), а белую «кашу» (суспензию), содержащую P_2O_5 оставили в колбе (Рисунок 4.55) и в дальнейшем утилизировали, добавляя к ней воду (колба нагрелась до $t = 80^\circ\text{C}$ при добавлении к ней воды. Чтобы избежать вероятную возможность взрыва, добавляли воду маленькими порциями).



Рисунок 4.55 – Раствор окиси хлора (VII) в тетрахлориде углерода, побуревшая стекловата в воронке, остатки пятиокси фосфора после проведения синтеза

К капле ртути добавили небольшое количество окиси хлора (VII). После интенсивного встряхивания капля продолжала сохранять свою естественную форму и металлический блеск (Рисунок 4.56). Таким образом, выраженного взаимодействия в течение 10 минут не произошло.



Рисунок 4.56 - Общий вид капли ртути после приливания раствора Cl_2O_7 в CCl_4

Данное обстоятельство свидетельствует о низкой окисляющей способности высших окислов хлора по сравнению с низшими. Водным раствором семивалентного окисла является хлорная кислота, которая в списке демеркуризаторов не упоминается.

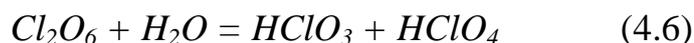
Примечание:

Следует заметить, что при хранении хлорного ангидрида Cl_2O_7 при отрицательных температурах на солнечном свете наблюдалось образование красного осадка в растворе тетрахлорида углерода (Рисунок 4.57). Данное превращение семивалентного окисла в шестивалентный весьма вероятно и наблюдается, видимо, в процессе распада ионов перхлората аммония с образованием красных центров, в которых образуется шестивалентный окисел.

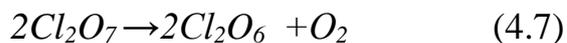


Рисунок 4.57 – Накопление шестивалентного окисла в семивалентном окисле хлора

Данный окисел хлора –трёхокись (смешанный ангидрид хлорной кислоты и хлорноватой кислоты), Cl_2O_6 , представляет собой дымящуюся маслообразную жидкость тёмно-красного цвета; $t_{пл}=3,5^{\circ}C$; $t_{кип}=203^{\circ}C$; при контакте с легкоокисляющимися веществами взрывается. Энергично реагирует с водой. Обычно получается окислением двуокиси хлора озоном или взаимодействием хлоратов с фтором: $2KClO_3 + F_2 = 2KF + Cl_2O_6$. Cl_2O_6 всегда присутствует в продуктах термического разложения хлорной кислоты. Практического применения не находит.



В настоящей работе впервые показано образование шестивалентного окисла в тетрахлориде углерода на свету из семивалентного по следующему механизму:



Образование шестивалентного окисла приводит к появлению в смеси демеркуризирующих свойств. Таким образом, семивалентный окисел по мере накопления в нем шестивалентного окисла способен удалять ртуть. Данное предположение имеет косвенное подтверждение и может быть исследовано в дальнейших работах.

4.5 Разработка демеркуризирующих рецептов на основе хлора в тетрахлориде углерода

Как упоминалось ранее, был получен раствор абсорбированного хлора в тетрахлориде углерода. Капля металлической ртути была залита раствором хлора в четыреххлористом углероде.

В первоначальный момент контакта хлора с ртутью, капля взаимодействовала слабо. Затем в течение 30 секунд капля набухла и начинала изменять окраску. После 5 минут интенсивного встряхивания колбы с ртутью и хлором, капля ртути превратилась в черный нерастворимый осадок, состоящий из каломели (Hg_2Cl_2) и сулемы ($HgCl_2$) (Рисунок 4.58).



Рисунок 4.58 – Результат взаимодействия капли ртути с раствором Cl_2 в CCl_4

Недостатки опыта:

Помимо хлора, которым в процессе реакции насыщался раствор CCl_4 , в склянку Дрекселя, возможно, перешло небольшое количество хлористого водорода. Предотвратить это в принципе возможно, однако в литературе не указывается степень чистоты получаемого хлора. Более того, хлористый водород, возможно, мешает взаимодействию хлора со ртутью. Для получения более чистого хлора, т. е. без присутствия HCl , необходимо предусмотреть другую конструкцию установки. Например, можно установить стеклянную трубку с HCl так, чтобы она полностью погружалась в порошок KMnO_4 , т. е. для более полного контакта HCl с KMnO_4 . Еще более кардинальным способом улучшения качества хлора является способ пропускания получаемого хлора над дистиллированной водой с последующим осушением на оксиде фосфора (V) (Рисунок 4.59).



Рисунок 4.59 – Установка получения хлора без примеси хлористого водорода



Рисунок 4.60 – Общий вид раствора хлора без примеси хлористого водорода в тетрахлориде углерода

Важно заметить, что одновременно был проведен ряд параллельных исследований, который дал неоднозначные результаты. Если раствор хлора в тетрахлориде углерода хранился в присутствии положительных температур, демеркуризирующие свойства этого раствора не дали ожидаемых результатов. В результате этого были исследованы некоторые свойства жидкого хлора.

При охлаждении до минус 34°C хлор сжижается при нормальном давлении. Температуру сжижения газообразного хлора легко повысить, если увеличить давление; так при давлении 5 атм. хлор сжижается уже при $+10,3^{\circ}\text{C}$. Промежуточные значения можно выбрать из графика, приведенного на рисунке 4.61.

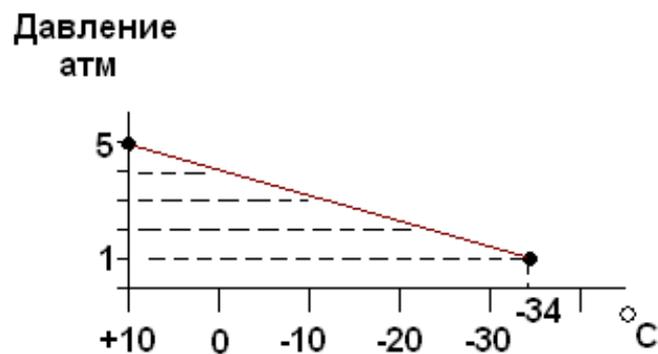


Рисунок 4.61 – Значения температур и давления, при которых происходит сжижение хлора

При увеличении температур при нормальном давлении хлор переходит в абсорбированную форму, и он менее активен по сравнению с жидким хлором. Очевидно, что при переходе хлора из жидкой в абсорбированную форму эффективность демеркуризации резко снижается. Именно поэтому насыщать раствор тетраоксида углерода хлором, а также хранить полученный раствор необходимо в присутствии низких температур и герметично закрытым. Герметичное закрытие склянок способствует частичному испарению хлора и повышению его давления, что и приводит к возникновению выраженных демеркурирующих свойств. При этом следует отметить необходимость низких температур не выше минус 15°C .



Рисунок 4.62 – Отсутствие воздействия раствора абсорбированного хлора на ртуть в течение 5 минут

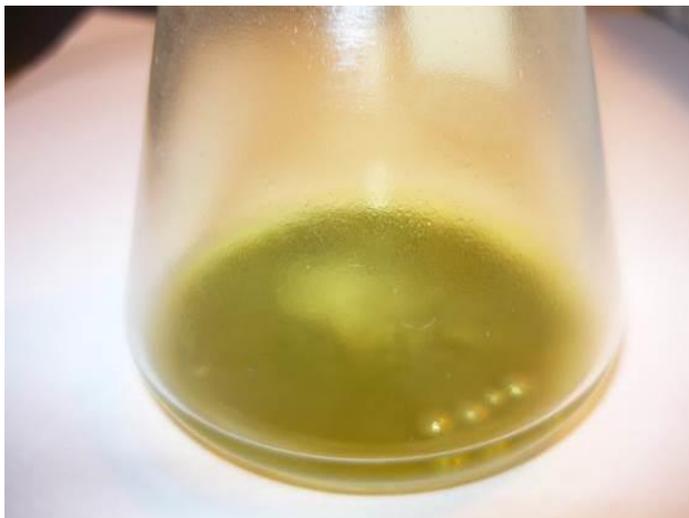


Рисунок 4.63 – Результат воздействия охлажденного до минус 25°C под повышенным давлением раствора абсорбированного хлора со ртутью. Серый осадок – каломель и сулема. Оставшиеся капли ртути - результат неэквимолярного соотношения реагирующих компонентов. Исходная капля ртути имела массу около 25 грамм.

Отличительными особенностями использования растворов хлора в тетрахлориде углерода являются:

- использование в качестве демеркуризаторов растворов жидкого хлора Cl_2 в четыреххлористом углероде. В ходе экспериментов, результаты которых приведены ниже, было выяснено, что растворы *жидкого* хлора Cl_2 в четыреххлористом углероде обладают высокой, переводящей ртуть в хлоридные формы, способностью, которая значительно превосходит реакционную способность демеркуризаторов, приведенных в [1] и несколько уступает в скорости реакции аналогично приготовленным растворам оксида хлора (I). Перевод растворов абсорбированного хлора в тетрахлориде углерода в раствор жидкого хлора в тетрахлориде углерода происходит при помощи комбинации повышения давления и понижения температуры;
- использование концентрации этих растворов в пределах 5–170 мг/мл для демеркуризации ртути в капельной форме. При заданных значениях

концентраций процесс демеркуризации поверхностей остается эффективным в широком интервале величин поверхностных загрязнений и масс капельной ртути. При проливах и наличии капельной формы ртути необходимо использовать раствор указанных концентраций. При проведении демеркуризации материалов, загрязненных за счет адсорбции паров ртути, достаточным является использование раствора концентрацией 5 мг/мл. Промежуточные значения концентрации позволяют подобрать оптимальное значение концентрации хлора в тетрахлориде углерода в зависимости от величины загрязненности вплоть до наличия капель ртути различных размеров;

– возможность применения предлагаемого раствора при отрицательных температурах до минус 30°C (температура замерзания ртути составляет минус 38,87°C, температура замерзания (плавления) чистого тетрахлорида углерода составляет минус 23°C, температура замерзания (плавления) чистого хлора составляет минус 101°C). Экспериментально установлено, что при температуре минус 30°C растворы хлора в тетрахлориде углерода концентрацией от 5 мг/мл до 170 мг/мл не замерзают. При долгом хранении раствора в данных условиях при нормальном давлении, хлор покидает раствор тетрахлорида углерода, в связи с чем раствор тетрахлорида углерода может замерзнуть.

– меньшее время демеркуризации по сравнению с основными демеркуризаторами и сопоставимое с раствором окиси хлора (I) (5 минут при использовании растворов концентрацией в диапазоне 50–170 мг/мл при температуре в диапазоне от 0°C до минус 30°C и 10 минут при использовании растворов концентрацией в диапазоне 5–50 мг/мл;

– потребность в легком механическом воздействии на капли ртути (растирание капель в демеркуризаторе через пленку, например, мягкой щеткой) в капельной форме для ее уничтожения в течение 5÷6 минут. При выполнении этой процедуры следует иметь в виду, что при температурах до минус 34°C хлор начинает интенсивно покидать раствор, с ухудшением демеркурирующих свойств последнего. Выраженные демеркурирующие свойства при 0÷ минус 15 оС сохраняются некоторое время, которое составляет около 10÷15 минут;

- 100%-ая эффективность за один цикл обработки капельной формы ртути при избытке демеркуризатора;
- дешевизна проведения демеркуризации по сравнению с данными патента № 2356654 из-за очень низкой стоимости хлора (50 литровый баллон с жидким хлором стоит около 2000 рублей, в ценах 2011 г.)
- удаление продуктов демеркуризации механическим путем, а паров демеркуризатора вентилированием (проветриванием).

Процесс уничтожения ртути раствором хлора в тетрахлориде углерода хорошо демонстрируется фотографиями, приведенными на рисунке 4.64.



Рисунок 4.64 – Исходная капля ртути, сразу после приливания демеркуризатора чернеет



Рисунок 4.65 – Время взаимодействия 15 с



Рисунок 4.66 – Время взаимодействия 25 с



Рисунок 4.67 – Время
взаимодействия 35 с

Рисунок 4.68 – Время
взаимодействия 45 с

Рисунок 4.69 – Время
взаимодействия 50 с

В процессе работы было высказано предположение, что эффективность демеркуризации растворами абсорбированного хлора может зависеть от его концентрации. Для проверки этого предположения были получены растворы абсорбированного хлора с концентрациями 50; 73,8; 100 мг/мл. Однако выраженного улучшения взаимодействия при повышении концентрации зафиксировано не было. Для приготовления раствора концентрацией 100 мг/мл был приготовлен раствор концентрацией 285 мг/мл путем пропускания через склянку Дрекселя большого количества хлора. Раствор высокой концентрации также оказался не эффективным.

После завершения экспериментов использованную посуду обрабатывали раствором соды с водой. При добавлении водного раствора соды в колбу с содержимым (KCl , MnCl_2 , Cl_2 , H_2O), происходило вскипание с образованием оксида марганца (IV). Надо сказать, что оксид фосфора (V), является хорошим адсорбентом окиси хлора, так как и при его удалении образовалось облако окиси хлора. Об этом также свидетельствовал резкий запах, появившийся при удалении оксида фосфора (V) из трубки.

Таким образом, демеркурирующие свойства хлора в тетрахлориде углерода, несомненно, дают хороший результат при определенных условиях, так

как после воздействия на ртуть, она моментально превращается в чёрный рассыпчатый порошок, из такого агрегатного состояния восстановление ртути до металлической формы произойти не может. Практически сразу после взаимодействия начинается образование солей ртути – растворимой сулемы и нерастворимой каломели, которые являются нелетучими соединениями. Важно также, что демеркуризирующие свойства хлора проявляются в случае сжижения хлора в растворе тетрахлорида углерода, что проявляется при низких температурах.

Выводы по главе 4

1. Впервые была исследована и изучена возможность применения растворов на основе оксида хлора (I), оксида хлора (IV), оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода и хлорной воды для демеркуризации.
2. Проведенные эксперименты подтверждают высокие демеркуризирующие свойства оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода, отсутствие демеркуризирующей способности у оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода и свойств хлорной воды очищать пары ртути только в низких концентрациях.
3. Растворы оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде по скорости окисления ртути превосходят все известные демеркуризаторы: капля ртути диаметром 5–10 мм растворяется за время от 5 до 10 минут в зависимости от его концентрации.
4. Использование растворов демеркуризаторов на основе растворов оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде различных концентраций позволяет в зависимости от условий проведения демеркуризации и свойств демеркуризуемых поверхностей добиться максимального процента перевода ртути в безопасные формы. Сопутствующим результатом демеркуризации раствором оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде является полная дезинфекция помещений за счет образования гипохлорит-иона ClO^- , являющегося

активно действующим веществом подавляющего большинства современных дезинфицирующих средств.

5. Применение оксида хлора в тетрахлориде углерода позволяет уничтожать ртуть при низких отрицательных температурах (до минус 25°C), что не в состоянии сделать ни один из известных демеркуризаторов.

6. Раствор оксида хлора в тетрахлориде углерода обладает способностью уничтожения капель ртути в труднодоступных местах (бетонных перекрытиях, внутрибетонных пространствах, трещинах).

7. Недостатком способа является повреждение поверхностей, которое при кратковременном контакте 1–5 минут для металлов, пластиков, резин минимально, однако с течением времени возможно огрубление структуры пластиков и резины и появление следов коррозии на некоторых металлах и сплавах. Повреждения можно свести к минимуму подбором соответствующих величин концентраций окиси хлора.

8. Выводы по методике получения окиси хлора:

– На свойства продукта не оказывает выраженного влияния размер зерен окиси ртути, засыпаемых в склянку Дрекслея;

– При проведении синтеза при температурах до минус 180°C демеркурирующие свойства продукта были меньшими, чем при синтезе при температурах в интервале от плюс 8 до плюс 15°C :

– Выявлено влияние на свойства продукта наличие в растворе тетрахлорида углерода хлористого водорода, который с ртутью не взаимодействует и, возможно, мешает взаимодействию окиси хлора. Суммарное количество хлористого водорода в тетрахлориде углерода по массе сопоставимо с массой окиси хлора;

– Прокаливание окиси ртути до температуры $+180^{\circ}\text{C}$ перед синтезом не приводило к улучшению демеркурирующих свойств продукта;

– Существенной разницы в свойствах продукта при его получении через йодистую и азотнокислую ртуть не выявлено. Более целесообразным является способ получения окиси ртути через азотнокислую ртуть;

– Выход хлористого водорода одинаков как при добавлении первых так и при добавлении последующих порций соляной кислоты и связан с качеством исходной соляной кислоты, получаемой в розничной торговой сети. При этом масса хлористого водорода, попадающего в склянку Дрекселя почти равна массе образующегося окисла хлора. Так, при первой порции соляной кислоты, добавленной в колбу объемом 30 мл произошло увеличение массы продукта в склянке Дрекселя в два раза превышающее расчетное значение

– Приводимые в литературе способы получения хлора, оксидов хлора отличаются неконкретностью и отсутствием сведений по чистоте получаемых продуктов, что и приводит к плоховоспроизводимым результатам.

– Для получения надежных результатов необходимо отработать способ получения хлора без примеси хлористого водорода, например пропуская его через промывную склянку с водой с последующим осушением чистого хлора.

9. Установлено, что скорость демеркуризации водного раствора оксида хлора (IV) намного выше, чем в растворе тетрахлорида углерода.

10. Предлагаемый способ может найти широкое применение в промышленности, МЧС, ВС РФ, в быту, так как отличается простотой реализации и высокой эффективностью демеркуризации.

11. Впервые зафиксировано образование из семивалентного окисла шестивалентного при нахождении в стеклянной емкости под действием света.

12. Демеркурирующие свойства семивалентного окисла низкие и не могут быть применимы в практике.

13. Хлорная вода удалять ртутные загрязнения в капельном виде не в состоянии. Ее целесообразно использовать только для удаления паров ртути из воздуха.

14. Растворы хлора в тетрахлориде углерода обладают выраженными демеркурирующими свойствами в широком диапазоне концентраций и мало чем уступают аналогичным растворам оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода. Их достоинством является увеличение демеркурирующей способности с уменьшением температуры и эти растворы имеют самое низкое значение

температуры проведения демеркуризации вследствие очень низкой температуры сжижения хлора (минус 32°C). Научная новизна разработанных способов демеркуризации на основе раствора хлора в тетрахлориде углерода подтверждена патентом РФ №2481161 / № 2011151515/05; Заявл. 07.12.2011; Оpubл. 10.05.2013 «Способ демеркуризации поверхностей, загрязненных металлической ртутью».

**Глава 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕВИДИМОГО
РТУТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ
ДЕМЕРКУРИЗАЦИОННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЛОЩАДОК ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО
КОМПЛЕКСА. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ОРГАНИЗАЦИИ
ПРОЦЕССОВ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ПРЕДЛОЖЕННЫХ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ РЕЦЕПТУР В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
ПРИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ**

**5.1 Исследование процессов загрязнения ртутью различных
поверхностей**

Для быстрого и качественного проведения демеркуризационных мероприятий различных поверхностей, при аварии систем, содержащих ртуть, при аварийных проливах ртути, необходимо классифицировать поверхности. Материалы поверхностей можно разделить на две группы – впитывающие и невпитывающие; в свою очередь впитывающие поверхности подразделяются на пористые и непористые.

Достаточно условно загрязненные поверхности можно разделить на:

- свеж загрязненные, сформированные за счет пролива ртути в течение 1–2 суток;
- застарелые загрязнения, сформированные в течение более 10 дней;
- загрязнения с образованными «ртутными депо» и амальгамам, сформированные в течение долгого времени контакта металлической ртути с поверхностью (от 20 дней до 2-х месяцев и более, в зависимости от типа поверхности).

Первый тип загрязнения удаляется эффективными демеркуризаторами. Второй тип – многократными циклами демеркуризации. Третий тип загрязнений поверхностей ртутью удаляется механическим способом путем удаления «ртутных депо» и участков с амальгамами.

