

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ ТБО

Дорофеев В.С., Жудина В.И., Майстренко О.Ф. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

В статье представлены исследования содержания и выщелачиваемости тяжелых металлов из продуктов сжигания твердых бытовых отходов (ТБО). Приведены некоторые возможные способы иммобилизации тяжелых металлов содержащихся в ТБО.

Анализ литературных сведений показывает, что тяжелые металлы являются наиболее опасным загрязнителем окружающей среды. Они содержатся и в продуктах сжигания бытовых отходов.

Исследования проводились для твердых продуктов сжигания заводов Днепропетровска, Киева, Севастополя и Харькова.

Химические исследования продуктов сжигания ТБО показали: содержание кадмия, свинца, меди, выше, чем верхний предел содержания этих веществ в обыкновенной почве. В почве, в среднем, содержится свинца 10 мг/кг, меди 20 мг/кг, цинка 50 мг/кг, никеля 40 мг/кг. Тяжелые металлы довольно прочно удерживаются почвой, поэтому их миграция из продуктов сжигания в почву, затем в грунтовые воды не значительна. Летучесть тяжелых металлов мала, поэтому миграционный воздушный показатель не считают лимитирующим. Лимитирующими показателями для различных тяжелых металлов являются транслокационный и общесанитарный. Коэффициенты транслокации очень высоки, например, в пшеницу и ячмень из почвы для цинка – 0,26; для меди – 0,14; свинца, кадмия, никеля – 0,04; кобальта – 0,02. ПДК_{гр} для зернопродуктов: цинк – 25 мг/кг, медь – 5 мг/кг, никель – 2 мг/кг.

Для оценки экологической опасности вызванной наличием тяжелых металлов в продуктах сжигания ТБО, наиболее эффективным является метод выщелачивания. Условия выщелачивания следует применять в зависимости от дальнейшего способа захоронения или их использования. Проанализируем ряд работ такого направления.

Для заводов Украины показано, что растворимость продуктов сжигания ТБО значительна: для золы, в среднем, 17,5%, для шлака 6,1%. Существует возможность загрязнения окружающей среды продуктами выщелачивания на свалках и при использовании этих зол и шлаков без

дополнительной обработки в промышленности строительных материалов. Нами ниже дан анализ выщелачиваемости тяжелых металлов из продуктов сжигания в различных условиях.

Был определен ряд показателей водной вытяжки продуктов сжигания ТБО Крымского завода, полученных при соотношении образец : вода – 1 : 50 и Харьковского и Киевского заводов – при соотношении образец : вода – 1 : 25, периодическим перемешиванием в течение двух суток при комнатной температуре (таблица 1).

Для сравнения в таблице 1 приведены среднее содержание тяжелых металлов в реках мира, а также требования нормативных документов для воды, используемой для орошения сельскохозяйственных культур. Последний показатель выбран на случай фильтрации воды через золошлаковые отвалы или основания дорог, построенных с использованием золошлаковых отходов.

Следует отметить, что:

- для рек Украины средние концентрации никеля, кобальта, марганца, свинца и хрома несколько выше среднемировых показателей, приведенных в таблице 1;

- по экологическим показателям (оценка опасности загрязнителя почв тяжелыми металлами, вносимыми с водой) вода для орошения II класса уже небезопасна. При орошении водами III и IV класса, концентрация свинца и кадмия превышает ПДК соответственно в кукурузе в 11 и 6 раз, в люцерне в 17 и 6 раз и т.д. Употребление такой продукции небезопасно.

В водных вытяжках продуктов сжигания бытовых отходов Киевского и Харьковского заводов больше ионов кадмия, меди и никеля, чем в вытяжках Крымского завода, но меньше ионов кальция, магния, цинка.

В таблице 2 приведены результаты анализа водной вытяжки доли выщелачиваемого металла в % по отношению к их содержанию в исходной пробе. Полное выщелачивание исходной пробы определялось после сплавления ее с содой, поташом и нитратом калия.

