

ІММОБІЛІЗАЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ЗОЛЬНИХ ВІДХОДАХ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

В.А. Білецька, В.І. Демура, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, Україна

А.В. Павличенко, ДВНЗ «Національний гірничий університет», Україна

Вивчено трансформацію рухомих форм важких металів у процесі детоксикації зольних відходів природними сорбентами. Доведено, що процеси сорбційної іммобілізації призводять до суттєвого зниження вмісту міграційноздатних форм важких металів I класу небезпеки у відходах. Визначено оптимальні умови проведення процесу детоксикації зольних відходів.

Діяльність людини неминуче пов'язана з утворенням твердих побутових відходів (ТПВ). Місця складування твердих відходів займають значні за площею території. Щорічно в Україні складається до 1,5 млрд. т твердих відходів. Тільки у результаті життєдіяльності міського населення України утворюється до 10 млн. т ТПВ. Один середньостатистичний мешканець Дніпропетровська викидає за рік 260 кг відходів [1-3]. Для зменшення об'ємів ТПВ застосовують методи термічної переробки. Одним з продуктів термічної переробки ТПВ є зола. Цей продукт термічної переробки ТПВ становить особливу екологічну небезпеку, внаслідок високої дисперсності та токсичності. Одним із факторів високої токсичності золи є наявність сполук важких металів (до 0,6% за масою) [4]. Тому у проблемі складування та захоронення таких відходів є актуальні питання, які необхідно вирішити для поліпшення екологічної безпеки та забезпечення сталого розвитку країни: достовірна оцінка ступеню токсичності відходів, їх детоксикація та утилізація.

Незважаючи на тривалість і велику кількість досліджень проблема детоксикації, утилізації та переробки побутових відходів остаточно не вирішена. На сьогоднішній день ступінь утилізації усіх без виключення відходів у світі в середньому становить 60 %, в Україні – лише 12 % [5]. Велике значення набуває пошук матеріалів, які здатні іммобілізувати важкі метали, що містяться у відходах, та призупиняти їх міграцію.

Масштаби надходження важких металів із відходів та накопичення їх у об'єктах довкілля неможливо оцінити без урахування геохімічних процесів. Визначення вмісту міграційноздатних (водорозчинних та рухомих) геохімічних форм металів у відходах дає можливість отримати більш достовірні показники класу небезпеки відходів та ризиків забруднення довкілля, бо саме ці форми обумовлюють міграційну здатність металів, їхню спроможність мігрувати за трофічними ланцюгами і, таким чином, надходити у організм людини.

Метою роботи є вивчення трансформації та іммобілізації рухомих геохімічних форм важких металів I класу небезпеки у процесі детоксикації зольних відходів сміттєспалювання з використанням природних сорбентів – осадових порід.

Об'єктом дослідження є зольні відходи Дніпропетровського сміттєспалювального заводу (ДССЗ). Вміст важких металів I класу небезпеки у золі ДССЗ наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Вміст важких металів I класу небезпеки у золі ДССЗ, мг/кг

Метал	Валовий вміст	Вміст рухомих форм	Вміст водорозчинних форм
Zn	7000	3400	0,88
Pb	1000	650	2,24
Cd	78	56	0,48

Запропоновані для детоксикації відходів сміттєспалювання природні сорбенти характеризуються значними поглинальними властивостями щодо важких металів [6]. Можливість використання таких матеріалів для детоксикації відходів базується на ідеї, що при взаємодії природного сорбенту з продуктом термічної переробки ТПВ відбувається трансформація ге-

охімічних форм знаходження важких металів, яка призводить до зміни їх рухомості та іммобілізації у відході.

Дослідження трансформації геохімічних форм важких металів у процесі детоксикації зольних відходів виконано для двох типів осадових порід різного літологічного та мінералогічного складу. При виборі порід враховувалися такі характеристики як ємність катіонного обміну (ЄКО) та вміст карбонатних мінералів (табл. 2). Саме ці показники обумовлюють іммобілізаційні властивості природних матеріалів – осадових порід. Суглинок, використаний для детоксикації золи, характеризується високим вмістом карбонатних мінералів, а некарбонатна глина відрізняється більшою ємністю катіонного обміну.