На Рисунке 5.1 представлена классификация поверхностей, которые могут быть загрязнены ртутью вследствие аварийных ситуаций, нарушения санитарных

правил и мер безопасности при работе с системами и приборами с ртутным заполнением, а также со ртутью и ее соединениями. Данная классификация поверхностей является условной и значительно упрощенной, т. к. все типы поверхностей перечислить и классифицировать довольно сложно и трудоемко, это не является задачей данной диссертационной работы.



Рисунок 5.1 – Классификация (типы) материалов поверхностей

Необходимо отметить, что природа и неоднородность различных материалов определяют не только состояние ртути на загрязненном объекте, но и динамику развития процессов как при загрязнении ртутью объекта, так и при проведении его специальной обработки – демеркуризации.

В главе 5 данной диссертационной работы будут разработаны методические предложения по применению разрабатываемых демеркуризаторов, разработаны методические предложения по контролю эффективности демеркуризации и сделан вывод о целесообразности проведения демеркуризационных работ.

В рамках настоящей диссертационной работы будут рассмотрены вопросы удаления ртути со свежезагрязненных поверхностей, т.е. рассмотрена возможность проведения демеркуризационных мероприятий на поверхностях в кратчайшее время после происшествий, связанных с проливом ртути.

5.2 Исследование метода Полежаева по его применению для анализа загрязненности ртутью исследуемых поверхностей

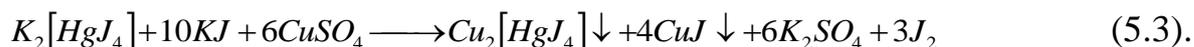
В главе 1 рассмотрены методы и приборы определения ртути в различных средах. Среди проанализированных методов и приборов контроля ртути в воздухе и в различных материалах, а также на различных материалах, наиболее простым в исполнении, дешевым, точным, анализирующим различные среды (воздух, вода, поверхности, различные материалы, биосубстраты человека) является метод Полежаева, который выбран за основу изучения и определения загрязненности ртутью поверхностей технологических площадок нефтегазового комплекса.

5.2.1 Определение паров ртути в воздухе методом Полежаева

Метода Полежаева основан на поглощении ртути раствором йода в йодиде калия по реакции:



и колориметрическом определении тетраiodид меркурат-аниона $[HgJ_4]^{2-}$ по интенсивности красно-розовой окраски комплексной соли тетраiodид меркурата меди (I):



Интенсивность красно-розовой окраски комплекса $Cu_2[HgJ_4]$ сравнивают со стандартной колориметрической шкалой, которую составляют согласно таблице перед анализом.

Чувствительность метода – 0,2 мкг в пробе.

Для осуществления метода используются следующие реактивы и вспомогательные устройства:

- 1) йод кристаллический возогнанный (возгонка кристаллического йода проводится на электрической плитке в стеклянном стакане, куда вносят около 10 г йода; стакан закрывается часовым стеклом или чашкой Петри, на которые укладывается смоченная холодной водой вата. В процессе возгонки пары йода оседают на холодной поверхности, образуя фиолетовые кристаллы; по окончании возгонки кристаллы соскабливают в бюкс (возгонка проводится под тягой);
- 2) 0,1 н раствор йода в 3% растворе йодида калия;
- 3) 3% водный раствор йодида калия;
- 4) поглотительный раствор (для приготовления поглотительного раствора растворяют 2,5 г возогнанного йода и 30г йодида калия в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до 1 литра дистиллированной водой); поглотительный раствор представлен на Рисунке 5.2.
- 5) 2,5-3 н водный раствор сульфита натрия (47,5 г гидросульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ вносят в мерную колбу на 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки); водный раствор сульфита натрия представлен на Рисунке 5.3.
- 6) 7% водный раствор хлорида меди, или 10% водный раствор сульфата меди (для приготовления указанных водных растворов используют $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, или $CuSO_4 \cdot 5H_2O$); изображение водного раствора сульфата меди представлено на Рисунке 5.4.



Рисунок 5.2 – Поглощающий раствор

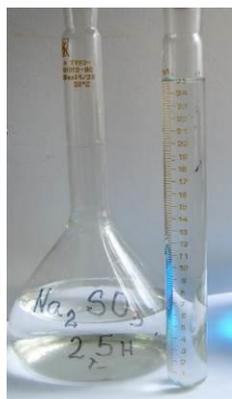


Рисунок 5.3 – Водный раствор сульфита натрия в колбе (слева)



Рисунок 5.4 – Водный раствор сульфата меди в колбе (справа)

7) реактивный раствор (для приготовления реактивного раствора в мерный цилиндр вносят 1 объем 10% водного раствора сульфата меди и 5 объемов 3 н водного раствора сульфита натрия. Смесь взбалтывают до растворения осадка. Раствор готовится перед анализом). Изображение соединения водного раствора сульфата меди и водного раствора сульфита натрия представлено на Рисунке 5.5; полное растворение осадка – Рисунок 5.6.



Рисунок 5.5 – Реактивный раствор с нерастворенным осадком (стакан по центру)



Рисунок 5.6 – Реактивный раствор после полного растворения осадка (стакан по центру)

8) стандартный раствор ртути (для приготовления стандартного раствора ртути

растворяют 0,0135 г хлорида ртути в 100 мл поглотительного раствора. Затем 1 мл приготовленного раствора разбавляют до 100 мл поглотительным раствором. Стандартный раствор содержит в 1 мл 1 мкг-ион ртути Hg^{2+} ;

- 9) электроаспиратор (газовый пробоотборник);
- 10) поглотительные приборы (Полежаева, Рыхтер или любой другой).
- 11) гофрированные трубки;
- 12) пробирки;
- 13) пипетки;
- 14) мерные колбы.

Отбор проб осуществляется по следующей методике. 30–40 л исследуемого воздуха со скоростью 40 л/ч пропускается через два последовательно соединенных поглотительных прибора Полежаева, содержащих по 2 мл поглотительного раствора (Рисунок 5.7). В процессе отбора пробы происходит унос йода из раствора, при этом окраска поглотительного раствора становится бледной. Восстановление исходной окраски раствора осуществляется 0,1 н. раствором йода в 3% растворе иодида калия, который добавляется по каплям для восстановления исходной окраски. Унос йода особенно большой при анализе нагретого воздуха.

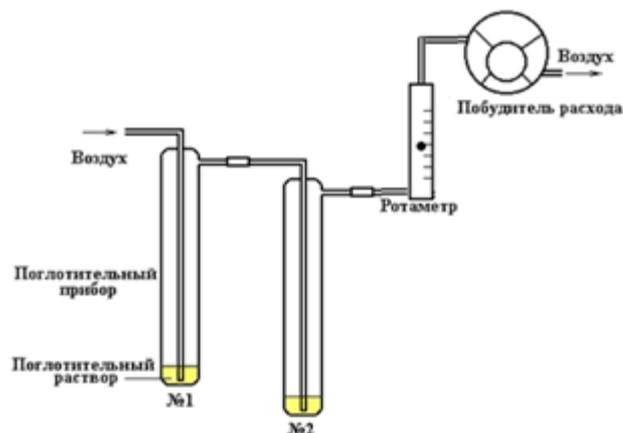


Рисунок 5.7 – Схема отбора проб воздуха.

Определение ртути в пробе происходит после протягивания воздуха через поглотительные приборы Полежаева (Рыхтер).

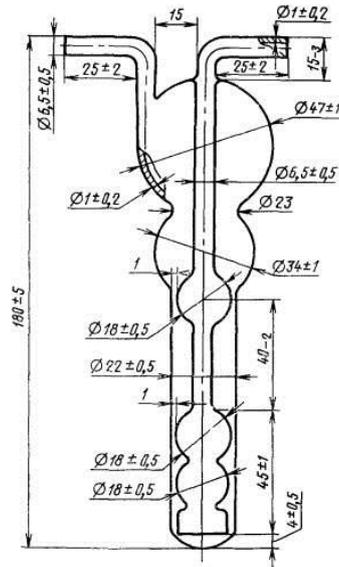


Рисунок 5.8 – Поглотительный прибор Рыхтер.

Для этой цели в центрифужные пробирки вносится по 1 мл поглотительного раствора из каждого прибора, добавляется по 1–2 капли 0,1 н раствора йода, для восстановления первоначальной окраски поглотительного раствора, и вводится по 0,8 мл реактивного раствора. Жидкость взбалтывается, оставляется на 15–20 мин до осаждения взвеси, затем окраска последней сравнивается со стандартной колориметрической шкалой (Рисунок 5.9), которую составляют согласно Таблице 5.1.



Рисунок 5.9 – Стандартная колориметрическая шкала.

Таблица 5.1 – Шкала стандартов для определения ртути по методу Н.И. Полежаева.

Реактивы	Номер стандарта											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Стандартный раствор, содержащий ртуть 0,001 мг/мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	–	–	–	–	–	–
Стандартный раствор, содержащий ртуть 0,01 мг/мл	–	–	–	–	–	–	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1
Поглотительный раствор, мл	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0	0,8	0,7	0,6	0,4	0,2	0
Реактивный раствор	Во все пробирки по 0,8 мл											
Содержание ртути в пробе (мкг)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10

Фотография реальной шкалы (сокращенной) приведена на рисунке 5.10.



Рисунок 5.10 – Сокращенная стандартная колориметрическая шкала.

Определив массу ртути в отобранном воздухе, легко рассчитать концентрацию паров ртути в воздухе используя формулу (5.4):

$$C = \frac{V \times a}{V_0 \times V_1} \quad (5.4),$$

где V – общий объем исследуемого раствора, мл;
 a – количество вещества, найденного в анализируемом объеме раствора, мкг;

V_0 – объем исследуемого воздуха, л;

V_1 – объем исследуемого раствора, взятого для анализа, мл.

Для проведения анализа возможно удвоение анализируемого объема (до 2 мл). В этом случае пропорционально увеличивается квота других компонентов реакции.

5.2.2 Использование метода Полежаева для определения ртути в пористых материалах. Определение коэффициента извлечения ртути из окрашенных поверхностей и других пористых материалов

При проведении демеркуризационных мероприятий возникает вопрос о необходимости демеркуризации окрашенных и пористых поверхностей. При использовании модификаций метода Полежаева и применении соответствующих методик, можно дать довольно четкие и корректные рекомендации по наличию и количеству ртути на (в) пористых поверхностях (материалах) и целесообразности их демеркуризации.

В настоящее время известно несколько способов определения загрязненности ртутью краски, штукатурки, проб бетона и других материалов. Один из способов заключается в заливке пробы на определенное время поглотительным раствором, после чего пробы обрабатываются обычным порядком.

Другой способ обработки проб пористых материалов заключается в их термической обработке (десорбции ртути). Для этого пробу краски (или другого пористого материала) переносят в поглотительную склянку, которую помещают в масляную баню. Далее поглотительную склянку соединяют с поглотительным прибором Полежаева, нагревают до температуры 150°C, после чего через нее пропускают воздух (Рисунок 5.11). К сожалению, количественных оценок степени извлечения ртути по данному способу не приводится.

Проведенные эксперименты с загрязненной ртутью краской, показали, что наиболее полное извлечение ртути достигается за время 24–26 часов (Таблица 5.2).

Для проведения анализа предлагается следующая последовательность взятия пробы ртути с окрашенной поверхности. Снимается слой краски с загрязненной ртутью поверхности площадью 10 см². Затем проба краски тщательно измельчается и перетирается в пробирке или в ступке. Далее пробу заливают 2 мл поглотительного раствора и оставляют на сутки. В дальнейшем краску от раствора отделяют центрифугированием, и в поглотительном растворе определяют наличие и массу ртути.

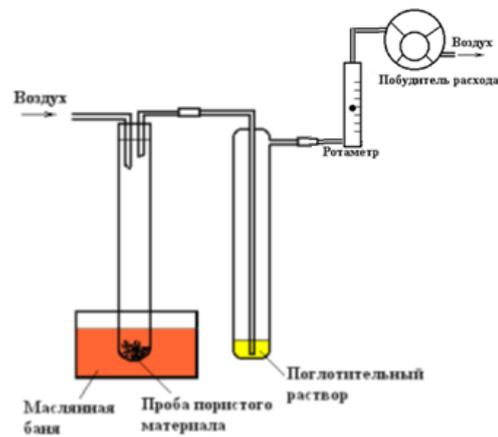


Рисунок 5.11 – Определение загрязненности ртутью пористых материалов

Результаты обработки проб краски, равномерно загрязненной ртутью, в зависимости от времени их выдержки в поглотительном растворе, представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Пробы краски, навеской по 1 грамму, взятые с одного соскоба.

№ пробы	Время выдержки пробы в поглотительном растворе, час	Количество ртути в пробе, мкг
1	анализируется сразу	0,8
2	4	1
3	8	2
4	12	3,5
5	20	6
6	26	8

Степень извлечения повышается, а срок выдержки в поглотительном растворе уменьшается (примерно в 2 раза) при термостатировании проб краски в поглотительном растворе при температуре 50–55°C (в сушильном шкафу).

Таким образом, обработка краски поглотительным раствором сразу после отбора проб без выдержки приводит к извлечению лишь 10% адсорбированного количества ртути. Эта величина также зависит от степени насыщенности пор краски ртутью и от времени контакта (адсорбции) окрашенной поверхности с ртутью. Поэтому очень важной стадией этого процесса является измельчение и перетирание пробы соскобленной краски. Дисперсность получаемой пробы в значительной мере способна влиять на результат анализа.

Метод для определения ртути в пористых материалах основан на извлечении ртути из проб раствором йода в йодиде калия или термической десорбции и последующем определении иона ртути.

Для этой цели пробы пористых материалов (штукатурки, бетона, дерева и др.) отбирают в разных местах помещения на разных глубинах (0,1–5 см). Соскоб со стен, пола и различных предметов отбирают с поверхности (5–10 см²). Пробы измельчают в ступке, дерево нарезают на мелкие кусочки. Для анализа 5–10 г образца помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 0,5% раствором йода так, чтобы покрыть его поверхность, и оставляют на 2–3 ч, время от времени взбалтывая. Если при этом йод обесцвечивается, прибавляют небольшими порциями 8% раствор йода до прекращения обесцвечивания. Затем пробу фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый 5% раствором йода и дистиллированной водой. Измеряют объем фильтрата и определяют ион ртути.

В тех случаях, когда в пробе имеются посторонние окрашенные соединения, что затрудняет колориметрирование, извлечение ртути из образца проводят путем термической десорбции. Навеску измельченного материала помещают в стеклянную трубку и при нагреве около 150°C протягивают через нее около 20 л чистого, не содержащего ртути, воздуха. Выделившиеся при этом пары ртути поглощают 10 мл поглотительного раствора для ртути.

Предварительно проводят контрольный опыт, для чего через трубку протягивают 20 л чистого воздуха в поглотительный прибор с 10 мл поглотительного раствора (0,02 н раствор йода в *KJ*). Для анализа 1 и 5 мл пробы из контрольного раствора переносят в центрифужные пробирки; 1 мл пробы доводят до 5 мл поглотительным раствором. Одновременно готовят шкалу стандартов. Если проба окрашена менее интенсивно, чем точки шкалы стандартов, то прибавляют 1–2 капли 8% раствора йода до уравнивания окрасок. Затем в пробирки шкалы и пробы прибавляют по 1 мл составного раствора (10% $CuSO_4+Na_2SO_3$ (1:5)). Через 15–20 мин после полного осаждения взвеси на дно пробирок, сравнивают интенсивность окраски осадка со шкалой стандартов. Для увеличения скорости осаждения взвеси возможно использование центрифуги.

Содержание ртути X (мг/г материала) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times V_0}{V \times g \times 1000} \quad (5.5),$$

где a – количество ртути, в анализируемом объеме пробы, мкг;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_0 – общий объем пробы, мл;

g – навеска, г;

1000 – коэффициент пересчета *мкг* в *мг*.

Исходя из уравнения реакции (5.5) объем поглотительного раствора, взятый для анализа способен связать около 2 мг ртути. Однако, как показала практика, металлическая ртуть реально связывается в значительно меньших количествах, что является недостатком данного способа отбора пробы. Метод определения ртути Полежаева не позволяет также отделить ионную форму ртути от металлической. Это особенно важно при проведении демеркуризации, когда в результате проведенных работ неясно, в какой форме ртуть определена и в какой форме она присутствует на демеркуризуемых поверхностях.

При отборе проб твердых сыпучих материалов следует иметь в виду, что время извлечения ртути из проб составляет порядка 20 часов.

Для определения содержания ртути в защитной одежде метод Полежаева был модифицирован. Замачивание исследуемой одежды по этой методике

осуществляется в 5 литрах поглотительного раствора. Анализируется 0,1 мл полученного экстракта.

5.2.3 Использование метода Полежаева для определения ртути на исследуемых поверхностях

При нарушении мер безопасности при обращении с металлической ртутью, инструкций и правил эксплуатации систем и приборов содержащих ртуть, неизбежен пролив ртути и, как следствие – загрязнение поверхностей ртутью. В литературе отсутствуют сведения о способе отбора проб с поверхностей, загрязненных металлической ртутью. По этой причине нами был разработан способ отбора ртути с поверхностей в основе которого лежит метод Полежаева. Для определения количества ртути на поверхностях (оценки степени загрязнения поверхности ртутью) предлагается модифицировать метод Полежаева, который заключается в смыве ртути с загрязненной (или вероятно загрязненной поверхности) площадью 100 см² (квадрат 10×10 см). Для этой цели изготавливается трафарет, границы которого желательно обозначать на исследуемой поверхности карандашом или другими подручными средствами.

Для проведения экспериментов по качеству демеркуризации также использовались чашки Петри, площадь которых составляла 64 см². При использовании чашек Петри погрешность проводимых экспериментов значительно меньше из-за отсутствия краевого эффекта.

Ртуть, имеющая на поверхности или оставшаяся после демеркуризации, собирается ватным тампоном, смоченным поглотительным раствором – раствором йода в йодиде калия и представлена на Рисунке 5.12.

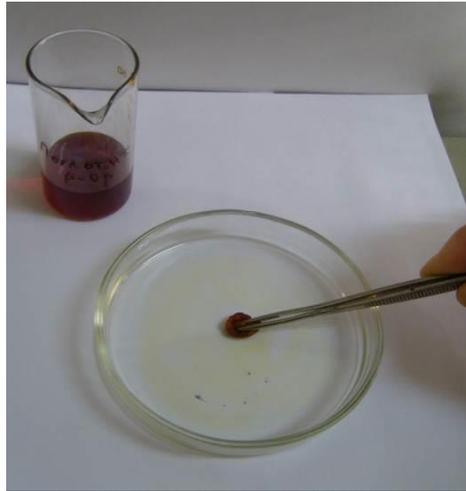


Рисунок 5.12 – Пример сбора ртути ватным тампоном (зажат в пинцете), смоченным поглотительным раствором со стеклянной поверхности

После обработки на поверхности остается поглотительный раствор, в котором присутствует связанная ртуть. Сбор оставшейся части поглотительного раствора осуществляется вторым сухим ватным тампоном массой около 30 мг. После сбора поглотительного раствора тампон помещается в ту же пробирку. Оба тампона тщательно перетираются стеклянной палочкой в поглотительном растворе. Этот этап представлен на Рисунке 5.13, затем отжимаются на боковой поверхности пробирки – Рисунок 5.14 и удаляются для возможной повторной обработки.