Таким образом, доля выщелачиваемых водой металлов по отношению к их содержанию в исходных пробах, в основном не велика. Опасение, с точки зрения экологии, из рассмотренных металлов вызывает кадмий.

При антропогенном загрязнении атмосферы большая часть осадков имеет кислую реакцию. В связи с этим нами определялось выщелачивание тяжелых металлов из продуктов сжигания ТБО разбавленной 5% соляной кислотой (таблица 3).

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в водной вытяжке при соотношении образец : вода – 1 : 50 (Крымский завод),
образец : вода – 1 : 25 (Киевский, Харьковский заводы), среднее в реках мира и водах для орошения, мг/л

Показатели	Концентрация ионов в водной вытяжке						Среднее в реках мира	Вода орошения	
	Крымский		Киевский		Харьковский			I кл.	II кл.
	зола	шлак	зола	шлак	зола	шлак			
Никель	0,12	0,18	0,54	0,19	0,62	0,63	0,002	0,08	0,08-0,2
Медь	0,21	0,19	0,83	0,83	0,83	0,83	0,08	0,08	0,08-0,2
Цинк	0,49	1,0	0,11	0,11	0,08	0,11	0,03	0,5	0,5-1,0
Кадмий	0,03	0,05	0,12	0,19	0,16	0,18	-	0,005	0,005-0,01
Свинец	0,6	0,7	-	-	-	-	0,02	0,02	0,02-0,05
Марганец	0,12	0,16	0,14	0,14	0,14	0,14	0,5	0,5	0,5-1,0

Таблица 2

Доля растворимой в воде части металлов по отношению к его содержанию в образце, %

Металлы	Показатели, %							
	Харьковский		Киевский		Крымский		среднее	
	зола	шлак	зола	шлак	зола	шлак		
Кальций	7,7	2,4	15,9	2,7	-	-	7,1	
Магний	0,95		1,4	0,4	-	-	0,7	
Кадмий	4,8	16,9	18,7	12,4	1,7	4,6	9,0	
Медь	4	2,5	1,6	2,3	4,08	1,71	2,7	
Марганец	0,5	0,4	0,3	0,5	-	-	0,4	
Цинк	0,057	0,106	0,055	0,149	-	-	0,09	
Никель	1,2	13	6,8	3,6	-	-	8,8	
Железо	0,71	0,35	0,29	0,42	-	-	0,44	

В таблице 3 приведено содержание тяжелых металлов в соляно-кислой вытяжке, полученный при соотношении образец : раствор соляной кислоты – 1 : 125, при периодическом перемешивании и комнатной температуре в течение 2 суток.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в соляно-кислой
вытяжке, мг/л

Образец	Медь	Свинец	Цинк	Хром	Кадмий
Зола	7,29	27,6	9,32	3,526	1,357
Золошлаковая смесь	9,45	19,4	8,64	2,96	1,045
Шлак	6,76	20,2	8,29	4,15	1,045

Количество тяжелых металлов, выщелачиваемых из равных по массе образцов в кислой среде, всегда выше чем в нейтральной. В таблице 4 приведено соотношение тяжелых металлов, выщелачиваемых из образцов в кислой и нейтральной среде.

Таблица 4

Отношение содержания тяжелых металлов, выщелачиваемых из образцов, в кислой среде к содержанию их в нейтральной среде

Образец	Медь	Свинец	Цинк	Хром	Кадмий
Зола	18,4	50,2	52,9	2,78	130,8
Золошлаковая смесь	36,4	73,5	12,7	4,06	50,4
Шлак	35,2	23,8	17,3	1,68	38,2

Более высокое соотношение указывает на меньшую выщелачиваемость металла в нейтральной среде [1].

