

В.А. Білецька, Н.Є. Яцечко, А.В. Павличенко

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТРАНСФОРМАЦІЇ ВОДОРозчинНИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ ДЕТОКСИКАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ**

*Проведено оцінку валового вмісту та кількості міграційноздатних форм важких металів у продуктах термічної переробки твердих відходів. Визначено пріоритетні метали-забруднювачі. Виконано комплексні дослідження процесів трансформації водорозчинних форм важких металів при взаємодії осадових порід із золою. Доведено, що процеси сорбційної іммобілізації приводять до суттєвого зниження вмісту міграційноздатних форм важких металів у відходах.*

---

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАНСФОРМАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДЕТОКСИКАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

*Проведена оценка валового содержания и количества миграционноспособных форм тяжелых металлов в продуктах термической переработки твердых отходов. Определены приоритетные металлы-загрязнители. Выполнены комплексные исследования процессов трансформации водорастворимых форм тяжелых металлов при взаимодействии осадочных пород с золой. Доказано, что процессы сорбционной иммобилизации приводят к существенному снижению содержания миграционноспособных форм тяжелых металлов в отходах.*

---

### **RESEARCH OF TRANSFORMATION PROCESSES OF WATER-SOLUBLE FORMS OF HEAVY METALS DURING DETOXICATION OF INDUSTRIAL WASTE BY NATURAL SORBENTS**

*The gross of heavy metals active forms substance into thermal processing of solid waste are estimated. The priority metals and pollutants are determined. The comprehensive study of water-soluble forms transformation processes of heavy metals in sediment ash interaction is completed. It is shown that the process of sorption immobilization leads to a significant reduction of active forms of heavy metals in the waste.*

---

Необхідність своєчасного знешкодження та утилізації промислових та побутових відходів є у теперішній час однією з найбільш важливих проблем геоєкології і охорони навколишнього середовища. На тепе-

рішній час в Україні площа звалищ перевищує 150 тис. га, на яких щорічно нагромаджуються до 1 млрд. т твердих відходів. З них кількість побутових відходів становить більш 12 млн. т на рік і щорічний їх

приріст складає майже 2% [1, 2].

У проблемі складування та поховання 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.

Діяльність людини неминуче пов'язана з утворенням твердих побутових відходів (ТПВ). Місця складування відходів займають величезні території. Тільки в результаті життєдіяльності міського населення України утворюється до 10 млн. т ТПВ: один середньостатистичний мешканець Дніпропетровська викидає за рік 260 кг відходів [3]. Одним з найбільш розповсюджених способів утилізації ТПВ є їх термічна переробка на сміттєспалювальних заводах (ССЗ) [4]. До одного з найбільш небезпечних твердих відходів ССЗ відноситься летюча зола, яка вміщує значну кількість важких металів. Важкі метали практично не підлягають біодеградації та навіть незначна їх доля у відходах призводить до значних збитків у порушенні екологічного стану території складування відходів. Тому цей продукт термічної пе-

реробки побутових відходів становить безпосередню загрозу для довкілля та потребує проведення детоксикації. Детоксикація відходів – це процес, який призводить до зниження токсичності відходів за рахунок зменшення в них вмісту токсичних компонентів.

Метою роботи є оцінка вмісту важких металів у золі ССЗ та дослідження можливості детоксикації золи за рахунок зниження міграційної здатності водорозчинних форм важких металів і відповідно ступеню токсичності відходів.

Об'єктом дослідження є зола сміттєспалювального заводу м. Дніпропетровська. Проведено експериментальні дослідження, які склалися з визначення валового вмісту важких металів та вмісту їх водорозчинних форм за стандартними методиками [5]. Валовий вміст контролювався з використанням методу спектрального аналізу, а вміст важких металів у водній витяжці визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Хімічний склад золи за результатами спектрального аналізу наведений у табл. 1, 2.

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ВІДХОДІВ ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТПВ

Таблиця 1

Об'єкт	Вміст, (мг/кг) · 10 <sup>-4</sup>										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Зола	40,4	7,10	2,78	0,78	1,16	2,00	0,16	18,0	1,74	5,70	2,60

Аналіз хімічного складу оксидів показав, що для золи характерний значний вміст оксиду кремнію та кальцію. Це свідчить про те, що такі відходи можуть використовуватися для виробництва будівних матеріалів.

Зразки золи сміттєспалювального заводу були досліджені на вміст 30 елементів, з яких було виявлено 18: барій, хром, свинець, олово, галій, нікель, цинк, цирконій, кобальт, титан, мідь, ванадій, германій, молібден, стронцій, марганець, вісмут, лантан. У відповідності з отриманими даними (табл. 2) найбільший вміст серед металів, що знайдені в золі, відповідає барію, свинцю, олову, цинку, титану; в шлаку відповідає барію, цинку, титану, марганцю. Окремо треба виділити групу важких металів, які, відповідно валового вмісту, можна розташувати у наступний ряд: для золи –  $Zn > Sn = Be > Pb > Mn > Cr > Cu > Bi > Ni > V > Co > Mo > Ge$ .

