

КАЛИНИХИН О.Н., КРАСНЯНСКИЙ М.Е. (ДОННТУ), РЕКУН В.В.  
(ИнФОРУ НАНУ)

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

*Одной из основных проблем термической переработки твердых бытовых отходов (ТБО) является наличие в шлаке после их сжигания тяжёлых металлов. В данной работе представлены результаты исследования содержания валовой и подвижной форм тяжёлых металлов в шлаковом остатке совместной термической переработки смолистых отходов КХЗ и ТБО.*

*Ключевые слова: бытовые отходы, тяжёлые металлы, шлаковый остаток*

Значительные объёмы накопления и образования твёрдых бытовых отходов на территории Украины заставляют искать новые пути их утилизации. Опыт термической переработки мусора в развитых странах мира показывает, что всё большее значение приобретают технологии, направленные на сжигание так называемых обогащённых комплексных смесей (RDF), сочетающих в своём составе как отдельные горючие компоненты бытового мусора (бумага, пищевые и садовые отходы), так и некоторые виды промышленных отходов, обладающих достаточно высокой теплотой сгорания[1-2].

Одним из видов такого рода отходов являются смолистые отходы коксохимических производств и, в частности, каменноугольные фусы и кислая смолка. Весьма важным является вопрос о наличии в шлаке сжигания таких смесей тяжёлых металлов. Ведь именно от присутствия в шлаке и золе сжигания ТБО тяжёлых металлов, зависит возможность использования их минеральной части для изготовления строительных изделий и материалов и другие применения их в народном хозяйстве. К сожалению, данные относительно содержания тяжёлых металлов в золе и шлаке сжигания смесей отходов КХЗ и ТБО в отечественной литературе практически отсутствуют. Тогда как данные иностранных источников[3-4] как правило касаются RDF на основе ископаемых минеральных топлив.

Целью авторов данной статьи стало выяснение влияния добавок каменноугольных фусов и кислой смолки к бытовому мусору на содержание тяжёлых металлов в шлаке, остающемся после сжигания данных смесей. Металлами, по которым проводился мониторинг, стали: свинец(Pb), никель(Ni), хром (Cr), медь(Cu), цинк(Zn), ртуть(Hg), кобальт(Co). Задачами, отвечающими поставленной цели исследования были: 1) Поиск статистически достоверного влияния добавки одного из отходов КХЗ на содержание валовой формы тяжёлых металлов в шлаковом остатке сжигания; 2) Анализ изменения миграционной способности металлов шлакового остатка, связанного с добавкой отходов КХЗ.

Литературные источники, а также исследования самих авторов[5-6], позволили в качестве базового состава бытового мусора, используемого в исследованиях, принять следующий (табл.1).

Очевидно, что исходный состав “сырья” отличался малым содержанием таких ликвидных компонентов бытового мусора как металл, стекло и пластик. Остаточное процентное содержание данных ингредиентов в мусоре, а также присутствие балластных составляющих в виде отсева и строительных отходов соответствовало наиболее пессимистичному варианту первичной сепарации мусора, характерной для его ручной переборки. Основными этапами получения исходной рабочей смеси ТБО стали: 1) Подбор основных компонентов смеси табл. 1; 2) Измельчение исходных компонентов до ср. размера 5 мм; 3) Дозирование и смешение компонентов бытового мусора; 4) Доведение пробы до величины средней влажности. Для этого в полученную рабочую смесь массой 1 кг добавлялась дистиллированная вода с целью доведения исходного образца до нормативной влажности 30%.

Полученная смесь тщательно перемешивалась. В качестве добавки к бытовому мусору использовались каменноугольные фусы и кислая смолка Донецкого КХЗ. Количество таких отходов, образующихся на КХЗ, составляет, соответственно в процентах от массы шихты, до 4% для кислой смолки и 2-4% для фусов каменноугольных. Именно данные виды коксохимических отходов являются наиболее крупнотоннажными, а вследствие переполнения ими абсолютного большинства шламонакопителей КХЗ Украины - наиболее опасными и требующими утилизации.