Таблиця 2 – Вміст карбонатів кальцію та магнію у породах та ємність катіонного обміну

Тип породи	Вміст карбонатів, %			Ємність катіонного обміну, мг-екв/100 г
	CaCO ₃	MgCO ₃	Σ карбонатів	
Суглинок	21,37	3,86	25,23	19,90
Глина	0,65	0,71	1,36	38,40

Експериментальне дослідження детоксикації золи виконувалися за наступною методикою: наважки золи та осадової породи-сорбенту у заданому співвідношенні змішували у сухому стані, після чого до суміші додавали певний об'єм дистильованої води, перемішували та залишали зразки до повного висушування. Водні та ацетатні витяжки з вихідної проби золи та зразків суміші після детоксикації готували за стандартними методиками.

У процесі детоксикації зольних відходів ставилася задача визначення оптимальної кількості сорбенту, яку необхідно використати для знешкодження золи. Тому лабораторні дослідження процесу детоксикації золи включало 4 серії експериментів, які виконувалися одночасно і відрізнялися масою золи та масою породи-сорбенту. За умов незмінної маси суміші частка породи-сорбенту, що використовувалась для детоксикації відходу, складала – 10; 20; 30 та 40 %.

Ефективність процесу детоксикації золи з використанням природних сорбентів оцінювалась за двома показниками: зміною вмісту водорозчинних та рухомих форм важких металів у золі після взаємодії з природними сорбентами та ступенем детоксикації відходу. На рис. 1-3 відображено зменшення кількості рухомих форм важких металів I класу небезпеки у золі після проведення її детоксикації.

Проведені дослідження зміни вмісту рухомих форм важких металів у процесі детоксикації зольних відходів різними типами порід дають можливість встановити основні фактори, що впливають на ступінь детоксикації та визначити найкращі умови для знешкодження відходу з використанням природних сорбентів.

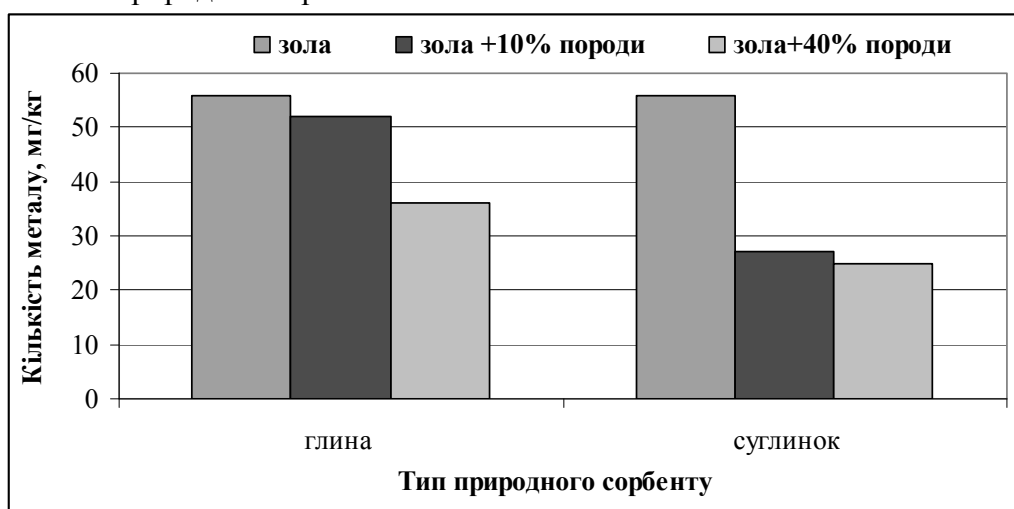


Рис. 1. Вміст рухомих форм кадмію у золі після її детоксикації природними сорбентами