Рисунок 5.13 – Обработка ватных тампонов в поглотительном растворе



Рисунок 5.14 – Отжим ватных тампонов стеклянной палочкой на боковой поверхности пробирки

Загрязненность поверхностей при капельном проливе ртути достаточно велика. Поэтому для получения точных значений целесообразно разбавлять растворы в несколько раз, учитывая разбавление. Для построения шкалы стандартов необходимо использовать раствор ртути с концентрацией 0,01 мг/мл и 0,001 мг/мл. Шкала стандартов приведена в Таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Шкала стандартов для определения ртути по методу Н.И. Полежаева

Реактивы	Номер стандарта										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стандартный раствор, содержащий ртуть 0,001 мг/мл	0	0,4	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–
Стандартный раствор, содержащий ртуть 0,01 мг/мл	–	–	–	0,5	1,0	–	–	–	–	–	–
Стандартный раствор, содержащий ртуть 0,1 мг/мл	–	–	–	–	–	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
Поглотительный раствор, мл	1	0,6	0	0,5	0	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1	0
Реактивный раствор	Во все пробирки по 0,8 мл										
Содержание ртути в пробе (мкг)	0	0,4	1	5	10	30	50	70	80	90	100

5.2.4 Определение степени влияния качества используемых реактивов на контрастность стандартной шкалы

Для корректного трактования результатов наличия ртути на поверхностях необходима точно построенная стандартная шкала. Для построения стандартной шкалы используют реактивы, указанные в пункте 3.1.2. Литературных данных по применению реактивов, особенно кристаллогидратов, с соответствующей маркой и ГОСТом не обнаружено, в результате чего появляется неопределенность при выборе реактивов, что в итоге может повлиять на конечный результат определения ртути. Для исключения появившейся неясности были проведены эксперименты, в

ходе которых изучалось влияние качества реактивов на цвет стандартной шкалы для определения ртути методом Полежаева.

1) Замена $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ГОСТ 4165-48 марки ч.д.а. (Содержание основного вещества на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ГОСТ 4165-48 99%) на $CuSO_4$ марки 1411 ч. приводит к сильному снижению чувствительности метода, вследствие недостаточного качества реактивного раствора. Реактивный раствор сохраняет выраженный грязно зеленый цвет, после смешения растворов $CuSO_4$ 10% и Na_2SO_4 (2,5–3) н, и как следствие этого, образуется осадок серого оттенка, что влияет на качество определения.

2) Замена $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ на Na_2SO_3 безводный приводит к образованию сероватого осадка. При этом общая контрастность шкалы понижается. Сравнение окраски двух рядом стоящих точек в этом случае достаточно субъективно. При использовании $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ цвет осадка ослепительно-белый, что повышает контрастность шкалы.

3) Концентрация раствора сульфита натрия в различных методиках указывается 2,5н и 3н. Для приготовления реактивного раствора можно использовать значения концентраций в указанном диапазоне и это никак не сказывается на качестве стандартной шкалы.

4) В некоторых методах для приготовления реактивного раствора рекомендуют добавление 8% раствора бикарбоната натрия. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что эта добавка на окрашивание и контрастность шкалы не влияет.

Использование для приготовления поглотительного раствора возгонного йода, в конечном счете, связано с его чистотой и получением белого фона шкалы. В некоторых методиках рекомендуется даже двойная возгонка йода. В наших экспериментах построенные шкалы из возгонного йода и металлического йода практически не отличались. Таким образом, необходимость возгонки йода связана лишь с его чистотой, которая определяется экспериментально путем построения шкалы.

5.2.5 Особенности определения ртути на загрязненных поверхностях

Взятие смывов (мазков) с исследуемых поверхностей всегда сопровождается загрязнением ватного тампона, пропитанного поглотительным раствором. В отдельных случаях тампон, смоченный поглотительным раствором, может быть очень сильно загрязнен песком, пылью, краской, маслами и множеством других посторонних примесей.

После отжима ватного тампона поглотительный раствор становится непрозрачным, изменяет цвет и содержит взвесь (Рисунок 5.15). Вследствие этого, при проведении анализа, образующийся белый осадок йодида меди смешивается с посторонними примесями (грязью, пылью и др.) и становится невозможным получить достоверные результаты. Для отделения грязи от раствора применяются два метода: фильтрации и, предложенный нами, – центрифугирования.

Метод фильтрации заключается в том, что через предварительно смоченный поглотительным раствором фильтр осуществляется фильтрация исследуемого поглотительного раствора. Однако в этом случае происходит искажение результатов исследования за счет потери и разбавления ртути на фильтре. По этой причине данный метод очистки пробы нельзя рекомендовать к практическому применению.

Метод центрифугирования позволяет легко и без потерь отделить взвесь от раствора. При ускорении $A=130000 \text{ м/с}^2$ в течение 2–3 минут взвесь надежно отделяется от поглотительного раствора. После центрифугирования происходит восстановление исходной окраски поглотительного раствора. При больших ускорениях и времени центрифугирования около 10 минут слеживаемость осадка такова, что даже при его сливе в другую пробирку "взмучивания" осадка не происходит. При центрифугировании на дно посадочного места центрифуги необходимо укладывать вату. Если этим пренебречь, то в процессе центрифугирования дно пробирки может сломаться.



Рисунок 5.15 – Этапы обработки и отбора загрязненной пробы

Другой особенностью взятия проб с загрязненных поверхностей является обесцвечивание поглотительного раствора. Для устранения обесцвечивания исходная окраска поглотительного раствора восстанавливается несколькими каплями 0,1 н раствора йода в 3 %-ном йодиде калия.

Проведен ряд экспериментов по выявлению величин загрязнения поверхностей ртутью при концентрациях ртути, формируемых за счет ее адсорбции из парообразного состояния.

Для определения загрязненности адсорбируемыми парами ртути были выбраны полиэтиленовая, стеклянная, алюминиевая, стальная и медная поверхности. Эксперименты по определению загрязненности указанных поверхностей ртутью за счет адсорбции ее паров проходили поэтапно. В широкогорлый сосуд емкостью 3 л, в котором находилась капельная ртуть, помещались пластины различных материалов площадью 50 см². Сначала определялась загрязненность адсорбированной ртутью полиэтиленовая, затем стеклянная, алюминиевая и стальная поверхности; загрязненность медной поверхности устанавливалась на пятом этапе эксперимента. Эксперименты проводились в равных условиях:

- 1) все поверхности были круглыми, их площадь составляла 50 см²;
- 2) пластины помещались в стеклянный сосуд одного объема на одинаковую высоту;
- 3) температура во время проведения экспериментов составляла (20±2)°С;

- 4) металлическая ртуть в сосудах была одной марки, ее масса составляла около 10 г;
- 5) время контакта паров ртути с поверхностями – 5 дней.

Через 5 дней пластины изымались из стеклянного сосуда и анализировались на наличие ртути методом Полежаева в соответствии с разработанной методикой. Для оценки степени загрязнения с исследуемых поверхностей были сделаны два последовательных смыва (мазка) ватными тампонами, масса которых приблизительно составляла 0,3 г и 0,03 г соответственно. Первым ватным тампоном производилось смачивание поверхности пластин, вторым – малым по массе – поверхность материалов вытиралась досуха. Затем оба ватных тампона были помещены в пробирку с поглотительным раствором, где разминались в течение 1 минуты, отжимались и заливались поглотительным раствором повторно. После перетиравания ватных тампонов определялось наличие и масса ртути в смыве. Смывы с исследуемых поверхностей делались до отрицательной реакции на ртуть.

В результате проведенных экспериментов получены результаты, данные которых представлены в Таблице 5.4.

Таким образом, загрязненность поверхностей ртутью за счет адсорбции ее паров составила: полиэтилен – $0,032 \pm 0,05$ мкг/см², стекло – $0,026 \pm 0,04$ мкг/см², алюминий – $0,036 \pm 0,06$ мкг/см², сталь – $0,044 \pm 0,07$ мкг/см², медь – $0,04 \pm 0,06$ мкг/см².

Таблица 5.4 – Результаты определения загрязненности поверхностей полиэтилена, алюминия и стекла ртутью за счет адсорбции ее паров

Ход эксперимента		Номер эксперимента и исследуемая поверхность				
		1 полиэтилен	2 стекло	3 алюминий	4 сталь	5 медь
Наличие и масса ртути	Масса ртути при первой обработке ватных тампонов, мкг	1	0,8	1,2	1,2	1,4

Ход эксперимента		Номер эксперимента и исследуемая поверхность				
		1 полиэтилен	2 стекло	3 алюминий	4 сталь	5 медь
при первом смыве	Масса ртути при второй обработке ватных тампонов, мкг	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Масса ртути при третьей обработке ватных тампонов, мкг	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Наличие и масса ртути при втором смыве	Масса ртути при первой обработке ватных тампонов, мкг	0,3	0,2	0,3	0,5	0,3
	Масса ртути при второй обработке ватных тампонов, мкг	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
	Масса ртути при третьей обработке ватных тампонов, мкг	Обработка не проводилась	Обработка не проводилась	Обработка не проводилась	0,0	Обработка не проводилась
Наличие и масса ртути при третьем смыве	Масса ртути при первой обработке ватных тампонов, мкг	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Общая масса ртути, мкг		1,6	1,3	1,8	2,2	2,0

5.2.6 Определение загрязненности поверхностей ртутью при непосредственном контакте металлической ртути с исследуемой поверхностью

Цель эксперимента заключалась в выявлении загрязнения ртутью поверхности стекла при больших концентрациях ртути.

Для достижения поставленной цели поверхность стекла, площадью 64 см² (поверхность чашки Петри), загрязнялась металлической ртутью в следующей последовательности: на стекло наносилась капля (шарик) ртути, ртутный шарик проводился по периметру стекла, затем удалялся в исходный резервуар. После прохождения по поверхности стекла шарика ртути были сделаны несколько

последовательных смывов (мазков) ватными тампонами по вышеприведенной методике. Первая ватка весом 0,3 г смачивала поверхность стекла, а вторая, весом и 0,03 г, вытирала ее поверхность досуха. Процесс нанесения больших концентраций ртути на поверхность стекла представлен на Рисунке 5.16.

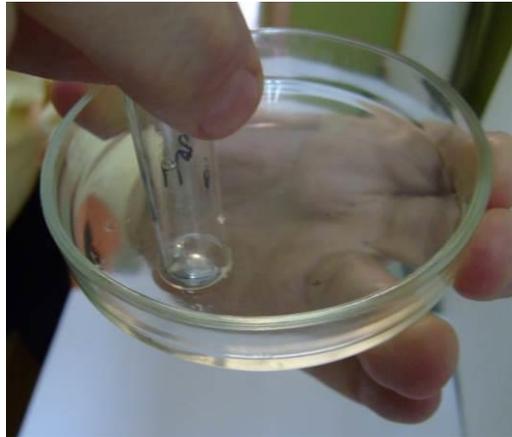


Рисунок 5.16 - Процесс нанесения больших концентраций ртути на поверхность стекла

В результате проведенных экспериментов получены результаты, значения которых представлены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты определения загрязненности поверхности стекла при контакте с металлической ртутью

Номер эксперимента и исследуемая поверхность	Номер смыва (мазка)	Количество обработок ватного тампона при одном смыве										Общая масса ртути, мкг
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
		масса ртути, определенная при обработке ватного тампона, мкг										
1 стекло	1	20	20	10	8	6	4	1	0,2	0,0	–	69,2
	2	6	3	1,5	0,2	0,0	–	–	–	–	–	10,7
	3	1,5	0,3	0,0	–	–	–	–	–	–	–	1,8
	4	–										–

Таким образом, при использовании метода взятия «мазка» (смыва) при больших загрязнениях ртутью ватный тампон следует обрабатывать несколько раз до получения отрицательного результата на ртуть. В нашем эксперименте

суммарная загрязненность ртутью поверхности составила при однократном взятии мазка 69,2 мкг в пробе. Последующие смывы (2-й и 3-й) также оказались загрязненными и также были обработаны до отрицательной реакции на ртуть.

При анализе Таблицы 2.3 можно сделать вывод, что снижение загрязнения ватного тампона при последовательных обработках происходит медленно и напоминает экспоненциальную зависимость (Рисунок 5.17).

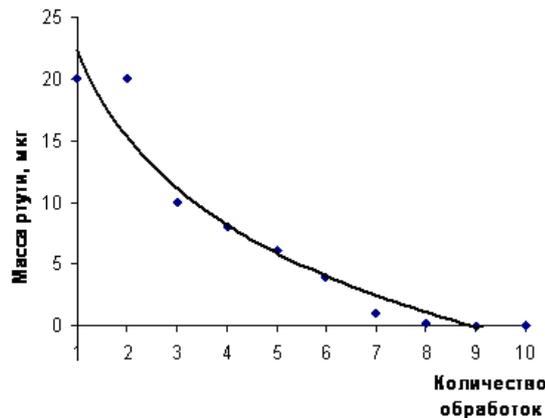


Рисунок 5.17 – Зависимость загрязнения ватного тампона от количества обработок

Однократная обработка сильно загрязненной ртутью поверхности ватным тампоном, смоченным поглотительным раствором, не приводит к 100% смыву ртути. Иногда для выявления величин ртутных загрязнений необходимо обрабатывать поверхность двумя-тремя ватными тампонами, смоченных поглотительным раствором, каждый из которых в последствии обрабатывается до отрицательной реакции на ртуть.

Хемосорбционная емкость поглотительного раствора (1 мл), которым обрабатывается тампон, составляет около 2 мг ртути. Однако, как показала практика, поглотительный раствор полностью не связывает ртуть. Его реальная хемосорбционная емкость составляет около 50–70 мкг ртути в пробе. Была предпринята попытка увеличить хемосорбционную емкость за счет повышения температуры. Для этого была установлена температура проведения реакции на водяной бане 92°C и 55°C. Температуры были выбраны произвольно. При 92°C образования йодида меди CuI и комплекса $K_2[HgI_4]$ вообще не произошло. Раствор

был бесцветным и без осадка. При понижении температуры до 55°C протекание реакции восстановилось. При этом было зафиксировано существенное увеличение хемосорбционной емкости поглотительного раствора она: увеличилась в (2–3) раза. Проведенный эксперимент по снятию загрязнения с поверхности стекла показал, что при обработке проб при температуре 55°C для полного извлечения ртути из тампона понадобится в (2–3) раза меньшее число обработок. С повышением температуры свыше 55°C комплекс $Cu_2[HgJ_4]$, по-видимому, разрушается. Точная температура разрушения комплекса $Cu_2[HgJ_4]$ в поглотительном растворе пока не установлена.

Следует отметить, что ввиду неоднородности загрязняемых ртутью поверхностей, возможностью сорбции ртути различными материалами и вероятностью образования амальгам не представляется возможным определить коэффициент снятия ртути ватным тампоном, смоченным поглотительным раствором. Исходя из этого, нельзя достоверно определить уровень загрязненности контролируемой поверхности по формуле, приведенной в [172]. Поэтому для корректного трактования результатов анализа уровня загрязнения поверхности необходимо обрабатывать ватные тампоны до отрицательной реакции на ртуть.

5.2.7 Использование метода Полежаева для определения ртути в стекле люминесцентной лампы

Произведены исследования по содержанию ртути в стекле люминесцентных ламп. Использовались 4 типа ламп: малая люминесцентная лампа марки ЛД-18, длинная люминесцентная лампа ЛД-80, зигзагообразная лампа марки BDE-90C и U-образная лампа марки Philips PL-S 2P. Методика эксперимента заключалась в следующем (на примере лампы ЛД-18)

Для исследований использовалась люминесцентная лампа марки ЛД-18, представленная на Рисунке 5.18. Лампу разбивали, извлекали из нее вольфрамовую пружину, стекла измельчали на куски различных размеров. Образцы исследования представлены на Рисунке 5.19.



Рисунок 5.18 – Люминесцентная лампа марки ЛД-18



Рисунок 5.19 – Разбитая лампа и кусок стекла, с которого снят люминофор

Оценка полученных результатов проводилась по стандартной колориметрической шкале согласно Таблице 5.3.

Для оценки загрязненности поверхности стекла были взяты от разбитой лампы три куска, очищенных от люминофора, площадью примерно 3 см³. Первый кусок стекла был помещен в пробирку, залит 1 мл поглотительного раствора и 0,8 мл реактивного раствора. Раствор приобрел окраску розового цвета, что подтвердило наличие ртути на поверхности стекла. Количество ртути, найденное по стандартной шкале – 0,2 мкг в пробе.

Второй кусок стекла также был помещен в пробирку, залит 1 мл поглотительного раствора, с температурой 80°С при выдержке в течении 8 мин. В результате данного опыта было обнаружено 0,5 мкг ртути в пробе.

Третий кусок стекла был оставлен в пробирке с раствором на 24 часа. Резкого увеличения количества ртути за данный промежуток времени по сравнению с предыдущими пробами выявлено не было. Количество ртути: 0,5 мкг в пробе.

Анализировалось стекло на содержание ртути в его внутренней структуре. Кусок стекла площадью 6 см² первоначально был очищен от люминофора и проверен на содержание ртути на поверхности. Ртуть выявлена не была. После чего стекло было измельчено в ступе до формы песка с измеренной массой и перенесено в пробирку. Было произведено взвешивание навесок измельченного

стекла от ламп: $m(1)= 570$ мг, $m(2)= 1020$ мг, $m(3)= 750$ мг (Рисунок 5.20).



Рисунок 5.20 – Общий вид растертого стекла пробы

Далее добавили поглотительный раствор, подвергли нагреванию в воде с температурой 80°C в течении 8 мин, помещали пробирку в центрифугу. После отделенный от измельченного стекла поглотительный раствор был добавлен реактивный раствор. В результате была обнаружена ртуть в различных концентрациях. Проникновение ртути в структуру стекла в лампах различно:

- 1) ЛД-80: $0,4-0,533$ мкг/г стекла;
- 2) BDE-90C: $0,294-0,392$ мкг/г стекла;
- 3) Philips: $0,526-0,702$ мкг/г стекла.
- 4) ЛД-18: $0,4$ мкг/г стекла;

Так как люминесцентная лампа марки Philips PL-S 2P использовалась дольше, чем лампы марки E27 и ЛД, то можно сделать следующий вывод: чем дольше лампа находится в рабочем состоянии, тем больше ртути проникает во внутреннюю структуру лампы.

Результаты измерений представлены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Измерения количества ртути в образцах стекла люминесцентных ламп

Тип лампы	ЛД-18	ЛД-80	BDE-90C	Philips PL-S 2P
Образец стекла площадью 3см^2 при 20°C	$0,2\pm 0,1$ мкг	$0,3\pm 0,1$ мкг	$0,25\pm 0,1$ мкг	$0,2\pm 0,1$ мкг

Продолжение таблицы 5.6

Тип лампы	ЛД-18	ЛД-80	BDE-90C	Philips PL-S 2P
Образец стекла площадью 3 см ² , обработанный поглотительным раствором при 80°С	0,5±0,1 мкг	0,6±0,1 мкг	0,6±0,1 мкг	0,5±0,1 мкг
Образец стекла площадью 3 см ² , выдержанный в поглотительном растворе 24 часа, при 20°С	0,5±0,1 мкг	0,6±0,1 мкг	0,6±0,1 мкг	0,5±0,1 мкг
Отмытое от ртути на поверхности стекло, площадью 6 см ² измельченное до порошкообразного состояния при 80°С	0,4±0,1 мкг/г	0,4– 0,5±0,1 мкг/г	0,29–0,39 ±0,1 мкг/г	0,53–0,7 ±0,1 мкг/г

Из данного эксперимента можно сделать следующие выводы:

1. На поверхности стекла ртуть присутствует в адсорбированном виде в количествах 0,2–0,6 мкг на 3 см²;
2. При обработке поверхности стекла лампы горячим поглотительным раствором (80°С) степень адсорбированной ртути извлечения увеличивается в 2–2,5 раза.
3. При выдержке стекла в поглотительном растворе в течение 24 часов степень адсорбированной ртути извлечения увеличивается также в 2–2,5 раза;
4. Во внутренней структуре стекла ртуть присутствует в небольших количествах до 0,4 мкг/г

Были произведены опыты для сравнения содержания ртути в люминофоре двух типов люминесцентных ламп (Рисунок 5.21): энергосберегающей лампе марки BDE-90C и лампы ЛД-80. Люминофор с каждой лампы для анализа был взвешен.