**Табл. 1.** Морфологический состав бытового мусора, используемого в исследованиях

№ п./п.	Компонент бытовых отходов	Процентное содержание компонента в отходах, %
1	Бумага, картон	35
2	Пищевые отходы	40
3	Пластик	2
4	Металл	1
5	Строительный мусор	2
6	Текстиль	3
7	Стекло	1
8	Садовые	4
9	Отсев (менее 15 мм.)	10
10	Прочие	2
Всего		100

Смешение бытовых и смолистых отходов КХЗ осуществлялось после предварительного нагрева последних на водяной бане в течение 15 минут.

Поставленные авторами задачи исследования потребовали в первую очередь выяснения вопроса о содержании валовой формы тяжёлых металлов в “чистых” ТБО, кислой смолке и каменноугольных фусах.

В качестве метода анализа валового содержания тяжёлых металлов как в “чистых” компонентах так и шлаковом остатке совместного сжигания использовался метод полуколичественного спектрального анализа. Следует отметить достаточно высокий предел обнаружения элементов, а также высокую экспрессность данного метода анализа, сделавшими его приемлемым для проведения подобного рода исследований, не смотря на то, что погрешность определения по данной методике составляет не менее 5%.

Результаты измерения содержания валовой формы тяжёлых металлов в исходных компонентах смесей представлены в табл. 2.

**Табл. 2.** Содержание тяжёлых металлов в компонентах исходных смесей

Наименование	Валовое содержание металла, мг/кг						
	Pb	Ni	Cr	C	Z	Hg	C
ТБО	51	140	190	12	24	10	4
Кислая	54	94	270	72	29	0	4
Фусы	46	105	125	71	24	0	5

Поиск статистически достоверного влияния добавки одного из отходов КХЗ на содержание валовой формы тяжёлых металлов в шлаковом остатке сжигания базировался на полном трёхфакторном эксперименте, описывающем влияние величины добавок кислой смолки каменноугольных фусов и температуры сжигания на содержание в шлаке того или иного тяжёлого металла [7]. Соответственно в качестве функции отклика эксперимента выступало усреднённое по двум испытаниям значение суммарного валового содержания в шлаке семи перечисленных выше металлов в мг/кг. В табл. 3 приведены натуральные значения факторов и интервалы их варьирования, используемые при планировании эксперимента.

Следует обратить внимание на выбор температурного интервала сжигания полученных смесей. Он отражает как температуры, достигаемые на отечественных мусоросжигающих установках, так и требования ЕС по высокотемпературному сжиганию бытового мусора. Варьирование процентного соотношения компонентов смеси тоже не было выбрано случайно, оно отвечает требованиям коммунальных служб Украины.

Подготовка проб к анализу, т.е. собственно сжигание исходных смесей проводилось следующим образом. В фарфоровые тигли помещались навески массой по 40 г. Далее тигли помещали в холодную муфельную печь и нагревали до 700 °С со скоростью 20 °С/мин. По достижению необходимой температуры производилась выдержка образцов при заданной

температуре в течении 1 часа. Далее муфель охлаждали и извлекали тигли со шлаковым остатком. Аналогично осуществлялось сжигание при 1000°C. Из полученных образцов отбирались усреднённые навески массой 2 г. Отобранные образцы предварительно измельчались.

**Табл. 3.** Натуральные значения факторов и интервалы их варьирования при планировании полного трёх факторного эксперимента

Факторы	Основной уровень	Интервал варьирования	Уровни	
			Верхний	Нижний
Добавка кислой смолки (X1), %	20	20	40	0
Добавка фусов (X2), %	20	20	40	0
Температура сжигания (X3), С°	850	150	1000	700

Таким образом, вышеописанные действия были осуществлены в следующем порядке и над следующими комбинациями рабочих смесей (табл.4).