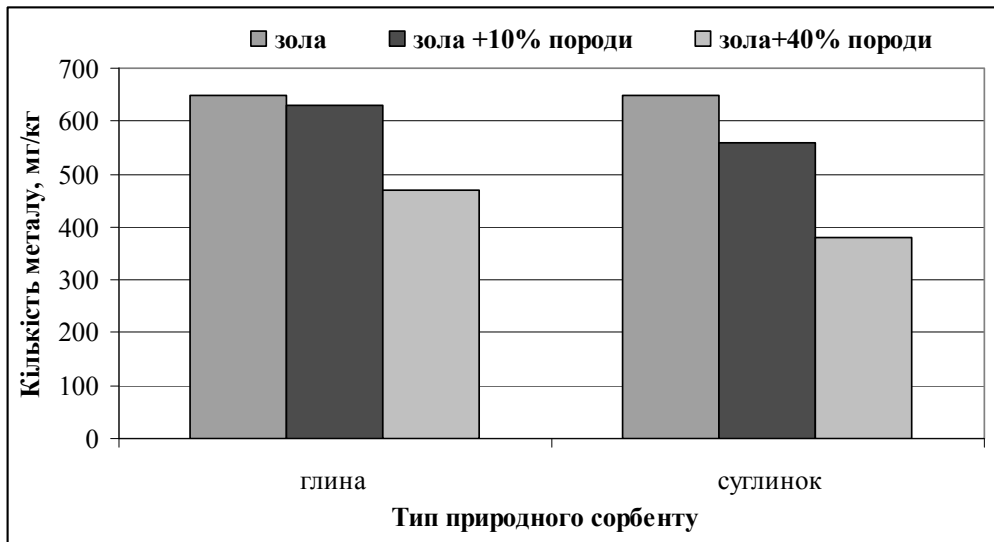


Рис. 2. Вміст рухомих форм свинцю у золі після її детоксикації природними сорбентами

Якісна оцінка присутності рухомих форм важких металів у золі показала, що при детоксикації золи із застосуванням природних сорбентів трансформації з рухомих до міцнозв'язаних форм підлягають усі досліджені метали одночасно. Повної іммобілізації важких металів у вивчених умовах детоксикації золи природними сорбентами не відбувається.

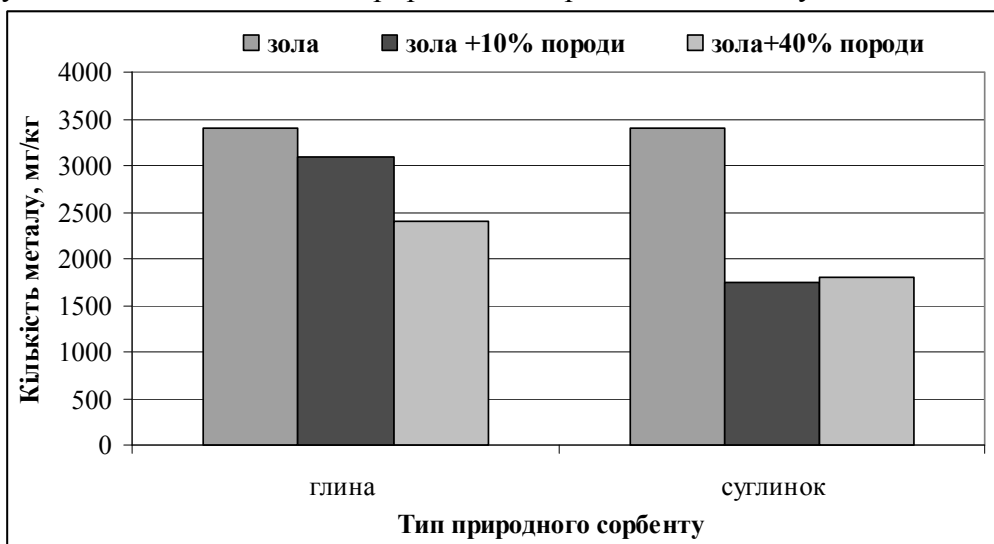


Рис. 3. Вміст рухомих форм цинку у золі після її детоксикації природними сорбентами

Діаграми наочно демонструють поглинальні властивості кожної з досліджених осадових порід щодо певного металу. Як видно з наведених діаграм, застосування суглинку карбонатного у якості сорбенту більшою мірою сприяє трансформації та іммобілізації рухомих форм важких металів I класу небезпеки у золі. У досліджених варіантах детоксикації відходу ефективно зниження вмісту рухомих форм цинку та кадмію було досягнуто навіть при додаванні найменшої частки сорбенту, що складала 10 % від загальної маси суміші.