Рисунок 5.21 – Люминофор лампы BDE-90C (слева) и ЛД-80 (справа)

Масса кюветы, в которой взвешивали люминофор: 5,1006 г. Масса кюветы с люминофором: $m(\text{BDE-90C})=5,1256$ г, $m(\text{ЛД-80})=5,1253$ г. Масса люминофора: $m(\text{BDE-90C})=25$ мг, $m(\text{ЛД-80})=24,7$ мг.

Далее люминофор от ламп BDE-90C и ЛД-80 был размещен по двум пробиркам. В общей сложности анализ был проведен при пяти последовательных определениях количеств ртути в люминофоре. Для этого пять раз в пробирку с люминофором добавлялись вначале 1 мл поглотительного раствора (Рисунок 5.22), затем производилось центрифугирование люминофора (Рисунок 5.23), переливание раствора в другую пробирку и добавление 0,8мл реактивного раствора.



Рисунок 5.22 – Пробирки с люминофором от ламп BDE-90C и ЛД-80 и поглотительным раствором



Рисунок 5.23 – Центрифугирование при скорости 5000 об/мин в течение 1–1,5 минуты

Первое определение.

Раствор в двух пробирках после проведения реакции практически сразу окрасился в яркий оранжевый цвет, что говорит о достаточно большом содержании ртути в люминофоре. Но окрашивание раствора для лампы ЛД-80 было несколько ярче, чем для лампы BDE-90C (Рисунок 5.24).



Рисунок 24 – Сравнение окрашивания осадков ламп BDE-90C (слева) и ЛД-80 (справа)

Второе определение.

При втором анализе также была определена ртуть в обеих лампах. Окрашивание раствора с осадком в пробирке для лампы ЛД-80 несколько бледнее, чем в первый раз, но ярче, чем окрашивание в пробирке для лампы BDE-90C (цвет окраса примерно такой же как первый раз) (Рисунок 5.25).



Рисунок 5.25 – Сравнение окрашивания осадков ламп BDE-90C (справа) и ЛД-80 (слева)

Третье определение.

В люминофоре обеих ламп выявляется содержание ртути. Окрашивание раствора с осадками в обеих пробирках примерно одинаково (Рисунок 5.26), для лампы ВДЕ-90С – окрашивание как в 1 и 2 определении.



Рисунок 5.26 – Сравнение окрашивания осадков ламп ВДЕ-90С (справа) и ЛД-80 (слева)

Четвертое определение. В пробах продолжает определяться ртуть. Но окрашивание раствора с осадком от лампы ВДЕ-90С ярче, чем от лампы ЛД-80 и примерно такое же, как в первые три раза (Рисунок 5.27).



Рисунок 5.27 – Сравнение окрашивания осадков ламп ВДЕ-90С (справа) и ЛД-80 (слева)

Пятое определение.

В обеих пробах определена ртуть, но окрашивание раствора с осадком от лампы ЛД-80 почти что белое, что свидетельствует о практически полном извлечении ртути (Рисунок 5.28). Что же касается лампы BDE-90С - окрашивание раствора с осадком все такое же яркое, как в первых четырех определениях (Рисунок 5.29).



Рисунок 5.28 – Окрашивание четырех проб люминофора лампы BDE-90С



Рисунок 5.29 – Сравнение окрашивания осадков ламп BDE-90С (слева) и ЛД-80 (справа)

С люминофором лампы BDE-90С было произведено 2 определения с целью выяснения наличия воспроизводимости результатов. Для этого был взят соскоб люминофора в другом месте лампы:

Первое определение.

Раствор с осадком после анализа получил оранжевый окрас, но не очень яркий, менее яркий, чем при опытах над первой порцией люминофора той же лампы.

Второе определение.

При втором опыте раствор получил совсем бледно-оранжевый оттенок, что свидетельствует об уменьшении содержания ртути в люминофоре (Рисунок 5.30).

Сравнивая результаты опытов над двумя пробами люминофора лампы BDE-90C можно сделать вывод о том, что в первой пробе содержалась небольшая капля ртути, которая и давала постоянное развитие окрашивания в пяти последовательно проведенных определениях, свидетельствующие о большом содержании ртути в люминофоре. Полученные данные свидетельствуют о неравномерном распределении ртути по люминофору на внутренней поверхности лампы.



Рисунок 5.30 – Окрашивание осадка лампы BDE-90C после первого (слева) и второго (справа)

Выводы по результатам исследования ламп BDE-90C и ЛД-80:

- 1) по результатам анализа в лампе BDE-90C содержится больше ртути, чем в лампе ЛД-80;
- 2) люминофор из лампы BDE-90C отдает равномерно ртуть (Рисунки 5.31, 5.32) из-за возможного попадания в пробу ртути в капельной форме. Одной из причин этого явления, по нашему мнению, было то обстоятельство, что лампа ЛД-80

выработала свой ресурс полностью, в то время как лампа BDE-90C вышла из строя на самом начале периода эксплуатации;



Рисунок 5.31 – Результаты 4-х определений ртути в люминофоре лампы BDE-90C



Рисунок 5.32. – Результаты 1 (слева) и 5 (справа) определения ртути в люминофоре лампы BDE-90C

3) из лампы ЛД-80 ртуть извлекалась постепенно – от большего определяемого количества к меньшему (Рисунок 5.33).



Рисунок 5.33 – Сравнение трех растворов по выявлению ртути из люминофора лампы ЛД-80 после 1(слева), 2 (по центру), и 4 (справа) определений

Для сравнения с предшествующими результатами были произведены исследования содержания ртути в люминофоре U-образной люминесцентной лампы марки Philips PL-S 2P. Особенностью лампы Philips PL-S 2P выработавшей свой ресурс являлось почернение люминофора в начале (Рисунок 5.34), в конце лампы, а также на поворотном участке. Такие почернения наблюдаются так же и у всех остальных люминесцентных ламп. Чем больше срок использования, тем больше потемнения люминофора.



Рисунок 5.34 – Люминофор после потемнения

Были взяты 2 пробы люминофора лампы Philips PL-S 2P: потемневший люминофор (1) и белый неповрежденный люминофор (2). Для взвешивания использовались пластиковые подложки массой: $m(1)=0,78$ г, $m(2)=0,73$ г. Вес

люминофора: $m(1)=0,0167$ г= $16,7$ мг, $m(2)= 0,0167$ г= $16,7$ мг.

Первое определение.

После проведения реакции с реактивным раствором раствор в пробирке (2), в которой находился светлый люминофор начал окрашиваться в красно-оранжевый цвет практически сразу. Тогда как раствор (1) менял свое окрашивание примерно в два раза медленнее, чем раствор (2). Но нужно отметить, что окрашивание менялся не на стандартный красно-оранжевый, а на скорее малиновый оттенок. В результате первого опыта оба раствора получили яркие окраски, но разных оттенков, с различной кинетикой ее развития (Рисунок 5.35).



Рисунок 5.35 – Сравнение осадков темного (слева) и светлого (справа) люминофоров для лампы Philips PL-S 2P

Второе определение.

Раствор с осадком от светлого люминофора (2) практически не поменял характер цвета, и был лишь слегка окрашен, что свидетельствует об уменьшении содержания ртути в неповрежденном люминофоре. Что касается раствора (1), то он также стал проявлять повторно малиновую окраску и в результате цвет раствора стал таким же ярким, что и первый раз (Рисунок 5.36).



Рисунок 5.36 – Сравнение осадков темного (слева) и светлого (справа) люминофоров для лампы Philips PL-S 2P при повторной анализе

Третье определение.

В третьем опыте содержание ртути в светлом люминофоре в растворе с осадком (2) не было выявлено. Раствор (1) несколько изменил цвет в оранжевую сторону (Рисунок 5.37).



Рисунок 5.37 – Сравнение осадков темного (слева) и светлого (справа) люминофоров для лампы Philips PL-S 2P при третьем определении

Была проведена оценка загрязненности люминофора. В пробирку был помещен люминофор с площади 5 см² стекла. Люминофор был залит 1 мл поглотительного раствора, перемешивался в поглотительном растворе стеклянной палочкой в течение 1 минуты, после чего пробирка была помещена в центрифугу для осаждения люминофора. После разделения центрифугированием

при 5000 об/мин в течение 2–3 минут в раствор добавили 0,8 мл реактивного раствора. Ртуть сразу же проявила себя, придав раствору розовую окраску. Найденная концентрация ртути – 0,5 мкг в пробе.

Были произведены опыты по влиянию температуры и времени нахождения люминофора в растворе на выявление ртути. Были взяты три пробы люминофора массой 10 мг, 16 мг, 26 мг. В первой и второй пробе анализ проводился по три раза. Раствор, содержащий люминофор 16 мг подвергся выдержки в 20 минут при температуре 20°C. Люминофор массой 26 мг был залит раствором на 24 часа при температуре 20°C. Раствор с люминофором массой 10 мг нагревался в течение 8 минут в воде температурой 80°C. Результаты по обнаружению ртути представлены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Результаты определения загрязненности ртутью люминофора массами 10 и 16 мг

Масса люминофора, мг	1 анализ		2 анализ		3 анализ		Общая масса ртути	
16	5 мкг	0,3 мкг/мг	1 мкг	0,06 мкг/мг	-	-	6 мкг	0,36 мкг/мг
10	4 мкг	0,4 мкг/мг	1 мкг	0,1 мкг/мг	0,2-0,3 мкг	0,02-0,03 мкг/мг	5,2-5,3 мкг	0,52-0,53 мкг/мг
26	6 мкг	0,23 мкг/мг	2 мкг	9,1 мкг/мг	2 мкг	0,1 мкг/мг		

При нахождении люминофора (26 мг) в растворе сутки, ртуть полностью извлечена после проведения трехкратной обработки пробы не была. Таким образом, увеличение времени контакта люминофора с поглотительным раствором к полному извлечению ртути при однократном контакте не приводит.

Было произведено нагревание пробирки с предварительно очищенным от

ртути люминофором горелкой до температуры 600-700°C. Целью эксперимента было установление десорбции ртути из структуры люминофора под действием высоких температур. После нагревания люминофор изменил свой первоначально серый оттенок до белого. Ртуть в массе прокаленного люминофора выявлена не была. Следовательно, после химического связывания ртути раствором йода в йодистом калии из люминофора удаляется практически вся ртуть при малых по массе навесках люминофора. С увеличением массы навесок — это наблюдение может не выполняться.



Рисунок 5.38 – Нагрев люминофора до температуры 600–700°C

На содержание ртути также анализировали вольфрамовую нить. В результате анализа обнаруживали ртуть в концентрации (0,1–0,2) мкг. Результат представлен на Рисунке 5.39.



Рисунок 5.39 – Обнаружение ртути в пробирке с вольфрамовой пружиной

По результатам экспериментов определения ртути в бое люминесцентных ламп можно сделать следующие предварительные выводы:

- 1) Ртуть проникает во все части люминесцентных ламп (стекло, люминофор, вольфрамовая пружина);
- 2) ртуть содержится на внешней и внутренней поверхности стекла, также была обнаружена в его внутренней структуре;
- 3) для выявления концентраций ртути в люминофоре необходимо проводить обработки и анализы не менее 3 раз;
- 4) для увеличения степени обнаружения ртути и сокращения числа обработок анализ необходимо проводить при нагревом до 80°C поглотительном растворе.
- 5) в потемневшем люминофоре помимо ртути содержатся иные примеси, мешающие определению, о чем свидетельствует изменение окраски раствора после добавления реактивного раствора не на характерный оранжевый, а на малиновый оттенок.

5.3 Разработка методических основ по применению разработанных демеркуризаторов

1. Требования к персоналу:

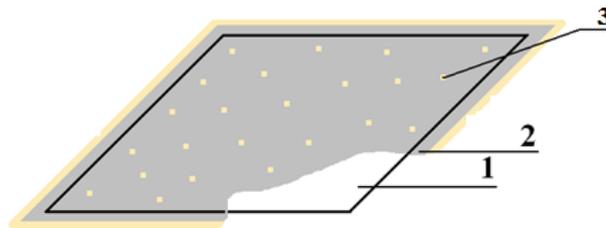
- 1.1. Демеркуризационные мероприятия необходимо проводить службами предприятий, организаций и учреждений, использующих ртуть.
- 1.2. Лица, выделенные для проведения демеркуризационных работ, должны пройти специальное обучение, предварительный медицинский осмотр и быть обеспечены СИЗОД, спецодеждой, средствами индивидуальной защиты ног и рук согласно п. 15.3 Санитарных правил при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением от 04.04.88 № 4607–88. При использовании химических демеркуризаторов (растворы хлора и оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода) работающие дополнительно обеспечиваются резиновыми сапогами, перчатками, фартуком, очками-консервами.

- 1.3. При проведении строительных, по своему характеру, видов работ по заключительной демеркуризации рабочие должны быть обеспечены респираторами, а также спецодеждой, средствами защиты ног и рук типа ПМ.
 - 1.4. После окончания смены рабочие должны принять душ, прополоскать рот 0,025% раствором перманганата калия, почистить зубы.
 - 1.5. Спецодежда лиц, занятых демеркуризацией, один раз в 7 дней подлежит обеспыливанию, демеркуризации и стирке согласно "Инструкции по очистке спецодежды, загрязненной металлической ртутью или ее соединениями".
2. Перечень демеркуризаторов:
 - 2.1. Демеркуризаторы - химические вещества, применение которых снижает скорость испарения (десорбции) ртути (ее соединений) из источников вторичного загрязнения и облегчает механическое удаление ртути, пыли ее соединений и загрязненных ртутью и ее соединениями технологических растворов (взвесей) с поверхностей полов, фундаментов, оборудования, рабочей и лабораторной мебели. Физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии ртути (соединений) с демеркуризаторами, заключаются в эмульгировании ртути, окислении ртути, превращении ртути (соединений) в малолетучие вещества.
 - 2.2. К демеркуризаторам относятся: растворы хлора и оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода (от 5 мг/мл до 170 мг/мл).
 - 2.3. Для приготовления рабочих растворов демеркуризаторов можно использовать индивидуальные, выпускаемые промышленностью, вещества или технические продукты с известным содержанием действующего начала.
 - 2.4. На предприятиях по производству и применению ртути (ее соединений) должен быть создан необходимый запас средств химической демеркуризации.
 3. Демеркуризация:

- 3.1. Химическая демеркуризация предполагает применение специальных химических растворов – демеркуризаторов, которые переводят ртуть в малолетучие и безопасные соединения, которые после завершения демеркуризации удаляются механическим способом. При использовании предлагаемых на данный момент демеркуризаторов невозможно растворить капельную форму ртути. На поверхности капле образуется пленка, которая не позволяет происходить испарению ртути. Данные пленки при воздействии температурой или механическом повреждении разрушаются.
- 3.2. Основное преимущество предлагаемых демеркуризаторов заключается в полном переводе капельной ртути в малолетучие соединения за время демеркуризации менее 10 минут при температурах воздуха от +30 С до минус 25°С. Данными преимуществами не обладает ни один из известных демеркуризаторов, что делает их незаменимыми при оперативной ликвидации проливов ртути и максимально быстром вводе аварийного объекта в строй.
- 3.3. Перед применением предлагаемых растворов демеркуризаторов необходимо провести механический сбор видимых капель ртути, но они также эффективны и при наличии больших капельных загрязнений.
- 3.4. Растворы тетраоксида углерода с оксидами хлора обильно наносятся на поверхности при помощи средств распыления (например, штатных распылителей).
- 3.5. При отсутствии распылителей обработка загрязненных ртутью поверхностей производится при помощи вспомогательных средств – пластиковых кистей, щеток.
- 3.6. Эффективность демеркуризации повышается при тщательном растирании растворов демеркуризаторов по поверхности. Время демеркуризации растворами на основе тетраоксида углерода в зависимости от степени загрязнения поверхностей ртутью составляет несколько минут.
- 3.7. Через указанное время демеркуризатор с продуктами взаимодействия с ртутью тщательно удаляют с поверхностей сначала мыльной водой

комнатной температуры, затем чистой водой, после чего поверхности насухо вытирают ветошью и контролируют качество удаления ртути при помощи смывов с обработанных поверхностей.

- 3.8. После проведения механической демеркуризации возможно применение данных демеркуризаторов общепринятым способом – путем их прямого нанесения на обрабатываемую поверхность.
- 3.9. Для наиболее безопасного и качественного удаления ртути с поверхностей площадью (1–2) м² предлагается следующая методика. На участок с пролитой ртутью накладывается кусок оргстекла, который герметично заключает загрязненную поверхность (Рисунок 5.40). После этого демеркуризатор через равномерные расстояния (10–12) см вводится под пластину с помощью шприца или другого подручного приспособления. По окончании введения демеркуризатора сделанные в пластине отверстия заделываются скотчем. Для уменьшения времени демеркуризации демеркуризатор, находящийся под оргстеклом, щеткой или шваброй распределяется равномерно по поверхности.



- 1 – загрязненная ртутью поверхность;
 2 – оргстекло;
 3 – места ввода демеркуризатора, заклеенные скотчем.

Рисунок 5.40 – Вариант демеркуризации поверхности с применением демеркуризаторов на основе оксидов хлора.

- 3.10. Спустя (20–30) мин. под оргстекло может быть введена вода, которая в течение нескольких минут взаимодействует с оксидами хлора с

образованием слабых кислородсодержащих кислот хлора и понижает поступление оксида хлора в воздушную среду.

3.11. Для перевода продуктов демеркуризации в менее растворимые соединения вместо воды можно использовать сульфидные растворы щелочных металлов.

После нейтрализации демеркуризатора оргстекло снимается, продукты демеркуризации удаляются сухой чистой ветошью, после чего поверхность обрабатывается сначала мыльной водой комнатной температуры, затем чистой водой и вытирается насухо ветошью. Качество удаления ртути определяется при помощи смывов с обработанных поверхностей.

Выводы по главе 5

1. В результате проведения экспериментальной работы разработан способ отбора проб ртути, находящейся на поверхности.
2. Чувствительность указанного способа составляет 0,2 мкг ртути в пробе.
3. Для выполнения всех операций по отбору пробы предусмотрены:
 - сбор ртути с поверхности 100 см² посредством ватного тампона, смоченного в поглотительном растворе;
 - сбор оставшейся части поглотительного раствора сухим тампоном;
 - объединение обоих тампонов и анализ содержания в них ртути до отрицательной реакции;
 - в случае загрязнения поверхности отделение взвеси от поглотительного раствора осуществляется центрифугированием со скоростью 5000 об /мин в течение 5 минут.
4. Установлено, что для уменьшения числа обработок тампонов при высокой загрязненности ртути возможны 2 способа: повышение температуры поглотительного раствора до 35°C; растворение тампонов в больших объемах поглотительного раствора (10–100 мл).

5. При исследовании мешающего влияния остатков демеркуризаторов на химизм реакции Полежаева установлено, что все демеркуризаторы мешают определению содержания ртути в отобранных образцах.

6. При исследовании качества применяемых реактивов на ход реакции Полежаева было определено какие из них и в каких пропорциях больше подходят;

7. Были определены величины поверхностного загрязнения ртутью различных поверхностей, составляющие от 0,026 мкг/см² до 0,044 мкг/см², а также элементов стекла люминесцентных ламп.

8. Показано, что ртуть неодинаково распределена во всех частях люминесцентной лампы (от минимальных количеств до микрокапель), а также откладывается во внутреннем пространстве стекла.

9. Разработанный способ искусственного нанесения ртути в воспроизводимых количествах с помощью раствора металлической ртути в хлористом метиле может найти широкое применение для искусственного загрязнения ртутью поверхностей в исследованиях.

10. Разработанный способ позволяет определить ртуть в люминофоре и включает в себя проведение следующих операций:

- заливку люминофора поглотительным раствором на время 5–10 минут (увеличение времени заливки к увеличению извлечения ртути не приводит);
- перетирания массы люминофора в пробирке с поглотительным раствором стеклянной палочкой в течение 3–5 минут;
- центрифугирование пробы при скорости 5000 об/мин в течение 3 минут до образования плотного осадка;
- сливание поглотительного раствора с последующим его взаимодействием с реактивным раствором.