**Табл. 4.** Порядок проведения эксперимента по определению влияния добавки смолистых отходов КХЗ на содержание тяжёлых металлов в шлаковом остатке

№ п.п.	№ п.п (с учётом рандомизации)	Добавка кислой смолки (X1), %	Добавка фусов (X2), %	Добавка мусора, %	Температура сжигания (X3), С°
1	2	0	0	100	700
2	6	40	0	60	700
3	5	0	40	60	700
4	8	40	40	20	700
5	4	0	0	100	1000
6	7	40	0	60	1000
7	3	0	40	60	1000
8	1	40	40	20	1000

Результаты проведённых измерений представлены в табл.5. Данные статистической обработки составленного экспериментального плана даны в табл.6.

Как оказалось, статистически значимый эффект добавки смолистых отходов КХЗ проявляется лишь в случае добавки кислой смолки. Графически результат обработки полного трёхфакторного плана может быть представлен в виде стандартизированной Парето-диаграммы отображающей р-тест значимости экспериментальных факторов.

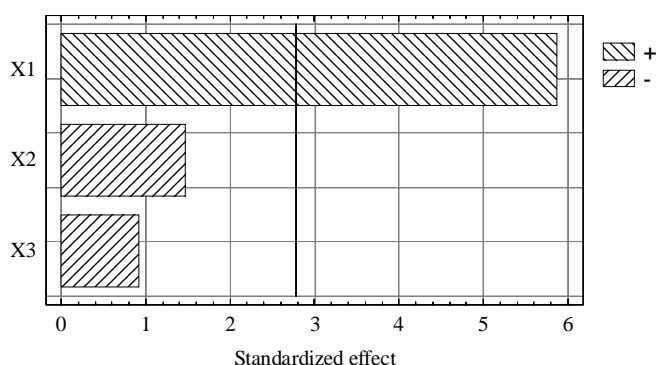
**Табл. 5.** Результаты анализа содержания валовой формы тяжёлых металлов в шлаковом остатке

№ п/п	№п/п (с учётом рандомизации)	Добавка кислой смолки (X1), %	Добавка флюсов (X2), %	Температура сжигания (X3), С	Валовое содержание металла, м/кг							
					Pb	Ni	Cr	Cu	Zn	Hg	Co	Суммарное валовое содержание тяжёлых металлов, м/кг
1	2	0	0	700	4470	120	180	1100	2080	0	36	7986
2	6	40	0	700	5110	111	222	830	2370	0	41	8684
3	5	0	40	700	4170	100	151	940	2400	0	33	7794
4	8	40	40	700	4910	89	180	740	2567	0	38	8524
5	4	0	0	1000	4230	98	110	990	2234	0	40	7702
6	7	40	0	1000	4915	93	204	710	2545	0	32	8499
7	3	0	40	1000	4540	87	140	780	2356	0	35	7938
8	1	40	40	1000	4900	73	110	701	2401	0	41	8226

**Табл. 6.** Результаты полного трёхфакторного эксперимента содержания валовой формы тяжёлых металлов в шлаковом остатке

№п/п	№п/п (с учётом рандомизации)	Суммарное валовое содержание тяжёлых металлов, м/кг			(С-Ст.ср) <sup>2</sup>	S <sup>2</sup>	Ср.ср.	Ср.-Ср.ср.	(Ср.-Ср.ср) <sup>2</sup>
		C1	C2	Ср.					
1	2	7974	7998	7986	33530	67070	7855	314.125	98670
2	6	8683	8685	8684	265100	530200	8483	-314.125	98670
3	5	7766	7822	7794	140700	281400	7855	314.125	98670
4	8	8546	8502	8524	125900	251900	8483	-314.125	98670
5	4	7603	7801	7702	218200	436400	7855	314.125	98670
6	7	8457	8541	8499	108800	217600	8483	-314.125	98670
7	3	7980	7896	7938	53420	106800	7855	314.125	98670
8	1	8233	8219	8226	3235	6470	8483	-314.125	98670

Standardized Pareto chart for C



**Рис. 1.** Стандартизированная Парето-диаграмма полного трёхфакторного эксперимента

Полученное регрессионное уравнение вида:

$$y = b_0 + b_1 * X_1$$

где X1 – величина добавки кислой смолки;

b0, b1 – коэффициенты регрессии (8169 и 314,125).