Глина некарбонатна проявляє дещо нижчі сорбційні властивості щодо рухомих форм усіх досліджених важких металів у золі. Результати експерименту свідчать, що при використанні глини некарбонатної ефективність процесу іммобілізації важких металів у золі залежить від співвідношення «зола : порода». Збільшення частки породи, використаної для детоксикації золи, до 40 % дозволило значно зменшити вміст рухомих форм важких металів у золі.

Слід відзначити, що зниження токсичності золи відбувається за рахунок двох факторів: по-перше, внаслідок прояву поглинальних властивостей природного дисперсного матеріалу відбувається трансформація водорозчинних та рухомих форм важких металів у нерухомі, пе-

реведення токсичних елементів з розчинного стану до важкорозчинних сполук, по-друге, внаслідок розведення небезпечного відходу нейтральним, екологічно безпечним природним матеріалом зменшується відносний вміст важких металів у кінцевому продукті – суміші. Су-місний внесок цих факторів оцінювали за формулою:

$$\omega = \frac{C_0 - C_k}{C_0}$$

де ω – ступінь детоксикації відходу;

C_0 – вміст важкого металу у золі до детоксикації, мг/г;

C_k – вміст важкого металу у суміші після детоксикації, мг/г.

За цією формулою проводився розрахунок ступеню детоксикації золи щодо рухомих та водорозчинних форм важких металів I класу небезпеки з використанням природних сорбентів. Результати експериментів з вивчення впливу маси сорбенту на величину ступеню детоксикації водорозчинних та рухомих форм важких металів у золі наведено на рис. 4 та 5.

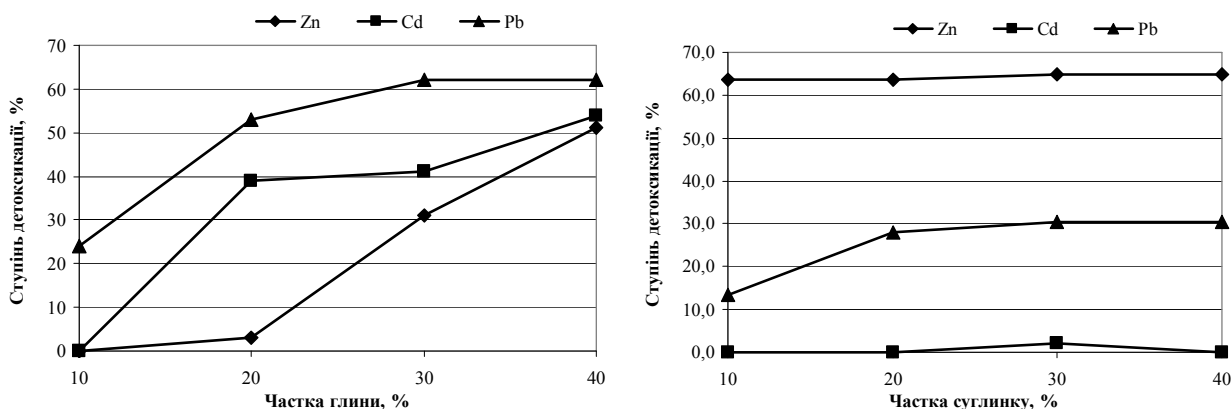


Рис. 4. Вплив маси сорбенту на ступінь детоксикації золи щодо водорозчинних форм важких металів