11. Данная методика была впервые использована для удаления ртути из люминофора люминесцентных ламп и позволила извлечь все 100% ртути, а также может применяться для проведения анализа количества ртути в люминофоре, на поверхности и во внутренней структуре стекла люминесцентных ламп.

Положительными особенностями метода является ее простота выполнения, достаточно высокая точность, незначительные денежные затраты.

12. Возможно использование поглотительного раствора в качестве извлекающего ртуть раствора из всех типов люминесцентных ламп с целью химического отделения ртути от вещества люминофора, и последующего выделения ртути из раствора в твердый осадок малого объема при воздействии на него реактивным раствором. Для повышения эффективности удаления ртути возможно увеличение концентрации ингредиентов поглотительного раствора на порядок.

13. Разработаны инструкции использования демеркуризирующих рецептов на основе хлора в тетрахлориде углерода для личного состава МЧС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

14. Имеемые в промышленности индикаторные трубки не обеспечивают требуемой точности контроля содержания паров ртути в воздухе, особенно при пониженных температурах;

15. Отсутствуют демеркуризаторы, обладающие 100%-ным коэффициентом очистки, что приводит к необходимости проводить повторный цикл демеркуризации. Имеющиеся демеркуризаторы обладают большим временем демеркуризации (1,5–2 суток);

16. В настоящее время нет методических указаний по применению демеркуризаторов при низких температурах, отсутствуют методические указания по контролю полноты демеркуризации.

17. В результате проведения экспериментальной работы разработан способ отбора проб ртути, находящейся на поверхности.

18. Чувствительность указанного способа составляет 0,2 мкг ртути в пробе.

19. Для выполнения всех операций по отбору пробы предусмотрены:

- сбор ртути с поверхности 100 см² посредством ватного тампона, смоченного в поглотительном растворе.
- сбор оставшейся части поглотительного раствора сухим тампоном.
- объединение обоих тампонов и анализ содержания в них ртути до отрицательной реакции.

20. В случае загрязнения поверхности отделение взвеси от поглотительного раствора осуществляется центрифугированием со скоростью 5000 об /мин в течение 5 минут.

21. Установлено, что для уменьшения числа обработок тампонов при высокой загрязненности ртути возможны 2 способа: повышение температуры поглотительного раствора до 35°C; растворение тампонов в больших объемах поглотительного раствора (10–100 мл).

22. При исследовании мешающего влияния остатков демеркуризаторов на химизм реакции Полежаева установлено, что все демеркуризаторы мешают определению содержания ртути в отобранных образцах.

23. При исследовании качества применяемых реактивов на ход реакции Полежаева было определено какие из них и в каких пропорциях больше подходят.

24. Были определены величины поверхностного загрязнения ртутью различных поверхностей, составляющие от 0,026 мкг/см² до 0,044 мкг/см², а также элементов стекла люминесцентных ламп.

25. Показано, что ртуть неодинаково распределена во всех частях люминесцентной лампы (от минимальных количеств до микрокапель), а также откладывается во внутреннем пространстве стекла.

26. Разработанный способ искусственного нанесения ртути в воспроизводимых количествах с помощью раствора металлической ртути в хлористом метиле может найти широкое применение для искусственного загрязнения ртутью поверхностей в исследованиях.

27. Впервые были исследованы и изучены демеркурирующие свойства растворов на основе хлора, оксида хлора (I), оксида хлора (IV), оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода и хлорной воды в условиях низких температур:

- проведенные эксперименты продемонстрировали высокую демеркурирующую способность оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода, отсутствие демеркурирующих свойств у оксида хлора (VII) в тетрахлориде углерода и способности у хлорной воды очищать пары ртути только в низких концентрациях;
- растворы оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде по скорости окисления ртути превосходят все известные демеркуризаторы: капля ртути диаметром (5–10) мм растворяется за время от 5 до 10 минут в зависимости от его концентрации;
- применение демеркурирующих рецептов на основании растворов оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде различных концентраций позволяет в зависимости от условий проведения демеркуризации и свойств

демеркуризируемых поверхностей добиться максимального удаления ртути. Помимо демеркуризационного эффекта при использовании растворов оксида хлора (I) в четыреххлористом углероде производится полная дезинфекция помещений в результате образования гипохлорит-иона ClO- , являющегося активно действующим веществом подавляющего большинства современных дезинфицирующих средств;

- применение оксида хлора в тетрахлориде углерода позволяет уничтожать ртуть при низких отрицательных температурах (до минус 25°C), что не в состоянии сделать ни один из известных демеркуризаторов;
- особую ценность оксид хлора в тетрахлориде углерода имеет для уничтожения капель ртути в труднодоступных местах (бетонных перекрытиях, внутрибетонных пространствах, трещинах);
- недостатком способа является повреждение поверхностей, которое при кратковременном контакте (1–5) минут для металлов, пластиков, резин минимально, однако с течением времени возможно огрубление структуры пластиков и резины и появление следов коррозии на некоторых металлах и сплавах. Повреждения можно свести к минимуму подбором соответствующих величин концентраций окиси хлора;
- растворы жидкого хлора Cl_2 в четыреххлористом углероде обладают высокой реакционной способностью по отношению к ртути, которая значительно превосходит способность демеркуризаторов, приведенных в [1], перевода ртути в малолетучую и безопасную форму, и незначительно уступает во времени протекания реакции аналогично приготовленного раствора оксида хлора (I). При заданных значениях концентраций процесс демеркуризации поверхностей остается эффективным в широком интервале величин поверхностных загрязнений и масс капельной ртути;
- растворы жидкого хлора Cl_2 в четыреххлористом углероде обладают меньшим временем демеркуризации, чем у всех основных демеркуризаторов и сопоставимое с раствором окиси хлора (I) (около 5 минут при использовании растворов от 50 мг/мл до 170 мг/мл при температуре в диапазоне от 0 до

минус 30оС и около 10 минут при использовании растворов от 5 мг/мл до 50 мг/мл;

- научная новизна разработанных способов демеркуризации на основе раствора хлора в тетрахлориде углерода подтверждена патентом РФ №2481161 / № 2011151515/05; Заявл. 07.12.2011; Оpubл. 10.05.2013 «Способ демеркуризации поверхностей, загрязненных металлической ртутью».

28. Выводы по методике получения окиси хлора:

- на свойства продукта не оказывает выраженного влияния размер зерен окиси ртути, засыпаемых в склянку Дрекслея;
- при проведении синтеза при температурах до минус 18оС демеркурирующие свойства продукта были меньшими, чем при синтезе при температурах в интервале 8–15оС;
- выявлено влияние на свойства продукта наличие в растворе тетрахлориде углерода хлористого водорода, который с ртутью не взаимодействует и, возможно, мешает взаимодействию окиси хлора. Суммарное количество хлористого водорода в тетрахлориде углерода по массе сопоставимо с массой окиси хлора;
- прокаливание окиси ртути до температуры 180°С перед синтезом не приводило к улучшению демеркурирующих свойств продукта;
- существенной разницы в свойствах продукта при его получении через йодистую и азотнокислую ртуть не выявлено. Более целесообразным является способ получения окиси ртути через азотнокислую ртуть;
- выход хлористого водорода одинаков как при добавлении первых так и при добавлении последующих порций соляной кислоты и связан с качеством исходной соляной кислоты, получаемой в розничной торговой сети. При этом масса хлористого водорода, попадающего в склянку Дрекслея почти равна массе образующегося окисла хлора. Так, при первой порции соляной кислоты, добавленной в колбу объемом 30 мл произошло увеличение массы продукта в склянке Дрекслея в два раза превышающее расчетное значение.

29. На основе диаграммы E-pH и величин стандартных электродных потенциалов проведен термодинамический анализ реакций для наиболее распространенных демеркуризирующих составов (хлорное железо, перманганат калия, соединения хлора и элементарная сера).

30. Разработано аппаратурно-методическое обеспечение процессов демеркуризации с использованием демеркуризаторов на основе хлора в тетрахлориде углерода в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением и при проливах ртути.

Литература

1. Касымов Р.С. Ртуть. Система безопасности [Текст] / Р.С. Касымов // Ртуть. Комплексная система безопасности. Сборник материалов научно-технической конференции. – 1996. – С.14–18.
2. Карлин А.И. Ртуть и здоровье подростка [Текст] / А.И. Карлин, А.М. Куликов, В.П. Медведев и др. // Ртуть. Комплексная система безопасности. Сборник материалов научно-технической конференции. – 1996. – С. 23–26.
3. Sanders J.M. Mercury increases DNA damage from radiation // Environ. Sci. Technol. – 1995. – v.29 (№1). – 18a p.
4. Голикова М.Н. Влияние катионов тяжелых металлов на активность аденилатциклазы и на рост культуры инфузорий [Текст] / М.Н. Голикова, К.В. Дергач, А.О. Шпаков и др. // Ж. эвол. биохимии и физиологии. – 1995. – т.3(№1). – С. 44–51.
5. Трахтенберг И.М. Ртуть и ее соединения в окружающей среде. Гигиенические и экологические аспекты [Текст] / И.М. Трахтенберг, М.Н. Коршун – Киев.: Высшая школа, 1990. – 231 с.
6. Оникиенко Ф.А. Проблема нормы в токсикологии [Текст] / Ф.А. Оникиенко, Р.Е. Сова, И.М. Трахтенберг и др. – М.: Медицина, 1991. – 203 с.
7. Иванова Л.А. Гигиена и санитария [Текст] / Л.А. Иванова, И.М. Трахтенберг. – М.: Академия, 1984. – 25 с.
8. Авцын А.П. Микроэлементозы человека [Текст] / А.П. Авцын А.А. Жаворонков, М.А. Риш и др. – М.: Медицина, 1991. – 495 с.
9. Трахтенберг И.М. Хроническое воздействие ртути на организм. Киев.: “Здоровье”, 1969. – 391 с.
10. Lopes-Artiques M. Mercury and methylmercury in population risk groups on the Atlantic coast of southern Spain. / M. Lopes-Artiques, A. Grilo, D. Martinez et al.// Arch. Environ. Contam. and Toxicol. – 1994. – v.2. – P. 415–419.
11. Ming G. Studies on the levels of Hg and Me Hg in the bodies of special groups of the population living on the river Songhua. / G. Ming, G. Cinan // Fourth

- international conference. "Mercury as a Global Pollutant". – 1996. – Book of abstracts. – 15 p.
12. Paasivirta J. Chemical ecotoxicology / J. Paasivirta. – USA.: Lewis publishers, 1991. – 210 p.
 13. Barregard L. No indication of in vivo methylation of inorganic mercury in chloralkali workers / L. Barregard, M. Horvat and A. Shutz // *Environ. Res.* – 1994. – v.67 (№2). – P. 160–167.
 14. Barregard L. In vivo XRF analysis of mercury: the relation between concentration in the kidney and urine / L. Barregard, J. Borjesson, G. Sallsten et al. // *Phys. Med. and Biol.* – 1995. – v.40 (N3). – P. 413–426.
 15. Barregard L. Endocrine function in mercury exposed chloralkali workers / L. Barregard, G. Lindestenu, A. Shutz // *Occup. and Environ. Med.* – 1994. – v.51 (N8). – P. 536–540.
 16. Barregard L. Mercury and proteins in cerebrospinal fluids in subjects exposed to mercury vapor / L. Barregard, G. Sallsten, C. Wikkelso // *Environ. Res.* 1994. – v.65 (N2). – P. 195–206.
 17. Барер Г.М., Моторкина А.В. и Чурилова Н.А. Влияние пломб из амальгамы на организм человека / Г.М. Барер, А.В. Моторкина, Н.А. Чурилова // *Сб. матер. I Всерос. конф. "Ртутная опасность – проблема 20 века"*. – 1994. – С. 77–78.
 18. Habach S. Amalgam tooth fillings and man's mercury burden / S. Habach // *Hum. and Exp. Toxicol.* – 1994. – v.13 (N7). – P. 496–501.
 19. Barregard L. People with high mercury uptake from their own dental amalgam fillings / L. Barregard, G. Sallsten and B. Jarvholm // *Occup. and Environ. Med.* – 1995. – v.52 (N2). – P. 124–128.
 20. Nylander M. An estimation of the uptake of mercury from amalgam fillings based on urinary excretion of mercury in swedish subjects / M. Nylander, J.A. Weiner // *Sci. Total Env.* – 1995. – v.168 (N3). – P. 255–265.
 21. Nylander M. An estimation of the uptake of mercury from amalgam fillings based

- on urinary excretion of mercury in swedish subjects / M. Nylander, J.A. Weiner // *Sci. Total Env.* – 1995. – v.168 (N3). – P. 255–265.
22. Abe T. Urinary mercury monitoring of university staff and students occasionally exposed to mercury vapor / T. Abe, T. Hongo, R. Ohtsuka et al.// *Ind. Health.* – 1994. – N1. – P. 17–27.
23. Артамонова В.Г. и Шаталов Н.Н. Профессиональные болезни [Текст] / В.Г. Артамонова, Н.Н. Шаталов. – М.: Медицина, 1988. – 413 с.
24. Жебентяев А.И. Усовершенствованная методика количественного определения ртути в смывах и материалах [Текст] / А.И. Жебентяев, Л.Н. Суздальцева // *Гигиена и санитария.* – 1992. – N 2. – 78 с.
25. Козачук Н.С. Определение ртути в почвах [Текст] / Н.С. Козачук, М.И. Овруцкий, С.В. Фрегер // *Гигиена и санитария.* – 1981. – N3. – С. 55–57.
26. Aikoh H. Determination of mercury levels in human urine and blood by ultraviolet-visible spectrometry / H. Aikoh, T. Shibahara // *Analyst.* 1993. – v.118. – P. 1329–1332.
27. Кондратьев В.В. Автоматизированная система контроля тяжелых металлов в объектах окружающей среды [Текст] / В.В. Кондратьев, Р.В. Мустафин // Тезисы докладов 15-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 1993. – т.2. – С. 120–121.
28. Дьяченко Ю.И. Инверсионное вольт-амперометрическое определение ионов ртути в водных средах [Текст] / Ю.И. Дьяченко, В.В. Кондратьев // *Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. матер. науч.-техн. конф.* – 1996. – С. 48–50.
29. Березовин Д.Н. Определение низких количеств ртути и мышьяка методом атомно-эмиссионной спектроскопии [Текст] / А.П. Зажогин, Д.Н. Березовин, Ф.И. Карцев // Тезисы докладов 15-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 1993. – т.1. – С.402–403.
30. Fernandez S. Speciation of mercury by continuous-flow liquid-liquid extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry detection / G.

- Menendez, S. Fernandez, U. Sanchez // *Mikrochim. Acta.* – 1996. – v.122 (N3–4). – P. 157–166.
31. Hajime M. Simultaneous multielemental analysis of daily food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Hajime, A. Touru, T. Yukio et al. // *Sci. Total Environ.* 1994. – v.144 (N1–3). – P. 231–239.
32. Jun Y. Trace elements determined along single strands of hair by inductively coupled plasma mass spectrometry / Y. Jun, S. Yasuyuki, M. Masatoshi // *Clin. Chem.* 1993. – v.39 (N8). – P. 1650–1655.
33. Brown R. Hydride generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for the ultra low level determination of mercury in biota / R. Brown, D. Gray and D. Tye // *Water, Air and Soil Pollut.* 1995. – v.80 (N1–4). – P. 1237–1245.
34. Dams R. Determination of trace and ultratrace elements in human serum via high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / L. Moens, H. Vanhoe, R. Dams // *ICP Inf. Newslett.* 1995. – v.21 (N6). – P. 365–367.
35. Houk R.S. Speciation of mercury and lead compounds by microbore column liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry with injection nebulization / R.S. Houk, C.K. Shum, H. Pung // *Anal. Chem.* 1992. – v.64 (N20). – P. 2444–2450.
36. Brekke T. Determination of trace elements in petroleum exploration samples by ICP MS and INAA / T. Brekke, S.D. Olsen, R.H. Filby // *Analyst.* 1995. – v.120. – P. 1379–1390.
37. Griken R.E. Co-crystallization and X-ray fluorescence for trace metal analysis of water / M.G. Vanderstappen, R.E. Griken // *Talanta.* 1978. – v.25 (N11/12). – P. 653–658.
38. Богословская Т.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в водах / А.В. Терлецкая, Богословская, Т.А. А.Е. Борзановский // *Химия и технология воды.* 1993. – т.15 (N6). – С. 435–442.
39. Зайчик В.Е. Нейтронно-активационный и рентгенофлуоресцентный анализ *in vivo* контроле тяжелых металлов в организме человека / В.Е. Зайчик. –

- Дубна.: ОИЯИ, 1993. – С. 435–451.
40. Дубинская Н.А. Исследование летучих потерь ртути из эталонов и образцов при нейтронно-активационном анализе/ Н.А. Дубинская, В.Ю. Дундуа, Н.В. Чихладзе // Изв. АН Латв. ССР Сер. физ. и техн. наук. – 1979. – №4. – 3 с.
 41. Дубинская Н.А. Инструментальный нейтронно-активационный анализ волос человека для определения ртути в условиях возможного профессионального загрязнения / Н.А. Дубинская // Изв. АН Латв. ССР Сер. физ. и техн. наук. – 1980. – №2. – 16 с.
 42. Blotcky A. A simple ^{197}Hg RNAA procedure for the determination of mercury in urine, blood and tissue / A.J. Blotcky, E.P. Rack, A.G. Meade, et al. // Trans. Am. Nucl. Soc. – 1995. – v.73. – 6 p.
 43. Van-LOON J.C. Selected methods of trace metal analysis: biological and environmental samples / J.C. Van-LOON.- N-Y.: Wiley Interscience, 1985. – 357 p.
 44. Awady A. Automated method for the determination of total and inorganic mercury in water and wastewater samples / A. Awady, R. Miller, M. Carter // Anal. Chem. 1976. – v.48 (N1). – P. 110–117.
 45. Determination of mercury in fluorescent lamp gullet by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. // Analyst. 1996. – v.121 (N7). – P. 897–900.
 46. Международный стандарт. Качество воды. Анализ общей ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. М: Стандарт, 1987. – 17 с.
 47. Bergdahl I.A. Automated determination of inorganic mercury in blood after sulfuric acid treatment using cold vapour atomic absorption spectrometry and inductively heated gold trap / I.A. Bergdahl, G. Schutz // Analyst. 1995. – v.120. – P. 1205–1209.
 48. Антонович В.П. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды / В.П. Антонович, И.В. Безлуцкая // Журн. аналит.