позволяет объяснить до 93,86% величины изменчивости суммарной концентрации тяжёлых металлов в шлаке совместного сжигания ТБО и смолистых отходов КХЗ

Анализ миграции металлов смесей в атмосферный воздух основывался на следующих простых соображениях:

1) Количество металлов, поступающих в атмосферный воздух вместе с "золой-уносом" может быть определено в виде разности количества металлов в исходных смесях до сжигания (табл.7) и остаточным количеством данных элементов в шлаковом остатке (табл.5) -

$$[C_{см.} - C_{ш.о.}];$$

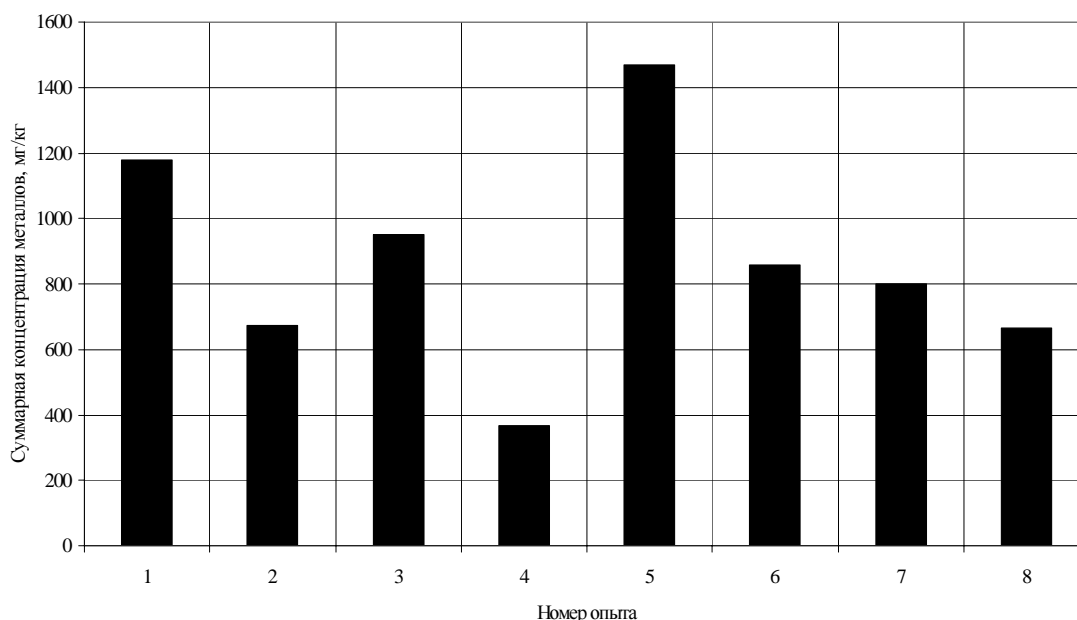
2) Показатели содержания валовой формы тяжёлых металлов в смесях могут быть определены расчётным путём исходя из соотношения компонентов смесей и данных табл.2.

**Табл. 7.** Валовое содержание металлов в исходных смесях

№ п.п.	Добавка кислой смолки (X1), %	Добавка фусов (X2), %	Добавка ТБО, %	Валовое содержание металла, мг/кг						
				Pb	Ni	Cr	Cu	Zn	Hg	Co
1	40	0	60	523	121	260	1050	264	6	45,6
2	0	40	60	493	126	164	1046	242	0	50,8
3	40	40	20	505	107	196	826	265	0	50,4

Полученные результаты представлены на рис.2 в виде столбиковой диаграммы отображающей динамику изменения эмиссии металлов в атмосферный воздух в зависимости от условий проведения эксперимента. Категории данных расположенные на оси абсцисс отражают порядковый номер проведения эксперимента в соответствии с табл. 4.

Поведение тяжёлых металлов в природных средах во многом зависит от специфичности миграционных форм и вклада каждой из них в общую концентрацию металла в экосистеме.