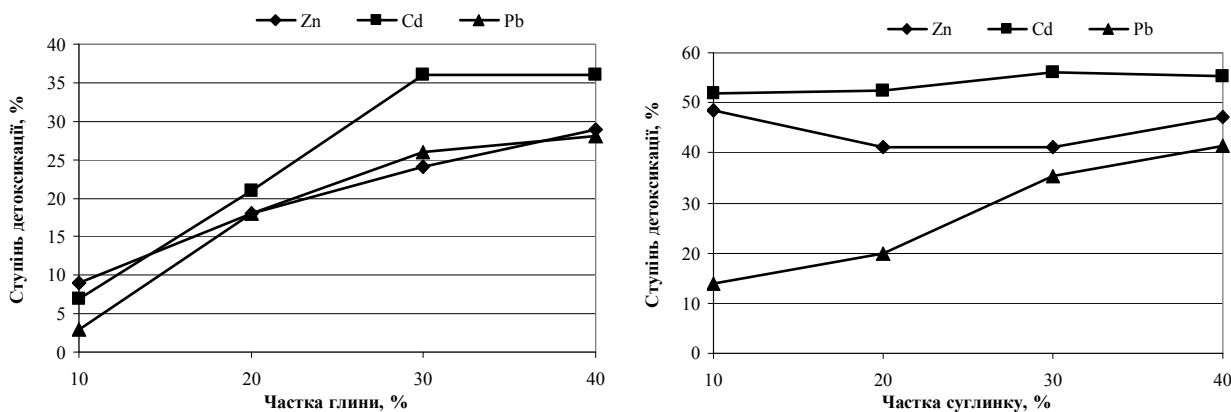


Рис. 5. Вплив маси сорбенту на ступінь детоксикації золи щодо рухомих форм важких металів

Визначено, що при знешкодженні відходу з використанням глини ступень детоксикації золи щодо водорозчинних та рухомих форм важких металів зростає зі збільшенням частки породи-сорбенту. Оптимальна частка глини-сорбенту для іммобілізації водорозчинних форм металів у золі складає щодо свинцю 30 %, цинку та кадмію – 40 %, для іммобілізації рухомих форм кадмію – 30 %, цинку та свинцю – 40 %.

Вплив маси сорбенту на ступінь детоксикації золи при використанні суглинку проявляється у меншій мірі (рис. 4, 5). Так, процес детоксикації золи щодо цинку та кадмію з використанням суглинку майже не залежить від маси сорбенту. Лише при іммобілізації рухомих форм свинцю маса сорбенту значно впливає на ефективність процесу, найбільша ступінь детоксикації досягнута при додаванні 40 % суглинку.

Оскільки фактор розведення золи сорбентом був однаковий при використанні будь-якого типу порід, для визначення ефективності дії сорбентів у процесі детоксикації відходів проведено порівняльний аналіз ступеню детоксикації з урахуванням внеску сорбційного поглинання важких металів породами. Ступінь знешкодження зольних відходів сміттєспалювання за рахунок сорбційної складової процесу детоксикації обчислювали за наступною формулою:

$$\omega_s = \frac{(C_0 \cdot m_B + C_{II} \cdot m_{II}) - C_K}{C_0 \cdot m_B + C_{II} \cdot m_{II}}$$

де ω_s – ступінь сорбційного знешкодження золи (за рахунок сорбційних процесів);

C_0 – вміст важкого металу у золі до детоксикації, мг/г;

C_K – вміст важкого металу у суміші після детоксикації, мг/г;

C_n – вміст важкого металу у породі, мг/г;

m_B – масова частка відходу у суміші;

m_{II} – масова частка породи-сорбенту.

У табл. 3, 4 наведено максимальні величини ступеня детоксикації золи (w) та ступеня сорбційного знешкодження золи (w_s) з використанням природних сорбентів, розраховані за наведеними вище формулами.

Таблиця 3 – Величини ступені детоксикації золи та ступені сорбційного знешкодження золи щодо водорозчинних форм важких металів, %

Метал	Сорбент – глина		Сорбент – суглинок	
	w	w_s	w	w_s
Zn	51	20	65	62
Pb	62	46	30	8
Cd	54	34	2	0

Таблиця 4 – Величини ступені детоксикації золи та ступені сорбційного знешкодження золи щодо рухомих форм важких металів, %

Метал	Сорбент – глина		Сорбент – суглинок	
	w	w_s	w	w_s
Zn	29	0	48	43
Pb	28	0	42	0
Cd	36	8	56	47

Отримані величини ступеню знешкодження золи ДССЗ за рахунок сорбційної складової дозволили встановити відмінності перебігу процесу детоксикації в залежності від літологічного складу порід. Експериментально встановлено, що найкращі сорбційні властивості щодо водорозчинних форм важких металів у золі має глина некарбонатна. Процес детоксикації золи з використанням цього сорбенту характеризується зменшенням вмісту водорозчинних форм усіх досліджених важких металів I класу небезпеки, які за ступенем знешкодження можна розташувати у наступний ряд: $Pb > Cd > Zn$.