- химии. 1996. – т.51 (N1). – С.116–123.
49. Орлов М. Содержание ртути и метилртути в морских организмах Средней Адриатики / М. Орлов, И. Павлов // Журн. эколог. химии. 1992. – №1. – С. 107–111.
 50. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации // План действий Совета Арктики по предотвращению загрязнения Арктики (АСАР/ПДСА), Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору в сотрудничестве с Датским Агентством по охране окружающей среды. – Копенгаген.: ДАООС, 2005. – С. 169–178.
 51. Конторович А. Э. Нефть и газ российской Арктики: история освоения в XX веке, ресурсы, стратегия на XXI век / А. Э. Конторович // Наука из первых рук. 2015. – № 1 (61). – С. 15–18.
 52. Богоявленский В. И. Фундаментальные аспекты освоения нефтегазовых ресурсов Арктического шельфа России / Н. П. Лаверов, А. Н. Дмитриевский, В. И. Богоявленский // Арктика: экология и экономика. 2011. – №1. – С. 26–37.
 53. Guterres J. Rapid determination of inorganic and methyl mercury in fish / J. Guterres // Water, Air and Soil Pollution. 1993. – v.68. – P. 315–323.
 54. De Galan L. Zeeman analytical spectroscopy / M.T.C De Loos-Vollebregt, L. De Galan // Prog. Anal. Atom. Spectr. 1985. – v.8. – P. 47–84.
 55. Ombaba J.M. Total mercury determination in biological and environmental standard samples by gold amalgamation followed by cold vapour atomic-absorption spectrometry / J.M. Ombaba // Microchem. 1996. – v.53. – P. 195–200.
 56. Morita H. Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments / H. Morita, H. Tanaka and S. Shimomura // Spectrochim. Acta. 1995. – v.50B (N1). – P.69–84.
 57. Ригин В. И. Атомно-флуоресцентное определение ртути в углях, золах,

- растениях и почвах / В. И. Ригин // Журн. аналит. химии. 1981. – т.36 (N8). – С. 1522–1528.
58. Corns W.T. Rapid method for the determination of total mercury in urine samples using cold vapour atomic fluorescence spectrometry / W.T. Corns, P.B. Stockwell and M. Jameel // *Analyst*. 1994. – v.119. – P. 2481–2484.
59. McLeod C.W. Rapid determination of mercury in environmental materials using on-line microwave digestion and atomic fluorescence spectrometry / A. Morales-Rubio, M.L. Mena, C.W. McLeod // *Analytica Chimica Acta*. 1995. – v.308 (N1–3). – P. 364–370.
60. Fernandez F.J. Background correction utilizing the Zeeman effect / F.J. Fernandez, S.A. Myers, W. Slavin // *Anal. Chem.* 1980. – v.50. – P.741–746.
61. De Gregori, Delgado D. Toxic trace elements in Chilean seafoods: development of analytical quality control procedure / D. De Gregori, Delgado, H. Pinochet // *Sci. Total Env.* 1992. – v.111 (N2/3). – P. 201–218.
62. Ganeyev A.A. and Sholupov S.E. Zeeman atomic-absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization / A.A. Ganeyev and S.E. Sholupov // *Spectrochim. Acta*. 1995. – V.50B. – P. 1227–1236.
63. Иванков В.М. Зеemannовская модуляционная поляризационная спектроскопия. Новые возможности в дифференциальном абсорбционном анализе / С.Е. Шолупов, А.Д. Тимофеев, В.М. Иванков // Журн. аналит. химии. 1995. – т.50 (N6). – С. 648–654.
64. Koisumi H. Zeeman effect atomic absorption / H. Koisumi, K. Yasuda, K. Ohishi // *Prog. Anal. Atom. Spectr.* 1980. – v.3. – P. 299–368.
65. Asemard S. Certification of total mercury and methylmercury in mussel homogenate reference material, IAEA-142 / M. Horvat, L. Liang, S. Asemard et al. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1996. – P. 1–10.
66. Ruhling A. Intercomparison of heavy metal data for reference samples prepared in connection with the 1995 metal deposition survey / A. Ruhling, E. Steinnes // Finnish Forest Research Institute. 1995. – N4. – P. 1–4.

67. Многофункциональный ртутный анализатор РА-915. ТО и ИЭ. СПб, 1995, ГА 252-01.001.
68. Захаров Е.П. Литохимические поиски ртутных месторождений по потокам рассеяния / Е.П. Захаров. – Симферополь. 1987. – 170 с.
69. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в пробах почв методом атомной абсорбции с термическим разложением проб / М: 1996, ПНД Ф 16.1.1–96.
70. Степанов И.И. Устройство для определения количества ртути в горных породах. // Бюллетень изобретений. 1982. – №6.
71. Ганеев А.А. Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах / А.А. Ганеев, С.Е. Погарев, В.В. Рыжов и др. // Экологич. химия. 1995. – 4(2). – С. 123–128.
72. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг // М.: Мир, 1969. – 771 с.
73. Карцовник С.А. Атомно-абсорбционное определение ртути в моче / С.А. Карцовник, С.Н. Хоршак и Г.В. Кокшарова // Лабораторное дело. 1991. – №3. – С. 39–41.
74. Barbosa A.C. Determination of mercury in urine and hair for dentists and medical personnel in Brasilia – Brazil / A.C. Barbosa, T.M. Crus, F.A. Barreto et al. // Fourth international conference. “Mercury as a Global Pollutant”. 1996. – Book of abstracts. – 212 p.
75. Древаль Т.В. Использование зеемановского спектрометра для определения ртути в моче / С.Е. Погарев, В.В. Рыжов, Т.В. Древаль // Ж. Эколог. химии. 1994. – 3(3–4). – С. 227–231
76. Baxter D.C. and Frenc W. Critical comparison of two standard digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold vapour atomic absorption spectrometry / D.C. Baxter, W.Frenc // Analyt. Chim. Acta. 1990. – v.236. – P. 377–384.
77. Архипова О.Г. Методы исследования в профпатологии (биохимические) /

О.Г. Архипова // М.: Медицина, 1988. – 207 с.

78. Coyle P. Automated determination of mercury in urine and blood by the Magos reagent and cold vapor atomic absorption spectrometry / P. Coyle, T. Harthey // *Anal. Chem.* 1981. – v.53. – P. 354–356.
79. Daniels R.S. Cold vapour mercury atomic absorption spectrometry / R.S. Daniels and D.C. Wigfield // *Sci. Total Env.* 1989. – v.89. – P. 319–341.
80. Apostoli P. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community / C. Minoila, E. Sabbioni, P. Apostoli et al. // *Sci. Total Env.* 1990. – v.95. – P. 89–105.
81. Jovanovik S. Amalgamfullungen und Quecksibergerhalte im spontanurin von kindern / D. Kramer, I. Piechotowski, S. Jovanovik et al. // *Zentralbl. Bakt. Hyg. und Umweltmet.* 1995. – v.197. – P. 296–300.
82. Жарская В.Д. Эритротест – метод дифференциальной диагностики интоксикации тяжелыми металлами / В.Д. Жарская, А.В. Семенов // *Ртуть. Комплексная система безопасности. Сб. материалов науч.-тех. конференции.* 1996. – С. 32–39.
83. Аладатов А.Г., Метиль Н.Н. и Рыбина Г.Е. Медико-биологическое значение уровней содержания ртути в биосредах организма / А.Г. Аладатов, Н.Н. Метиль и Г.Е. Рыбина // *Гигиена и санитария.* 1990. – (N5). – С.88–95.
84. Павловская Н.А. Биохимические и клинико-токсикологические исследования при проведении периодических медосмотров рабочих, контактирующих со ртутью / Н.А. Павловская // *Сб. научн. трудов: Вопросы диспансеризации промышленных рабочих.* М: Московский институт гигиены Эрисмана. 1987. – С. 102–110.
85. Древаль Т.В. Суточный мониторинг экскреции ртути с мочой при воздействии токсиканта на организм ребенка / Т.В. Древаль, Н.Р. Машьянов, С.Е. Погарев // *Экологич. химия.* 1996. – 5(2). – С. 138–140.
86. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М:

- Мин. охраны окр. среды, 1992. – 58 с.
87. Определение содержания ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах. Методические указания. МУК 1.005-4.1.008-94. М: Госкомсанэпидемнадзор России, 1994. – 27 с.
 88. Ртуть: экологические аспекты применения. Женева, ВОЗ, 1992. – 127 с.
 89. Ганеев А.А. Прямое определение ртути в биопрбах и объектах окружающей среды с помощью зеемановского ртутного спектрометра РА-915 / С.Е. Шолупов, А.А. Ганеев, С.Е. Погарев // Тезисы докладов 13 Уральской конф. по спектроскопии. Заречный. 1997. – 118 с.
 90. Злотников Т.В. Обеспечение безопасности окружающей среды / Т.В. Злотников // Стандарты и качество. 1999. – №7. – С. 74–75.
 91. Измалков В.И., Измалков А.В. Безопасность и риск при техногенных воздействиях / В.И. Измалков, А.В. Измалков. СПб.: СПб НИЦЭБ РАН, АГЗ МЧС, 1994. – С. 126–128.
 92. Рябко И. Химическая безопасность и защита населения / И. Рябко // Военные знания. 2001. – №11. – С.43–47.
 93. Карасик М.А. Пары ртути в атмосфере / М.А. Карасик. – М.: ВИЭМС, 1978. – 58 с.
 94. Ртуть. Нормативные и методические документы. Справочник – СПб, 1999. 250 с.
 95. Ртуть и ее неорганические соединения. Серия "Обзоры научной литературы по токсичности и опасности химических веществ." Москва, 1998. – С. 1–92.
 96. Постоянный комитет по контролю наркотиков списки сильнодействующих и ядовитых веществ (список) [13] Утверждены на заседании ПККН 02.02.2007 г., протокол N 1/106-2007 с дополнениями и изменениями.
 97. Ершов Ю.А. Механизм токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Г.В. Плетнева М.: Медицина, 1989. С. 150–169.
 98. Янин Е.П. О токсичности и лечебных свойствах ртути (краткий исторический экскурс / Е.П. Янин // Эколого-геохимические проблемы ртути

- (сборник научных статей). 2000. – С. 161–179.
99. Бандман А.Л. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др. - Л.: Химия, 1988. – 512 с.
 100. Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных условиях / П.П. Пугачевич - М.: Химия, 1972. – 320 с.
 101. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности / Н.В.Лазарев. – М.: Химия, 1995. – 620 с.
 102. Федеральный закон "Об охране окружающей среды" от 10.01.2002 N 7-ФЗ (действующая редакция, 2016).
 103. Агрономов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. - М.: Химия, 1974. – 376 с.
 104. Загрязнение атмосферы и почвы: Труды 4-го Всесоюз. совещ. –М.: Гидрометеиздат, 1991.
 105. Кожухов С.Г. Методы и средства газового контроля воздуха / С.Г. Кожухов. – СПб.: ВВМИУ, 1997. – 107 с.
 106. Арсенькин В.П. Перспективы развития газоаналитического контроля производственных загрязнений рабочей зоны / В.М. Исаев, И.В. Кораблев, В.П. Арсенькин // Современные методы и средства автоматического контроля атмосферного воздуха и перспективы их развития: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-технич. конф. 1987. – С. 61–62.
 107. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / Кунце У., Шведт Г. – М.: Мир, 1997. – С. 56–98.
 108. Беликов А.Б. Методы анализа загрязнений воздуха/ Ю.С. Другов, А.Б. Беликов, Г.А. Дьякова. – М.: Химия, 1984. – С. 63–88.
 109. Горелик Д.О. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аналитические измерения. / Д.О. Горелик, Л.А. Конопелеко. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 98 с.
 110. Казнина Н.И. Справочник по контролю вредных примесей в воздухе / С.И.

- Муравьева, Н.И. Казнина, Е.К. Прохорова. – М.: Химия, 1988. – 58 с.
111. Тенденции развития средств газового анализа за рубежом. Обзорная информация / ЦНИИТЭИприборостроения, ТС-4, 1983. – вып.6. – С. 1–16.
112. Перегуд Е.А. Химический анализ воздуха промышленных предприятий / Е.А. Перегуд. – М.: Химия, 1970. – 78 с.
113. Золотова Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 98 с.
114. Павленко В.А. Газоанализаторы / В.А. Павленко. – М.: Машиностроение, 1965. – С. 88-91.
115. Быховская М.С. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе / Е.А. Перегуд, М.С. Быховская, Е.В. Гернет. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
116. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. – М.: Химия, 1968. – 32 с.
117. Бусев А.И. Словарь химических терминов / А.И. Бусев, И.П. Ефимов. – М.: Просвещение, 1971. – 208 с.
118. Некрасов Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1967. –С. 110–113.
119. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – С. 25–32.
120. Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
121. Дрица М.Е. Свойства элементов: Справочник / М.Е.Дрица. –М.: Металлургия, 1985. – 671 с.
122. Никулин Ф.Е. Утилизация и очистка промышленных отходов / Ф.Е. Никулин. Л.: Судостроение, 1980. – 232 с.
123. Станицын В. Ртуть нужна. Кому и зачем / В. Станицын // Химия и Жизнь. 1981. – №5. – С. 42–49
124. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. Неорганическая химия / С.С. Оленин, Г.Н. Фадеев – М.: ВШ, 1979. – 384 с.
125. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш.

шк., 1981. – 670 с.

126. Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия / М.М. Петров, Л.А. Михелев, Ю.Н. Кукушкин – Л.: Химия, 1981. – 544 с.
127. Бибрак Х. Химия / В. Шретер, К-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др. – М.: Химия, 1989. – 648 с.
128. Бусев А.И. Словарь химических терминов / А.И. Бусев, И.П. Ефимов. – М.: Просвещение, 1971. – 208 с.
129. Фролов В.В. Химия / В.В. Фролов. – М.: Высш. Шк., 1986. – 543 с.
130. Рохов Ю.Г., Херд Д.Т., Льюис Р.Н. Химия металлоорганических соединений / Ю.Г. Рохов, Д.Т. Херд, Р.Н. Льюис – М.: Иностран. лит., 1963. – 360 с.
131. Самсонова Г.А. Физико-химические свойства элементов / Г.А. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965. – 807 с.
132. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути / В.П. Гладышев, С.А. Левицкая, Л.М. Филиппова – М.: Наука, 1974. – 228 с.
133. Улибин С.А. Теплоносители энергетических ядерных установок / С.А. Улибин. – М.: «Энергия», 1966. – С. 89–95.
134. Весельницкого И.М. Ртутные лампы высокого давления / И.М. Весельницкого, Г.Н. Рохлина. – М.: «Энергия», 1971. – С. 65–67.
135. Гавзе М.Н. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами / М.Н. Гавзе. – М.: Наука, 1966. – С. 78–79.
136. Мельников С.А. Металлургия ртути / С.А. Мельников. – М.: Metallurgy, 1971. – С. 42–48.
137. Кузин А.А. История открытий рудных месторождений в России / А.А. Кузин. – М.: АН СССР, 1961. – 360 с.
138. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Ртуть. – Женева: ВОЗ, 1979. – 148 с.
139. Ртуть: экологические аспекты применения.-Женева: ВОЗ, 1992. – 127 с.
140. Никольский Б.П. Справочник химика / Б.П. Никольский, О.Н. Григорьев,

- М.Е. Позин – М-Л.: Химия, 1965. – С. 26–29.
141. Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
142. Янин Е.П. Ртуть в России: ресурсы, производство, потребление / Е.П. Янин // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сборник научных трудов. 2005. – С. 5–34.
143. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / Е.П. Янин. – М., 1992. – 169 с.
144. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в окружающую среду при производстве кокса в России / Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2005. – № 1. – С. 2–9.
145. Какарека С.В. О состоянии и проблемах инвентаризации выбросов ртути в атмосферу / С.В. Какарека, Т.И. Кухарчик, В.С. Хомич // Эколого-геохимические проблемы ртути. 2000. – С. 12–37.
146. Янин Е.П. Ртуть в пылевых выбросах промышленных предприятий / Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2002. – № 4. – С. 10–29.
147. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве цемента в России / Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2004. – № 4. – С. 31–42.
148. Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду предприятиями цветной металлургии России / Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2004. – № 5. – С. 41–101.
149. Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в атмосферу российскими предприятиями черной металлургии / Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2004. – № 5. – С. 101–108.
150. Бессонов В.В., Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути российскими заводами по производству ртутьсодержащих искусственных источников оптического излучения / В.В. Бессонов, Е.П. Янин // Экологическая экспертиза. 2005. – № 1. – С. 9–30.
151. Физический энциклопедический словарь / под ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2003. – 944 с.

152. Костюкович И.Н., Танаев В.Д., Таиров Т.Н. Основы дезактивации, дегазации и дезинфекции. – С.Пб.: ВВМИУ, 1996. –153 с.
153. Климов О.М., Мельниченко А.С., Голубин А.К. К вопросу загрязнения окружающей среды ртутью отходами производства / О.М. Климов, А.С. Мельниченко, А.К. Голубин // Ртуть. Комплексная система безопасности. 1999. – С. 14–118.
154. Волох А.А. Демеркуризация объектов городской среды / Г.В. Макаrenchенко, Н.В. Косорукова, А.А. Волох // Эколого-геохимические проблемы ртути. 2000. – С. 153–160.
155. Еремина Б.Г. Газовый анализ / Б.Г. Еремина. – Л: ГХИ, 1955. – 380 с.
156. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1986. – 704 с.
157. Гладышев В.П. Амальгамы и их применение / М.Т. Козловский, А.И. Забрева, В.П. Гладышев. – Алма-Ата.: «Наука», 1971. – С. 36–38.
158. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам. – М.: ОГИЗ, 1947. – 552 с.
159. Трепвел Б.М. Хемосорбция / Б.М. Трепвел. – М.: Иностран. лит., 1958. – 328 с.
160. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
161. Артеменко А.И. Химия. Краткий справочник / И.В. Тикунова, А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2004. – 381 с.
162. Владимиров В.А. Сильнодействующие ядовитые вещества и защита от них / В.А.Владимиров, А.А.Дружинин, В.Я.Онойко и др. – М.: Военное издательство, 1989. – 176 с.
163. Машьянов Н.Р. Новый метод определения дозы ртути, получаемой человеком при воздействии ее паров / Н.Р. Машьянов, С.Е. Погарев, В.В. Рыжков // Экологическая химия. 2002. – 11 (4). – С. 271–278.
164. Ершов Ю.А. Механизм токсического действия неорганических соединений / Ю.А. Ершов, Г.В. Плетьева. – М.: Медицина, 1989. – 12–15 с.
165. Варнке В. Химия отравляющих веществ / З. Франке, П. Франц, В. Варнке. –

- М.: Химия, 1973. – С. 23–24.
166. Щербов Д.П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья / Д.П. Щербов. – М.: Наука, 1965. – 172, 230 с.
167. Кольтгоф И.М. Объемный анализ / И.М. Кольтгоф, В.А. Стенгер. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952. – 41 с.
168. Берка А. Новые редокс-методы в аналитической химии / А. Берка, Я. Вултерин, Я. Языка. – М.: Химия, 1968. – 68 с.
169. Быховская Н.С. Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах / Н.С. Быховская. – М.: Медгиз, 1960. – С. 205–215.
170. Иванчев Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев. – М.: ИЛ, 1961. – 162 с.
171. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов / А.К. Русанов. – М.: Недра, 1971. – 82 с.
172. Замятина Г.М., Перевертун В.М. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа / С.К. Калинин, Г.М. Замятина, В.М. Перевертун. – Алма-Ата.: Наука, 1967. – 112 с.
173. Алексеева А.И. Атлас спектра ртути / А.И. Алексеева, И.Г. Гринман, С.К. Калинин и др. – Алма-Ата.: Изд-во АН КазССР, 1959. – 25 с.
174. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Б.В. Львов. – М.: Наука, 1966. – 51 с.
175. Боуэн Г. Радиоактивационный анализ / Г. Боуэн, Д. Гиббонс. – М.: Атомиздат, 1968. – 31 с.
176. Марьянов Б.М. Радиометрическое титрование / Б.М. Марьянов. – М. Атомиздат, 1971. – 11 с.
177. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов / Дж. Вайнфорднер. – М.: Мир, 1979. – 496 с.
178. Бреслер П.И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение / П.И. Бреслер. – М.: Энергия, 1980. – 13 с.
179. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. – М.: Госкомгидромет, 1991.

180. Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнения окружающей среды / Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. – М.: Химия, 1990. – 16 с.
181. Островская И.Д. Проблемы оценки погрешности измерений вредных веществ в воздухе / П.К. Тактаров, И.Д. Островская // Стандарты и качество. 1999. – №7. – С. 76–79.
182. Злотников Т.В. Обеспечение безопасности окружающей среды [Текст] / Т.В. Злотников // Стандарты и качество. 1999. – №7. – С. 74–75.
183. Буковский М.И. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Текст] / С.И. Муравьева, М.И. Буковский, Е.К. Прохорова и др. – М.: Химия, 1991. – 368 с.
184. Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации. Методы контроля. Химические факторы. Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах. Сборник методических указаний МУК 4.1.1468-1472-03. Минхдрав России. М.: 2003.
185. Семенов В.В. Методические основы проведения газортутного мониторинга в объектах окружающей среды [Текст] / В.В. Семенов // Доклады Всероссийской Научной конференции «Аналитические методы в промышленности, метрологии и сертификации, санитарном контроле, охране окружающей среды», 1997. – С. 36–37.
186. Семенов В.В. Методы газортутного определения содержаний ртути в объектах окружающей среды [Текст] / В.В. Семенов // Сб. докладов Международного симпозиума «Чистая вода России-97». – 1997. - С. 65–67.
187. Гладков С.Ю. Современное состояние и перспективы развития аппаратуры для экологических газортутных измерений [Текст] / С.Ю. Гладков, В.В. Семенов – М.: «Недра», 2002. – С. 50–52.
188. Семенов В.В. Аппаратура для экологических газортутных измерений [Текст] / В.В. Семенов. – М.: ИМГРЭ, 2005. – С. 55–62.
189. Абличенков И.И. Обезвреживание помещений от металлической ртути

- [Текст] / И.И. Абличенков. ЦБТИ, 1959. – 68 с.
190. Косорукова Н.В. Новое средство для устранения ртутных загрязнений [Текст] / Н.В. Косорукова, Г.В. Макаренко // Экология промышленности России, 2003. – № 1. – С. 44–46.
191. Шахгириев И.Б., Косорукова Н.В., и др. Состав для демеркуризации объектов, зараженных ртутью. Авторское свидетельство № 1051103. 1983г
192. Костюкович И.Н. Основы дезактивации, дегазации и дезинфекции [Текст] / И.Н. Костюкович, В.Д. Танаев. – Пушкин: ВВМИУ, 1996. – 153 с.
193. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии [Текст] / Ю.А. Золотов. – М.: ВШ, 2004. – 275с.
194. Остроумов М.А. Термодинамические свойства веществ [Текст]: справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
195. Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути [Текст] / В.П. Гладышев, С.А. Левицкая, Л.М. Филиппова. – М.: Наука, 1974. – 228 с.
196. Дебош Д. Электрохимические константы [Текст] / Д. Дебош. – М.: Мир, 1984. – 152 с.
197. Батлер Д. Ионные равновесия (математическое описание) [Текст] / Д. Батлер. – Ленинград: Химия, 1973. – С. 251–262.
198. Лазарев А.И. Анализ металлов [Текст]: справочник / А.И. Лазарев, И.П. Харламов. – М.: Metallургия, 1987. – 320 с.
199. Шумахер И. Перхлораты. Свойства, производство и применение [Текст] / И. Шумахер. – М.: ГХИ, 1963. – 275 с.
200. Коробейничев О.П. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония [Текст] / О.П. Коробейничев. - Новосибирск, 1970. – 236 с.
201. Болдырев В.В. О механизме низкотемпературного термического разложения перхлората аммония [Текст] / Ю.П. Савинцев, Т.В. Мулина, В.В. Болдырев. – М.: Наука, 1972. – 839 с.
202. Боболев В.К. Роль химического взаимодействия компонентов при

- возбуждении взрыва ударом в смесях перхлората аммония и горючего [Текст] / В.К.Боболев, И.А.Карпухин, В.А.Теселкин. – М.: Наука, 1972. – 839 с.
203. Саммонс Г.Д. Изучение горения твердых ракетных топлив динамическим калориметрическим методом. АИАА – докум. № 69–504.
204. Клименко Г.К. Особенности начальных стадий низкотемпературного разложения перхлората аммония [Текст] / Г.К. Клименко, Е.И. Фролов. – М. Наука, 1972. – 701 с.
205. Манелис Г.Б. Механизм горения аммониевых и гидразониевых солей [Текст] / Г.Б. Манелис, В.А. Струнин. – М.: Наука, 1972. – 890 с.
206. Губер Ф. Руководство по неорганическому синтезу Т.2. [Текст] / Ф. Губер, М. Шмайсер, П. Шенк и др. – М.: Мир, 1985. – 338 с.
207. Friedman R. Research on soil Propellant Combustion. / R. Friedman // Atlantic Research Corp. Alexandria Va. Final Technical Report AFOSR. – 2005. – P. 358.
208. Bodenstein M. Allgem. Chem. [Текст] / M. Bodenstein, P. Harteck, E. Padel. – 1925. – 233 p.
209. Данилов В.П. Химическая энциклопедия Т.2 [Текст] / В.П. Данилов. – М.: Сов. энцикл., 1990. – С. 267–268.
210. Кертман Л. Качественный химический и полумикроанализ [Текст] / Л. Кертман. М.: ГХИ, 1949. – 412 с.
211. Ксензенко В.И. Химическая энциклопедия Т.2 [Текст] / В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 569 с.
212. Брайт Г.А. Практическое руководство по неорганическому анализу [Текст] / Г.А.Брайт, В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
213. Гастон Ш. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений [Текст] / Гастон Ш. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
214. Алексеевский Е.В. Общий курс химии защиты [Текст] / Е.В. Алексеевский – М.: Гос. изд. оборонной пром., 1939. – 320 с.
215. Кантырев И.Г. Средства и способы специальной обработки [Текст] / И.Г.

Кантырев. – М., 1965. – 220 с.

216. Алимарина И.П. Методы обнаружения элементов: Практическое руководство [Текст] / И.П.Алимарина. – М.: Изд. Московск. универ., 1984. – 208 с.

Приложение А
(рекомендуемое)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2481161

**СПОСОБ ДЕМЕРКУРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РТУТЬЮ**

Патентообладатель(ли): *Колесников Сергей Васильевич (RU)*

Автор(ы): *Колесников Сергей Васильевич (RU), Новоселова
Елена Александровна (RU), Хмелева Вера Алексеевна (RU),
Иванова Дарья Николаевна (RU)*

Заявка № 2011151515

Приоритет изобретения 07 декабря 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 10 мая 2013 г.

Срок действия патента истекает 07 декабря 2031 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов



Приложение Б
(рекомендуемое)

Таблица Б.1 - ПДК ртути в некоторых пищевых продуктах (на естественную массу)

Продукты	ПДК, мг/кг
Молоко, кисломолочные изделия, фруктовые и овощные соки	0,005
Масло сливочное, мясо и птицы свежие и мороженые	0,03
Внутренние органы и продукты их переработки	0,1
Почки	0,2
Яйца	0,02
Рыба свежая охлажденная:	
Пресноводная хищная	0,6
Пресноводная нехищная	0,3
Морская	0,4
Хлеб, зерно, фрукты	0,01
Овощи	0,02

Таблица Б.2 - Максимально допустимый уровень ртути в кормах для сельскохозяйственных животных и птицы, мг/кг

Комбикорма					Зерно, зернофураж, корма микробного синтеза, минеральные добавки, в том числе цеолиты	Грубые и сочные корма, корне - клубнеплоды, корма для производства продуктов детского питания
Свиньи	Птица		Крупный и мелкорогатый скот			
	Откорм	Яйценосная	Откорм	Молочный		
0,1	0,1	0,05	0,01	0,05	0,1	0,05

Таблица Б.3 – ПДКр.з. ртути в воздухе, природных водах и почве

Вещество	Воздух, мг/м ³		Вода водоисточников, мг/л		Почва, мг/кг
	рабочей зоны	атмосферный	водоемов	рыбохозяйственных водоемов	
Ртуть металлическая	0,01	0,0003	0,0005	0,001	2,1
Соединения ртути*:					
амидохлорид Hg (II)	0,2 / 0,05**	0,0003	-	-	-
ацетат Hg (I) и Hg (II)	0,2 / 0,05	0,0003	-	-	-
бромид Hg (II)	0,2 / 0,05		-	0,001	-
иодид Hg (II)	0,2 / 0,05	0,0003	-	0,001	-
нитрат Hg (I) и Hg (II)	0,2 / 0,05	0,0003	-	0,001	-
оксид Hg (II)	0,2 / 0,05	0,0003	-	-	-
сульфат Hg (I) и Hg (II)	0,2 / 0,05		-	0,001	-
тиоцианат Hg (II)	0,2 / 0,05		-	0,001	-
хлорид Hg (I) и Hg (II)	0,2 / 0,05	0,0003	-	-	-

* ПДК для соединений даны в пересчете на ртуть;

** в знаменателе указано значение среднесменной ПДК.

Таблица Б.4 - Содержание ртути в конденсатах

Месторождение	Содержание ртути, мг/кг
Астраханьгазпром	0,104-0,377; 0,47
Оренбургское месторождение	0,08
Карачаганакское месторождение	0,066

Таблица Б.5 – Распределение ртути в углеводородном сырье России

Углеводородное сырье	Число объектов	Число проб	Единица измерения	Пределы содержания
Нефть	10	17	Мг/кг	0,008-0,46
Свободный газ	25	175	10^{-6} г/м ³	0,05-70
Попутный газ	11	48	10^{-6} г/м ³	0,07-14,5
конденсат	3	5	10^{-2} мг/кг	0,06-0,47

Таблица Б.6 – Количество ртути, заключенной в газах, конденсатах на ГПЗ

Продукт	Объем сырья		Содержание ртути		Количество ртути, кг
	Единицы измерения	Значение	Единицы измерения	Значение	
Природный газ	млрд. м ³	10,5	10^{-6} г/м ³	1,4	14,7
Газовый конденсат (нефть)	1000 т	2291,0	мг/кг	0,27	618,57
Нестабильный газовый конденсат	1000 т	3670,5	мг/кг	0,47	1725,14

Таблица Б.7 - Химический состав ртути по ГОСТ 4658-73

Требования к составу	Марка ртути				
	P0	P1	P2	P3	P0y
Ртуть, %, не менее	99,9992	99,999	99,99	99,9	99,9996
Нелетучий остаток, %, не более	0,0008	0,001	0,01	0,1	0,0004

Таблица Б.8 – Технические характеристики современных газортутных анализаторов.

Тип газоанализатора	Масса с блоком питания, кг	Метод измерения	Диапазон измерения, мг/м ³	Отн. погрешность, %	Время измерения, сек	Объем пробы, л
АГП-01	13,5	ААС с накоплением	0,0001-0,0999	30	30-600	0,5-10
АГП-01-2М	7,7	ААС с накоплением	0,0001-0,1	25	30-600	0,5-10
		ААС без накопления	0,001-0,3	Индикация	2,4	0,01
ЭГРА-01	4,6	ААС с накоплением	0,00002-0,1	25	6-600	0,1-10
		ААС без накопления	0,001-0,3	Индикация	2,4	0,01
УКР-1МЦ	4,6	ААС с накоплением	0,00001-0,05	20	6-600	0,1-10
		ААС без накопления	0,0005-0,3	Индикация	2,4	0,01
АГП-01СТ	4,6	ААС без накопления	0,0005-0,3	30	2,4	0,01
РА-915	8,4	ААС с зеемановской коррек.	0,000005-0,02	20	6	0,3
РГА-11	9,7	ААС с зеемановской коррек	0,00003-0,004	20	6	–

Таблица Б.9 – Уровни содержания паров ртути в воздухе.

Назначение газортутных измерений	Интервал концентраций		Дополнительные требования к пробам и измерениям
Фоновый газортутный мониторинг	4-80 пг/л	0,000004-0,000080 мг/м ³	Усредненная проба
Профилактические обследования	> 80 пг/л	> 0,00008 мг/м ³	Максимальная скорость измерений, объем пробы не ограничен.
Поисковые обследования (слабые источники)	200-5000 пг/л	0,0002-0,005 мг/м ³	Максимальная скорость измерений, минимальный объем пробы, низкая скорость прокачки, отбор проб вблизи поверхности.
Поисковые обследования (сильные источники)	10000-60000 пг/л	0,01-0,06 мг/м ³	Максимальная скорость измерений, минимальный объем пробы, низкая скорость прокачки, отбор проб вблизи поверхности.
Контрольные обследования	100-10000 пг/л	0,0001-0,01 мг/м ³	–
Технологические измерения	10000-1000000 пг/л	0,01-1,0 мг/м ³	Минимальный объем пробы

Таблица Б.10 – Оценочная шкала применимости современных газортутных анализаторов для решения практических задач

Назначение газортутных измерений	Первая группа	Вторая группа	Третья группа
Фоновый газортутный мониторинг	–	РА-915 УКР-1МЦ	ЭГРА-01 РГА-11
Профилактические обследования	РГА-11 РА-915 УКР-1МЦ ЭГРА-01	–	АГП-01-2М АГП-01М
Поисковые обследования (слабые источники)	ЭГРА-01 УКР-1МЦ АГП-01-2М АГП-01М	–	РГА-11
Поисковые обследования (сильные источники)	ЭГРА-01 УКР-1МЦ АГП-01-2М АГП-01М	–	–
Контрольные обследования	ЭГРА-01 УКР-1МЦ РА-915 АГП-01-2М АГП-01М	РГА-11	–
Технологические измерения	–	АГП-01СТ	ЭГРА-01

Приложение В
(рекомендуемое)

Таблица В.1 – Характеристика некоторых линий спектра ртути [126]

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %	Интенсивность		Потенциал возбуждения, м
		дуга	искра	
2378,33	10	20	20	9,87
2482,008 I	10	30	15	9,88
2482,721 I	10	25	10	9,88
2483,829 I	10	30	5 h	9,87
2534,775 I	10	30	30	9,56
2536,519 I	0,03	2000 R	1000 R	4,88
2652,042 I	10	100	60	9,56
2653,681 I	10	80	40	9,56
2655,121 I	10	80	40	9,55
2803,472 I	10	20	20 h	9,88
4358,35 I	0,3	3000 W	500	7,73

Таблица В.2 – Характеристика реакций иона Hg^{2+} с некоторыми неорганическими реактивами

№ п/п	Органический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
1.	Дитиофосфаты	Белый осадок	1,4	$KCN, Na_2CO_3, C_4H_4O_6^{2-}$
2.	Хинолин	Белый осадок	0,1	$Cu, Cd, Co, Mn, Ni, Zn, In, Tl, Fe^{2+}$
3.	Дифенилтиокарбазон (дитизон), кислый раствор	Желто-оранжевое окрашивание	0,25	$Au, Sn, Sb, Bi, Cu.$
4.	Дифенилкарбазид	Сине-фиолетовое окрашивание	0,1-1,0	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Cl^-
5.	Азоксин-Аш	Красное окрашивание	1,0	Селективен
6.	Азоксин-Ц	Красно-фиолетовое окрашивание	1,0	Селективен
7.	Ди-β-нафтилтиокарбазон в четыреххлористом углеводе	Красное с синим оттенком окрашивание	0,1	$Cu, Ni, Zn.$

Продолжение таблицы В.2

№ п/п	Органический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
8.	Антипирин в кислой среде в присутствии <i>KJ</i>	Бледно-желтый осадок	0,4	<i>Pb, Cd, Bi, Cu, Sb</i>
9.	Сульфарсазен- <i>Na</i> -соль	Желто-оранжевое окрашивание	0,5	<i>Co, Cu, Ag, Mn, Ca, Ba, Mg, Sb(III), Sn(II), Ag, CN⁻</i>
10.	Каддион	Оранжево-желтое окрашивание	0,5	<i>Co, Cu, Ag, Mn, Ca, Ba, Mg, Sb(III), Sn(II), Ag, CN⁻</i>
11.	5- <i>n</i> -диметиламинобензилиденроданин	Вишнево-красное окрашивание	0,04-05	<i>Tl, Zn, Pd, Pt, Ag, Au, Hg(I), Cu²⁺</i>
12.	1,4-дииминодиоксихинолин в присутствии ацетата или фосфата натрия	Фиолетовый осадок	1,0	<i>Ni, Co, Cu, Pb, Fe, Bi, Sb³⁺, Cr³⁺, Sn⁴⁺</i>
	Глиоксаль-бис-(2-тиоанил) в <i>CHCl₃, NaOH</i>	Красное окрашивание	0,5	<i>Ag (> 500мкг)</i>
13.	Малахитовый зеленый (в присутствии <i>Cl⁻, J⁻, SCN⁻</i>)	Сине-зеленое окрашивание	0,2	<i>Cd, Pd(II), Pt(IV)</i>
14.	Йодопроизводное метиленового синего с <i>HgSO₄</i>	Синее окрашивание	0,004	<i>Ag, Au, As, S²⁻, S₂O₃²⁻</i>
15.	Йодпроизводное метиленового синего с <i>HgCl₂</i>	Синее окрашивание	0,02	<i>SO₃²⁻</i>
16.	Кристаллический фиолетовый (в присутствии иодида, кислая среда)	Зеленое окрашивание	0,1	<i>Tl, Au, Sb, As, Bi, Cd, Cu, Co</i>
17.	4,4'-бис-(диметиламино)-тиобензофенон	Темно-красное окрашивание	0,0017	<i>Pd, Mn, Au</i>
18.	2-Окси-6,9-диаминоакридин	Белый осадок	0,6	<i>Bi, Cu</i>
19.	Тетраоксихинон	Коричневый осадок	Нет данных	<i>Zn, Pb, Cd, Cu²⁺</i>

Таблица В.3 – Характеристика реакций иона Hg_2^{2+} с некоторыми органическими реактивами

№ п/п	Органический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
1.	5- <i>n</i> -диметиламинобензилиденроданин	Фиолетовое окрашивание	2	<i>Au, Ag, Cu(I), Pd, Pt(IV), As</i>

№ п/п	Органический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
2.	Натриевая соль метасульфаниламидобензойной кислоты	Белый осадок	3,5	<i>Cd, Bi, Ag, Pb</i>
3.	Йодпроизводные метиленовой сини	Красный осадок	0,21	<i>Hg(II), Ag, S²⁻, Sn(II)SO₃²⁻, S₂O₃²⁻</i>
4.	Арилфосфинистые кислоты	Белый осадок	1-100	<i>Ce (IV), Ag, Fe (III), Bi, Sb (III), Pd (II), AuCl₄⁻</i>
5.	Фенилтиосемикарбазид	Черное окрашивание; в присутствии HNO ₃ – малиново-красное пятно	0,65	<i>Au</i>
6.	Бифенилдиазо-бис-8-хиолин	Синее окрашивание	10	<i>Hg(II), Ag</i>
7.	Дитнофосфаты	Черный осадок	1,3	Многие элементы
8.	Фенилтиомочевина	Серо-черный осадок	20	<i>Ag</i>
9.	Динитродифенилтиокарбазон	Кристаллы в форме шарообразных розеток	0,35	<i>Cu, Ag, Bi, Fe(III)</i>
10.	Пикролоновая кислота	Желто-белые кристаллы (под микроскопом)	0,01-0,4	<i>Zn, Pb, Cu</i>
11.	Глиоксаль-бис-(о-меркаптоанил)	Красный осадок или окрашивание	0,5	<i>Hg(II), Ag, S²⁻, Cu, Ni, Pd</i>

Таблица В.4 – Характеристика некоторых реакций иона Hg^{2+} с неорганическими реагентами

№ п/п	Химический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
1.	Суспензии <i>AgCl (AgBr, AgCN, AgJ, AgSCN)</i> в 2 н HNO ₃	Растворение суспензии	80-120	<i>Br⁻, J⁻, SCN⁻, CN⁻, S₂O₃²⁻</i>
2.	Суспензия <i>ZnS</i> в H ₂ O	Желтовато-оранжевая окраска	Нет данных	Многие катионы
3.	Калийантимонотартрат	Серо-черный осадок		Специфическая реакция