**Рис. 2.** Эмиссия тяжёлых металлов в воздух при различных условиях проведения эксперимента

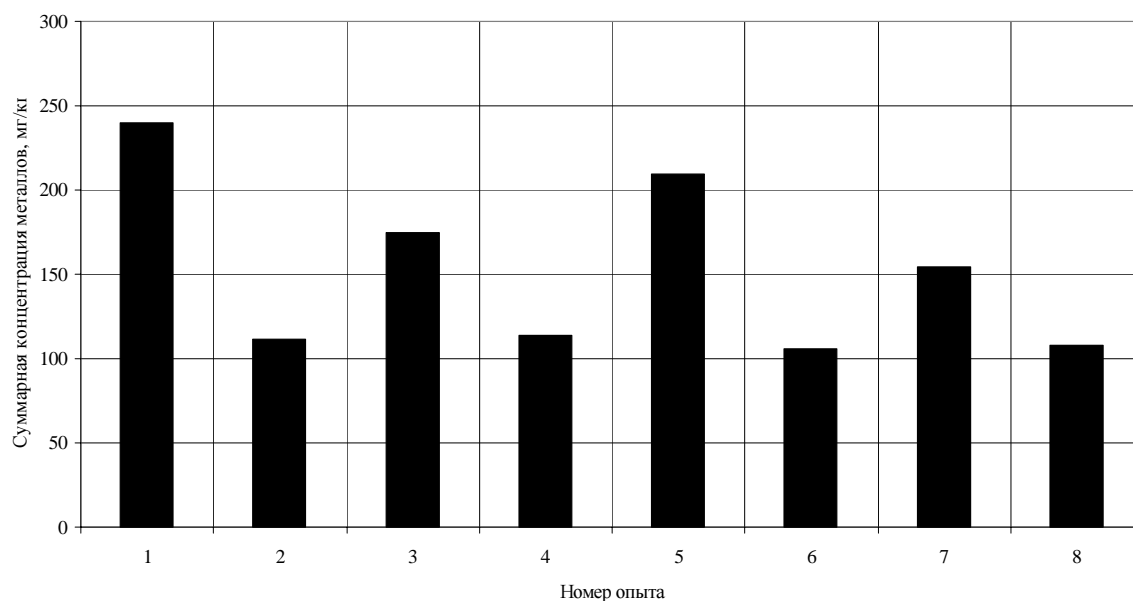
Для понимания миграционных процессов и оценки токсичности тяжелых металлов недостаточно определить только их валовое содержание. Очевидно, что показатель валового содержания тяжёлых металлов в шлаковом остатке не может считаться универсальным и всеобъемлющим так, как он всего лишь указывает на потенциальную опасность, связанную с присутствием того или иного микроэлемента в шлаке.

Более полную картину, характеризующую экологические риски, связанные с пребыванием того или иного материала в окружающей среде, может дать показатель содержания так называемых подвижных форм тяжёлых металлов в шлаковом остатке. Уровень содержания тяжелых металлов в почвах, контактирующих с золошлаковыми отвалами, зависит от ряда факторов: окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств последних, водно-теплового режима и геохимического фона территории. Однако общая закономерность такова, что с увеличением кислотности почв количество подвижных форм тяжёлых металлов в них возрастает.

В качестве эксперимента по определению подвижных форм металлов, содержащихся в шлаковом остатке, авторами была предложена экстракция из шлака подвижных форм металлов и определение остаточного содержания их валовых форм.

Эксперимент проводился в следующем порядке: шлак массой 20 г помешали в пластиковые сосуды, заполненные 500 мл 0.1 N раствора соляной кислоты. Сосуды взбалтывали и оставляли закрытыми на сутки при температуре 25°C. Далее раствор сливался и отфильтровывался на фильтровальной бумаге, полученный мокрый остаток просушивался в течение 30 минут при температуре 100°C. Образцы анализировались на содержание валовой формы тяжёлых металлов. Величина разности содержания элементов до и после проведения экстракции равна количеству элементов перешедших в раствор, т.е. подвижных фитотоксичных форм.

Аналогично анализу поступления металлов в атмосферный воздух результат исследования подвижных форм может быть представлен в виде столбчатой диаграммы отражающей зависимость поступления металлов в раствор от структуры шлакового остатка полученного на основе той или иной добавки КХЗ.