Визначено, що використання суглинку для знешкодження золи сприяє зменшенню кількості водорозчинних форм тільки двох металів: свинцю та цинку. Слід відзначити, що відносно іммобілізації цинку, який міститься у золі ДССЗ у значній кількості, цей сорбент є ефективнішим порівняно з глиною: ступінь сорбційного знешкодження золи становить від 56 до 62 % в залежності від співвідношення «зола : порода».

Аналіз величин ступеню детоксикації золи, з урахуванням сорбційної складової показав, що суглинок, який відрізняється високим вмістом карбонатів, більшою мірою сприяє трансформації та іммобілізації рухомих форм важких металів, ніж некарбонатна глина. При використанні для детоксикації золи карбонатної породи відбувається зменшення вмісту рухомих форм кадмію та цинку, а при використанні глини некарбонатної – лише кадмію.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження показали, що процеси сорбційної іммобілізації призводять до суттєвого зниження вмісту міграційноздатних форм важких металів І класу небезпеки у зольних відходах. Вивчені природні сорбенти можна рекомендувати для детоксикації промислових відходів. При цьому слід враховувати, що ефективність процесу детоксикації відходів з використанням природних матеріалів залежить від декількох факторів: поглинальних властивостей порід, геохімічної форми металу та маси доданого сорбенту.

Список літератури

1. Севриков В.В. Состояние техногенной безопасности жизнедеятельности в Украине и перспективы ее улучшения / В.В. Севриков // *Екологія довкілля*. – К. – 2007. – №5. – С.56-66.
2. Косцов Е.Н. О мусоросжигании в Украине / Е.Н. Косцов, А.З. Рыжавский, О.Д. Осипенко [и др.] // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – К.: 1997. – №6. – С. 65-66.
3. Переметчик М.М. Стан екологічної безпеки в місті Дніпропетровську / М.М. Переметчик // *Екополіс*. – Д. – 2002. – №1 (11) – С. 9–29.
4. Вашкулат М.П. Поводження з побутовими і сільськогосподарськими відходами з позицій санітарних вимог / М.П. Вашкулат, А.І. Костенко, Р.Г. Нікула [та ін.] // *Довкілля та здоров'я*. – К., 2009. – №2. – С. 34 – 38
5. Батлук В.А. Проблемы утилизации отходов / Батлук В.А. // *Основы экологии и охрана окружающей природной среды: Учеб. пособие для ВУЗов*. – Львов. – 2007. – 232с.
6. Кроик А.А. О возможности использования глинистых пород для обезвреживания токсичных промышленных отходов / А.А. Кроик, В.Н. Лапицкий, Е.А. Борисовская // *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. – Дніпропетровськ, 2006. – № 25. – С. 195-199.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУНТАМИ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

А.А. Кроик, Днепрпетровский национальный университет им. Олесья Гончара, Украина

Установлено, что для полной количественной оценки процессов сорбции тяжелых металлов почвами необходимо определить коэффициенты распределения и значения предельной сорбционной емкости грунтов в зоне аэрации, что позволяет определить схему защиты подземных вод от загрязнения.

При решении проблем охраны окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами важную роль играют процессы, протекающие при взаимодействии тяжелых металлов с грунтами. Грунтовая толща является первой преградой на пути миграции тяжелых металлов. При фильтрации из прудов-накопителей и шламохранилищ, сточные воды, содержащие тяжелые металлы, проходят через зону аэрации, представленную различными литологическими разностями. При этом протекает ряд процессов, которые включают химическую и физическую адсорбцию, ионный обмен, образование химических соединений, соосаждение и др. За счет этих процессов часть тяжелых металлов будет задерживаться грунтом и не сможет поступать в подземные воды.

Известно, что тяжелые металлы при концентрациях, превышающих предельно-допустимые (ПДК), будут загрязнять подземные воды и сделают невозможным их использование в качестве питьевых.

Количественная оценка процессов массообмена между грунтами и растворами тяжелых металлов необходима для решения прогнозных задач загрязнения вод в промышленных регионах, химического загрязнения, для экологической оценки грунтов зоны аэрации, при проектировании