Ці елементи можна розділити за токсичністю на групи. Елементи I класу токсичності представлені свинцем, оловом, цинком, германієм, II класу токсичності хромом, нікелем,

кобальтом, молібденом, сурмою, міддю, III класу токсичності ванадієм, марганцем, барієм, стронцієм. Загальний аналіз складу золи дає широкий і різноманітний спектр хімічних елементів, які з одного боку є джерелом забруднення навколишнього середовища і впливають на здоров'я людей, а з другого – містять корисні інгредієнти.

#### ВАЛОВИЙ ВМІСТ МЕТАЛІВ У ЗОЛІ

Таблиця 2

Вміст, мг/кг	Елементи
1 – 10	<i>Ga, Co, V, Ge, Mo</i>
20 – 90	<i>Zr, Bi, Ni, La</i>
100 – 400	<i>Cu, Sr</i>
500 – 900	<i>Cr, Mn</i>
1000–2000	<i>Zn, Ti</i>
5000–7000	<i>Ba, Pb, Sn</i>

Для дослідження водорозчинних форм важких металів у золі були вибрані найбільш токсичні метали: *Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Cu, Cr, Mn*. Вміст важких металів у водорозчинній формі наведено на рис. 1.

Отримані дані свідчать про те, що частка вмісту важких металів I та II класу токсичності у водорозчинній формі складає 90%

(частка металів кожного класу 45%). Вміст важких металів III класу токсичності не перевищує 10%. Досліджена зола характеризується найбільшим вмістом водорозчинних форм наступних металів: свинцю, нікелю, хрому, цинку (від 0,9 до 2,3 мг/кг). Вміст інших металів не перевищує 0,6 мг/кг.

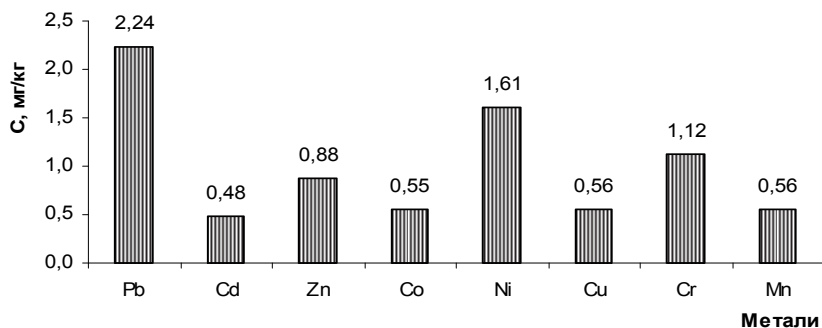


Рис. 1. Вміст водорозчинних форм важких металів у золі

Вміст водорозчинних форм важких металів відповідає такому ряду:

$$Pb > Ni > Cr > Zn > Cu > Mn > Co > Cd.$$

Оскільки із золи ССЗ будуть надходити у довкілля значні концентрації міграційно-здатних форм важких металів, досліджено можливість зниження токсичності цього відходу.

У основу рішення поставленої проблеми покладена концепція зв'язування важ-

ких металів природними дисперсними матеріалами – осадовими породами.

Експерименти з лабораторного моделювання процесів детоксикації золи за рахунок трансформації геохімічних форм важких металів виконувалися за наступною методикою: наважки золи та осадової породи у заданому співвідношенні перенесли до фарфорової чашки та ретельно перемішували речовини у сухому стані. Після чого добавляли від 4 до 10 дм<sup>3</sup> дисти-

льованої води (залежно від кількості суміші), добре перемішували суміш з метою зволоження, обмивали рештки речовин зі скляної палички ще 2 дм<sup>3</sup> дистильованої води, прикривали чашки фільтрувальним папером та залишали зразки до повного висихання суміші.

Висушені зразки суміші представляли собою зцементовану масу, тому її подрібнювали і розтирали у фарфоровій чашці, а потім переносили до конічної колби, куди додавали необхідний об'єм дистильованої води для приготування водної витяжки.

Ефективність процесу детоксикації золи з використанням природних сорбентів оцінювалась за двома показниками: зміною вмісту водорозчинних форм важких металів у відходах після їх взаємодії з природними сорбентами та ступенем детоксикації відходів.

Слід відзначити, що у запропонованому способі зниження токсичності золи відбувається за рахунок двох факторів: поперше, внаслідок прояву сорбційних властивостей природного дисперсного матеріалу відбувається трансформація водорозчинних форм важких металів у нерухомі, по-друге, внаслідок розведення токсичної золи екологічно безпечним природним матеріалом зменшується відносний вміст важких металів у кінцевому продукті – суміші.