№ п/п	Химический реактив	Характеристика реакции	Открываемый минимум, мкг	Мешающие элементы или ионы
1	2	3	4	5
6.	$Sn(IV) + H_2PO_2^-$ (каталитическое действие $Hg(II)$)	С какотелином красновато-бледно-розовое окрашивание	0,1	Нет данных
7.	$CuS + NH_4OH$	Сине-фиолетовое окрашивание	1	Ag
8.	Слабокислый раствор $K_4Fe(CN)_6$	Голубое окрашивание	0,074	Многие элементы
9.	$KSCN$	Белый осадок, растворимый в избытке $KSCN$	1	Нет данных
10.	NH_4SCN	Канареечно-желтый осадок, растворимый в избытке NH_4SCN	0,1	Нет данных
11.	$Hg(CN)_2 + CH_3COOH + As_2S_3$	Черный или серый осадок	1	Минеральные кислоты, Ag, Bi (III)
12.	Йод в органическом растворителе	Красное окрашивание	Нет данных	Нет данных
13.	$SnCl_2$	Белый осадок, темнеющий при стоянии	5	Нет данных
14.	$KJ + Na_2SO_3 + CuSO_4 + HCl$	Красное или оранжевое окрашивание	0,25	Нет данных
15.	KJ	Красный осадок, растворимый в избытке KJ	Нет данных	Ag, Си, Pb, Bi, Hg(I)
16.	$KJ + NH_4OH + KOH$	Желтое окрашивание	Нет данных	$Pt(III)$, Ag, Au(III), Fe(III), Nb(IV), Ce(IV), $[PtCl_6]^{2-}$, MoO_4^{2-}
17.	Гидросульфит натрия	Желтая окраска, переходящая в коричневую	25-37	Нет данных
18.	$SnCl_2 + NH_4OH + NaOH +$ анилин	Белый осадок, темнеющий при стоянии	1	Нет данных

Таблица В.5 – Гравиметрическое определение ртути в виде соединений с органическими реагентами

№ п/п	Реагент	Состав осадка	Условия осаждения и характеристика осадка
1.	Тиомочевина	$Hg(HNCSNH_2)_2$	При pH 4,4-6,8; в присутствии ферроцианида калия осадок состава $[Hg(H_2NCNNH_2)_3]_2 \times [Fe(CN)_6]$
2.	Тиоанилид	$Hg(C_{15}H_{10}ONS)_2$	В спиртовой или уксуснокислой среде

№ п/п	Реагент	Состав осадка	Условия осаждения и характеристика осадка
3.	Антраниловая кислота	$Hg(C_7H_6O_2N)_2$	Из растворов нитрата ртути (II), не содержащих свободной кислоты, па холоду
4.	Фенилборная кислота	$HgPh_2$	Из нейтральных или слабокислых растворов. Осадок высушивают при 70°C
5.	о-Фталевая кислота	$C_8H_4O_4Hg_2$	Из раствора ртути (I) в уксуснокислой среде. Высушивают при 130°C
6.	Феноксиуксусная кислота	$C_6H_5OCH_2COOHg(I)$ и $(C_6H_5OCH_2COO)_2Hg(II)$	Из нитратных или перхлоратных растворов при $pH=3$
7.	Адипиновая кислота	$(HgOOC C_2H_4)_2$	Из нитратных растворов ртути (I) при $pH=2,8$
8.	Моноаллилдитиокарбамидогидразин	$Hg(C_5H_8N_4S_2)$	При $pH=6-7$
9.	Тпооксин + КJ	$Hg(C_9H_6NSH)_2J_2$	В сернокислой среде. Осадок промывают 4 н H_2SO_4 , затем водой и высушивают при 60-65 °C
10.	2-Аминобензотиазол	$HgC_7H_4N_2S$	Спиртовой раствор реагента ($pH=5,85$). Осадок высушивают при 100-110°C
11.	2-Меркаптобензотиазол	$HgC_7H_5NS_2$	В присутствии комплексона III
12.	2-Меркапто-5-анилин-1,3,4-тиадиазол	$SC(NHC_6H_5):NN:CS)_2Hg$	В слабокислых или нейтральных растворах. Присутствие азотной кислоты в концентрациях > 0,2-0,3 н недопустимо
13.	Бензимидазол	$Hg(CN_2H_5)_2$	1%-ный раствор реагента в присутствии избытка 10%-ного раствора тартрата или винной кислоты при $pH=8,4-10,0$. Осадок устойчив до 340°C
14.	α-Нафтиламин	$Hg(C_{10}H_7NH_2)_2(SCN)_2$	4%-ный спиртовой раствор реагента из хлоридных растворов ртути (II), содержащих SGN^-
15.	Дналлилдитиокарбамидогидразин	$Hg(C_8H_{12}N_4S_2)$	Используют натриевую соль реагента при $pH=3-3,5$
16.	5-Фенил-1,2-дитиол-3-тиоп	$C_9H_6S_3HgCl_2$	В нейтральных растворах $HgCl_2$
17.	Диэтилдитиофосфат	HgP_2	Из нейтральных или слабокислых ($pH < 1$) растворов

Приложение Г **(рекомендуемое)**

Наставление по организации демеркуризации на объектах нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера

I Общие положения

1. Комплексные мероприятия по ликвидации ртутного загрязнения – демеркуризация - предполагает организационную техническую и научно-исследовательскую составляющую.
2. Целесообразно проводить организацию работ по сбору и нейтрализации ртутьсодержащих устройств и материалов производственного и бытового назначения на региональном и городском уровне.
3. Перед началом процесса демеркуризации, так и при его проведении необходимо осуществлять дифференциальный подход к проблеме очистки от ртути, учитывая, специфические особенности загрязненного объекта, степень загрязнения объекта ртутью, типа загрязненных ртутью поверхностей и т.п.
4. Комплекс работ по удалению ртути включает в себя организационную, научно-исследовательскую и техническую составляющую.
5. Текущая демеркуризация – это комплекс систематического проведения мероприятий в течение всего времени производства и использования ртути, для уменьшения загрязнения ртутью воздуха рабочей зоны.
6. Заключительная демеркуризация заключается в проведении комплекса мероприятий, которые включают в себя механическое удаление капельной формы ртути, и её соединений, применение химической демеркуризации и проведение работ по демеркуризации ртути сорбированной конструкционными и другими материалами.

II Цели и задачи

1. Повысить эффективность способов демеркуризации объектов нефтегазового комплекса за счет использования разработанных хлорсодержащих рецептур в

условиях Крайнего Севера при проведении работ по ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением.

2. Решение задач, направленных на выявление и контроль источников химической опасности, предотвращение загрязнения воздушной среды от химически опасных веществ (ртути).
3. Решающиеся задачи при ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с разгерметизацией и разрушением оборудования, работающего под давлением, входят в перечень основных направлений химической безопасности.
4. Требуется совершенствование существующих способов демеркуризации и разработки методики контроля наличия ртути на поверхностях технологических площадок.

III Средства проведения демеркуризации

1. СИЗОД, спецодежда, средства индивидуальной защиты ног и рук согласно п. 15.3 Санитарных правил при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением от 04.04.88 № 4607-88. При использовании химических демеркуризаторов (растворы хлора и оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода) работающие дополнительно обеспечиваются резиновыми сапогами, перчатками, фартуком, очками-консервами.
2. Полиэтиленовая пленка, распылители, пластиковые кисти, щетки.
3. Растворы хлора и оксида хлора (I) в тетрахлориде углерода (от 5 мг/мл до 170 мг/мл).
4. Расходные коэффициенты для получения и использования разработанных демеркуризаторов:

Таблица Г.1. - Расходные коэффициенты

HgO, кг	HCl, кг	KMnO ₄ , кг	CCl ₄ , кг	Площадь, м ²	Пленка, м ²	Ртуть, кг	Объем раствора, л	Концентрация, кг/м ³
2	3	1	10	1	1,5	1	15	53

IV Принципы процессов демеркуризации

1. Текущая демеркуризация включает в себя:
 - механическое удаление ртути, пыли ее соединений и загрязненных ртутью и ее соединениями технологических растворов с поверхностей полов, вертикальных поверхностей, на поверхностях оборудования, механизмов и т.п.;
 - применение химических растворов и реактивов для снижения скорости испарения ртути из остаточных (не удаленных механическим способами) источников.
2. Текущая демеркуризация должна проводиться службами предприятий, организаций и учреждений, работающих с ртутью, в соответствии с планом в сроки, а также сразу же после аварии, сопровождающейся загрязнением поверхностей оборудования, фундаментов, пола, несущих конструкций и т.д. ртутью или ее соединениями. При обнаружении скоплений ртути и ее соединений (в виде капель, технологических растворов) на поверхности пола, оборудования, мебели и в пространстве между основанием и покрытием пола должна проводиться текущая демеркуризация. Эффективность текущей демеркуризации возрастает с последовательным использованием средств механического удаления ртути и ее соединений, а также химических реактивов.
3. Заключительная демеркуризация проводится в случае:
 - проведения технологических процессов, не включающих применение ртути, на загрязненных ртутью площадях;
 - прекращение использования ртути в технологическом процессе, и ее заменой на безвредные или менее токсичные соединения;
 - выявления объектов, конструкционные материалы которых содержат "депо" сорбированной ртути, определяющее значительное загрязнение воздуха, не поддающееся снижению в результате проведения текущей демеркуризации;
 - обнаружения источников "залежной" и "депонированной" ртути в детских учреждениях и жилых кварталах;

– передачи объекта, где ранее проводились работы с использованием ртути, из ведения одной организации в ведение другой (независимо от предполагаемого характера последующего использования объекта).

4. Перед заключительной демеркуризацией проводят лабораторные исследования, направленные на выявление всех возможных источников вторичного загрязнения воздуха парами ртути, поступающих в воздух из глубины слоёв материалов.

5. Эффективность заключительной демеркуризации зависит от проведения следующих этапов работ:

- устранение и удаление конструкций, материалов и элементов оборудования, загрязненных сорбированной ртутью;
- проведение термической обработки термостойких и жаропрочных конструкций, материалов и элементов оборудования;
- проведение химической обработки конструкций, материалов и элементов оборудования, выдерживающих химическое действие;
- введение в толщу конструкций химических реактивов, реагирующих со ртутью и приводящих к уменьшению или исключению ее десорбцию (25-50% водный раствор полисульфида натрия с последующей обработкой соляной кислотой);
- введение серы или серного цвета в новую штукатурку в количестве до 5-7% к весу сухих компонентов штукатурки;
- введение пиролюзита (1-2%) или руды, содержащей двуокись марганца (10-20%), в состав подпольной засыпки;
- капсуляция загрязненных ртутью конструкций и элементов оборудования;
- создание сообщающегося с наружной атмосферой "подпольного" пространства с одновременной изоляцией его от воздуха рабочих

помещений путем настила рулонного ковра состоящего из двух- или трехслойного покрытия на битумной мастике.

6. При проведении текущей и заключительной демеркуризации осуществляется комплекс работ по удалению ртути, который состоит из следующих обязательных этапов:

- обследование объектов, направленные на выявление источника и степени загрязнения объектов ртутью;
- проведение механической демеркуризации, заключающейся в удалении капельной ртути и подготовке поверхностей для выполнения химической демеркуризации;
- проведение термической или химической обработки поверхностей конструкций и элементов оборудования, материал которых выдерживает термическое или химическое действие химической демеркуризации, заключающаяся в нагреве поверхностей демеркуризуемых объектов или обработке поверхностей специальными химическими препаратами – демеркуризаторами;
- капсуляция загрязненных ртутью конструкций и элементов оборудования, введение в пористые конструкционные материалы объекта химически связывающие ртуть соединения – в случае невозможности удаления ртути физическими и химическими методами и экономически обоснованными требованиями дальнейшей эксплуатации объекта;
- тщательное удаление и обезвреживание продуктов химической демеркуризации, а также удаление материалов, не подвергающихся химической демеркуризации (в основном пористые поверхности).

7. Важным этапом среди данных мероприятий является стадия выявления источника загрязнения с целью предотвращения дальнейшего загрязнения объекта. Заключение о степени загрязнения объекта является решающим при выборе способа демеркуризации поверхностей. Обследование помещения, как правило, начинают с анализа воздуха на содержание в нем паров ртути; в зонах

максимального загрязнения воздуха производится отбор проб твердых материалов – покрытий пола, штукатурки и т.д. В большинстве случаев анализ полученных данных позволяет выявить очаги ртутного загрязнения и применить наиболее эффективные методы их устранения.

V Порядок организации и проведения демеркуризации

1. Растворы демеркуризаторов применяют после механического сбора видимых капель ртути, но можно применять их и при наличии больших капельных загрязнений.
2. Растворы тетрахлорида углерода с оксидами хлора обильно наносятся на поверхности при помощи средств распыления (например, штатных распылителей). На участок с пролитой ртутью накладывается кусок оргстекла, который герметично заключает загрязненную поверхность. После этого демеркуризатор через равномерные расстояния (10-12) см вводится под пластину с помощью шприца или другого подручного приспособления. По окончании введения демеркуризатора проделанные в пластине отверстия заделываются скотчем. Для уменьшения времени демеркуризации демеркуризатор, находящийся под оргстеклом, щеткой или шваброй распределяется равномерно по поверхности.
3. Эффективность демеркуризации повышается при тщательном растирании растворов демеркуризаторов по поверхности. Время демеркуризации растворами на основе тетрахлорида углерода в зависимости от степени загрязнения поверхностей ртутью составляет несколько минут.
4. Спустя (20-30) мин. под пленку может быть введена вода, которая в течение нескольких минут взаимодействует с оксидами хлора с образованием слабых кислородсодержащих кислот хлора и понижает поступление оксида хлора в воздушную среду; для перевода продуктов демеркуризации в менее растворимые соединения вместо воды можно использовать сульфидные растворы щелочных металлов.
5. После нейтрализации демеркуризатора оргстекло снимается, продукты демеркуризации удаляются сухой чистой ветошью, после чего поверхность

обрабатывается сначала мыльной водой комнатной температуры, затем чистой водой и вытирается насухо ветошью.



Приложение Д ЗАО НДЦ НПФ «Русская лаборатория»

197022, Россия, г. Санкт-Петербург, Малый пр. П.С., д. 87, лит. А, этаж 2,

тел: +7 (812) 325-66-24, e-mail: office@ruslab.org

Лицензия Ростехнадзора № ДЭ-00-007005 от 11 января 2007 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор



ЗАО НДЦ НПФ «Русская лаборатория»

М.Я.Шпигель

Дата « 21 » 04 2016 г.

Акт о внедрении результатов кандидатской диссертационного исследования Новоселовой Елены Александровны

Комиссия в составе:

председатель: начальник управления ЭПБ ТУ, Науменко П.А.

члены комиссии: ведущий инженер, Бадритдинова Г.Р.

ведущий инженер, Филимонов Е.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы
«Методика демеркуризации хлорсодержащими рецептурами объектов
нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера»:

- разработанные способы демеркуризации поверхностей технологиче-ских площадок и оборудования объектов нефтегазового комплекса, на осно-ве

использования хлорсодержащих рецептур, применимых в условиях низких температур;

- разработанный метод определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса путем модификации метода Полежаева;

- разработанные методические основы организации процессов демеркуризации на основе предложенных хлорсодержащих рецептур в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при разработке деклараций промышленной безопасности на различных объектах промышленной безопасности, при разработке плана мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий (ПМПЛА), при разработке паспортов безопасности опасных производственных объектов, при разработке плана локализации и ликвидации аварий на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах (ПЛА).

Использование указанных результатов позволяет: повысить эффективность проведения демеркуризационных работ в самых разнообразных отраслях и ведомствах, сократить затраты на проведение демеркуризационных работ; повысить производительность труда при демеркуризации люминофоров люминесцентных ламп.

Акт выдан для предоставления в диссертационный совет.

председатель:



начальник управления ЭПБ ТУ, Науменко П.А.

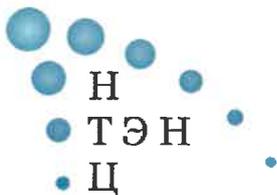
члены комиссии:



ведущий инженер, Бадритдинова Г.Р.



ведущий инженер, Филимонов Е.А.



234
**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
“ТЕХНОЛОГИЯ, ЭКСПЕРТИЗА и НАДЕЖНОСТЬ”
ЗАО НТЦ “ТЭН”**

РБ, г. Уфа, 450078, ул. Владивостокская 3А, тел./факс +7(347) 243-16-38,
р/с 40702810500090000004 в филиале ОАО “УралСиб” в г. Уфа, БИК 048073770,
к/с 30101810600000000770, ИНН 0278064134, КПП 027801001,
ОКОНХ 95120, ОКПО 50806079

№ 180 от 15.03.2016
на № 101 от 1.03.2016



«УТВЕРЖДАЮ»
Технический директор ЗАО НТЦ «ТЭН»
А.Р. Хисматуллин

Дата «15» 03 2016 г.

**Акт о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы
Новоселовой Елены Александровны**

Комиссия в составе:

председатель: генеральный директор, д.т.н. профессор Халимов А.Г.
члены комиссии: начальник отдела качества, д.т.н. Халимов А.А.
ведущий инженер, к.т.н. Галлямов А.М.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Методика демеркуризации хлорсодержащими рецептурами объектов нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера»:

- разработанные способы демеркуризации поверхностей технологических площадок и оборудования объектов нефтегазового комплекса, на основе использования хлорсодержащих рецептур, применимых в условиях низких температур;
- разработанный метод определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса путем модификации метода Полежаева;
- разработанные методические основы организации процессов демеркуризации на основе предложенных хлорсодержащих рецептур в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при разработке и экспертизе документации по промышленной безопасности, а именно:

1. при проведении технического аудита опасных производственных объектов;
2. при разработке деклараций промышленной безопасности на различных ОПО;
3. при разработке паспортов безопасности опасных производственных объектов;
4. при разработке плана локализации и ликвидации аварий на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах (ПЛА).

Использование указанных результатов позволяет: более точно провести оценку ущерба от аварий на объектах нефтегазового комплекса, оценить размеры вероятных зон действия поражающих факторов (токсическое поражение), повысить уровень готовности сил и средств к локализации и ликвидации последствий аварий на объектах нефтегазового комплекса.

Акт выдан для предоставления в диссертационный совет.

председатель:

генеральный директор, д.т.н.,
профессор Халимов А.Г.

члены комиссии:

начальник отдела качества, д.т.н.,
Халимов А.А.

ведущий инженер, к.т.н.,
Галлямов А.М.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

«УТВЕРЖДАЮ»
 Проректор по научной работе СПбГТИ (ТУ)
 Д.х.н. профессор _____

А.В. Гарабаджиу
 Дата _____ 2017 г.



Акт о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы
Новоселовой Елены Александровны

Комиссия в составе:

председатель: декан инженерно-технологического факультета д.т.н.
 профессор Мазур А.С.

члены комиссии: доц. каф. ИЗОС к.х.н Редин В.И.

доц. Каф. ИЗОС к.т.н. Колесников С.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы
 «Методика демеркуризации хлорсодержащими рецептурами объектов
 нефтегазового комплекса в условиях Крайнего Севера»:

- разработанные способы демеркуризации поверхностей технологических
 площадок и оборудования объектов нефтегазового комплекса, на основе
 использования хлорсодержащих рецептур, применимых в условиях низких
 температур;

- разработанный метод определения невидимого ртутного загрязнения после проведения демеркуризационных мероприятий на объектах нефтегазового комплекса путем модификации метода Полежаева;

- разработанные методические основы организации процессов демеркуризации на основе предложенных хлорсодержащих рецептов в условиях низких температур при чрезвычайных ситуациях,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в учебном процессе на кафедре инженерной защиты окружающей среды при разработке курсов лекций, практических занятий по вопросам определения ртути в воздухе и на поверхностях по дисциплинам «Промышленная экология», «Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг», а также при выполнении и успешной защите четырех дипломных работ.

По результатам разработки данной темы получен один патент RU № 2481161 «Способ демеркуризации поверхностей, загрязненных металлической ртутью».

Использование указанных результатов позволяет: повысить эффективность проведения демеркуризационных работ в самых разнообразных отраслях и ведомствах, сократить затраты на проведение демеркуризационных работ; повысить производительность труда при демеркуризации люминофоров люминесцентных ламп.

Председатель комиссии

декан инженерно-технологического

факультета д.т.н. профессор

Мазур А.С.

Члены комиссии: доц. каф. ИЗОС к.х.н.

Редин В.И.

доц. каф. ИЗОС к.т.н.

Колесников С.В.