**Рис. 3.** Миграция тяжёлых металлов в раствор при различных условиях проведения эксперимента

Простое сравнение с данными табл. 8 позволяет говорить о том, что валовое содержание тяжёлых металлов в шлаковом остатке значительно превосходит допустимые нормативы их содержания в почве, однако вполне сопоставимо с аналогичными цифрами, полученными при анализе шлакового остатка сжигания муниципальных отходов.

Таким образом, проведенные исследования по определению номенклатуры и содержания тяжелых металлов в минеральной части шлакового остатка совместного сжигания ТБО и смолистых отходов КХЗ позволяют сделать следующий ряд **ВЫВОДОВ:**

1) Величина содержания валовой формы тяжёлых металлов в шлаковом остатке совместной переработки ТБО и смолистых отходов КХЗ определяется видом добавки; наибольшее суммарное количество металлов наблюдается при добавлении кислой смолки, что подтверждено статистически;

2) Величина эмиссии металлов в атмосферный воздух в случае добавления к ТБО смолистых отходов несколько ниже, чем при сжигании “чистых” ТБО, что, по-видимому, объясняется образованием более плотной структуры шлака;

3) Минимальное количество подвижных форм тяжёлых металлов наблюдается в случае добавки кислой смолки к ТБО, что, по-видимому, тоже объясняется более плотной структуры шлака.

**Табл. 8.** Предельно допустимых и ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов в почвах и шлаке сжигания ТБО [8].

№ п.п.	Металл	Содержание в почве валовой формы, мг/кг	Содержание подвижной формы в почве, мг/кг	Содержание в шлаке сжигания ТБО в валовой формы, мг/кг
1	Pb	32	6	4770
2	Ni	20	4	130
3	Cr	-	6	280
4	Cu	33	3	1140
5	Zn	55	23	2600
6	Hg	2,1	-	-
7	Co	-	5	30

#### Библиографический список

1. **Сметанин В.И.** Защита окружающей среды от отходов производства и потребления. М.: Колос, 2003 - с. 22
2. **A review of municipal waste combustion technology / Chappell Peter // Energy waste clean, green and profitable : pap. and Synop. presentat. conf., London, oct., 1991 / Inst. Energy .- London, 1991. – p. 11**
3. **Chimenos JM, Segarra M, Fernandez M.A, Espiell F. (1999)** Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *J Hazard Mater* A64:211–222
4. **Wiles C.C. (1996)** Municipal solid waste combustion ash: state-of-the-knowledge. *J Hazard Mater* 47:325–344
5. **Пурим В.Р.** Бытовые отходы. Теория горения. Обезвреживание. Топливо для энергетики – М.: Энергоатомиздат, 2002 – с.39
6. **Изучение потоков вторичного сырья в твёрдых бытовых отходах г. Донецка / М.Е. Краснянский, А. Бельгасем, О.Н. Калинин - Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. Сб. науч. статей, О.:, ОЦНТЭИ, 2004 – с.219-222**
7. **Васильев В.И.** Аналитическая химия Т.2 М.: ВШ, 1985 – 232 с.
8. **Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) тяжёлых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение №1 к перечню ПДК и ОДК №6229-91): Гигиенические нормативы.** М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1995. - 8с.

© Калинин О.Н., Краснянский М.Е., Рекун В.В. 2004

УДК 622.867:623.455.1

ОНАСЕНКО А.А. (ПО «Шахта им. Ф.Э.Дзержинского ГП «Ровенькиантрацит»)

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ГАЗОЗАЩИТНОМ КОСТЮМЕ С ВОДОЛЕДЯНОЙ СИСТЕМОЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

*Приведены математическая модель и метод расчёта динамики температуры и содержания вредных веществ в оболочке теплогазозащитного костюма и в подкостюмном пространстве в зависимости от температуры и содержания в окружающей среде. Результаты исследований использованы при разработке противотеплогазозащитного костюма и позволяют прогнозировать защитную его способность с учетом химико-физических свойств материала оболочки, мощности источников вредных веществ и теплоты.*