Сумісний вклад цих факторів оцінювали за формулою:

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

де  $\omega$  – ступінь детоксикації;

$C_0$  – вміст важкого металу у золі (шлаку) до детоксикації, мг/г;

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

За формулою проводився розрахунок ступеню детоксикації золи з використанням природних сорбентів щодо водорозчинних форм кожного з восьми металів (свинцю, міді, марганцю, цинку, хрому,

кадмію, кобальту, нікелю), що містяться у золі.

Комплексні дослідження з вивчення трансформації міграційноздатних водорозчинних форм важких металів при взаємодії осадових порід із золою показали, що при використанні як сорбенту некарбонатної глини відбувається процес трансформації до міцнозв'язаних форм практично усіх досліджених важких металів.

Оцінка зміни вмісту водорозчинних форм важких металів у золі також свідчить про перевагу некарбонатної глини як сорбенту над карбонатними осадовими породами. Найбільш суттєво ця перевага проявляється у процесі детоксикації золи щодо водорозчинних форм міді та марганцю. Якщо карбонатними породами ці метали у водорозчинній формі не поглинаються зовсім, то застосування в якості сорбенту глини некарбонатної більш, ніж наполовину знижує вміст водорозчинних форм міді та марганцю у золі.

Процес детоксикації золи щодо водорозчинних форм кадмію, кобальту та хрому також більш повно відбувався при використанні як сорбенту глини некарбонатної (максимальна ступінь детоксикації для цих металів становила відповідно – 54, 33 та 69%). Застосування карбонатних порід характеризувалося набагато нижчими величинами максимального ступеню детоксикації золи – 20% для кадмію, 17% для кобальту та хрому.

Водорозчинні форми свинцю із золи найбільш повно поглинаються також некарбонатної глиною (62%). Використання для детоксикації золи карбонатних порід є значно менш ефективним, оскільки максимальний ступінь детоксикації золи щодо свинцю при застосуванні як сорбенту лесу та карбонатної глини не перевищує 45%, суглинку – навіть 30%.

На відміну від інших досліджених важких металів, процес трансформації водорозчинних форм цинку та нікелю у золі відбувається значно ефективніше при використанні в якості сорбенту саме карбонатних порід. Особливо це є характерним

для нікелю, максимальний ступінь детоксикації золи для нього склав при застосуванні суглинку – 37%, лесу – 51% та карбонатної глини – 57%. Для порівняння – використання глини некарбонатної дозволило знизити вміст водорозчинних форм нікелю у золі лише на 26%. Суглинок, лес та карбонатна глина проявили однакову здатність до поглинання водорозчинного цинку із золи при максимальному ступені детоксикації 65%. Поглинальна здатність некарбонатної глини щодо цинку у водорозчинній формі є на 20% меншою.

Таким чином, за своєю здатністю переходити з водорозчинних до міцнозв'язаних форм у процесі детоксикації золи з використанням природних сорбентів – осадових порід важкі метали можна розташувати у наступний ряд:



Таким чином, в результаті досліджень доведено, що дисперсні матеріали класу алюмосилікатів мають високі сорбційні властивості щодо важких металів, які присутні у золі. Визначено, що ступінь іммобілізації важких металів підвищується зі зростанням загального вмісту кожного з них і обмежується величиною граничної ємності поглинання сорбенту. Дослідження процесу детоксикації продуктів термічної переробки твердих відходів з використанням природних матеріалів показали, що різні породи мають неоднакові поглинальні властивості щодо певних металів. Тому питання вибору порід-сорбентів повинно вирішуватися з урахуванням хімічного складу промислових відходів, що підлягають детоксикації.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Суматохіна, І.М. Промислові відходи як чинник стану екологічної безпеки регіону: оцінка, картографія, управління [Текст] / І.М. Суматохіна, Н.М. Дук, О.А. Шевченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – К., 2008. – № 1. – С. 69-75.

2. Сметакин, А.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления [Текст]: уч. пособие для студ. ВУЗов / А.И. Сметакин. – К., 2000. – 134 с.

3. Севриков, В.В. Состояние техногенной безопасности жизнедеятельности в Украине и перспективы ее улучшения [Текст] / В.В. Севриков // Екологія довкілля. – К., 2007. – № 5. – С. 56-66.

4. Гриценко, А.В. Технологические основы промышленной переработки отходов мегаполиса [Текст] / А.В.

Гриценко, Н.П. Горах [и др.]. – Х.: ХНАДУ, 2005. – 339 с.

5. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв [Текст] / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.

## ПРО АВТОРІВ

Білецька Валентина Анатоліївна – с.н.с. НДІ геології Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара.

Яцечко Наталія Євгенівна – н.с. НДІ геології Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара.

Павличенко Артем Володимирович – к.б.н., доцент кафедри екології Національного гірничого університету.