Учитывая полученный высокий коэффициент выщелачивания металлов подкисленной водой, а также практику разложения пробы для определения металлов кислотами, нами проведено определение металлов для одного и того же образца шлака Киевского и Харьковского заводов при полном растворении пробы после сплавления с содой, поташом и нитратом калия (I), при разложении пробы соляной кислотой в смеси с азотной (II) и в водной вытяжке (III). Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5

Определение доли металлов в шлаке по отношению к массе пробы, %
при различных способах разложения пробы

№	Доля металла по отношению к массе пробы, %					
	кадмий	медь	марганец	цинк	никель	железо
Шлак Киевского завода (фракция 0,63 мм)						
I	0,006	0,06	0,043	0,193	0,021	2,4
II	0,0016	0,02	0,06	0,17	0,016	2,1
III	0,00046	0,002	0,00035	0,0003	0,0005	0,009
Шлак Харьковского завода (фракция 0,63 мм)						
I	0,0045	0,12	0,08	0,345	0,018	3,3
II	0,0009	0,05	0,06	0,167	0,013	2,1
III	0,0004	0,002	0,00035	0,0003	0,0016	0,009

Теперь рассчитываем соотношение тяжелых металлов, найденных при полном разложении пробы в случае кислой вытяжки (А), при полном разложении и в водной вытяжке (В), в случае кислой и водной вытяжках (С). Для полного разложения пробы и разложения кислотами 0,5...0,72 г пробы обрабатывали по общепринятой методике и объем анализируемого раствора доводили до 250 мл. Водные вытяжки готовили следующим образом: 10 г пробы заливали 250 мл воды и объем фильтрата доводили до 250 мл. Результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6

Соотношение результатов определения тяжелых металлов при
различных способах разложения пробы

К	Определяемый металл					
	Кадмий	Медь	Марганец	Цинк	Никель	Железо
Шлак Киевского завода (фракция 0,63 мм)						
A	3,75	3,0	0,72	1,14	1,31	1,14
B	13,0	30,0	123,0	643,0	42,0	267,0
C	3,5	10,0	171,0	567,0	32,0	233,0
Шлак Харьковского завода (фракция 0,63 мм)						
A	5,0	2,4	1,33	2,07	1,38	1,57
B	11,3	60,0	229,0	1150,0	11,3	367,0
C	2,25	25,0	71,0	557,0	8,1	233,0

Коэффициент А показывает, что результат определения тяжелых металлов при мокром разложении пробы кислотами обычно в 1,5...2 раза, а для кадмия даже в 4...5 раз, меньше истинного значения. Коэффициент В показывает, что для кадмия, меди и никеля растворимость соединений в воде 1,5...9,0% от содержания в образце, а для марганца, цинка и железа на порядок ниже (0,17...0,6%), что согласуется с данными таблицы 2. Коэффициент С показывает соотношение выщелачиваемости концентрированной соляной кислотой с добавкой азотной кислоты и дистиллированной водой. Из анализа значений этого коэффициента можно сделать предположение, что кислотные дожди не увеличат существенно выщелачиваемости кадмия, меди и никеля из материалов, но увеличат выщелачиваемость марганца, цинка и железа по сравнению с обычными осадками (рН 7).

Коэффициенты А, В, С могут использоваться как коэффициенты корреляции результатов определения тяжелых металлов в продуктах сжигания ТБО различными методами.

Нами проведен анализ содержания металлов в продуктах сжигания в зависимости от размера фракций (таблица 7).

Таблица 7

Содержание металлов во фракциях, %

Металлы	Размеры фракций, мм			
	0,14...0,315	0,63...1,25	2,5...5,0	10,0...20,0
Кальций	19,1	18,0	12,5	10,0
Магний	2,9	2,9	4,3	3,0
Железо (III)	5,74	6,3	9,4	4,7
Медь	0,12	0,11	0,16	0,17
Кадмий	0,0076	0,0078	0,0072	0,0068
Натрий	2,1	3,6	5,2	2,2
Никель	0,43	0,47	0,46	0,67

Таким образом, существенного изменения содержания металлов с изменением размера фракций не наблюдается.

В исследованных нами пробах продуктов сжигания ТБО трех заводов Украины содержание тяжелых металлов изменялось в значительных пределах.

В золе, % : кадмий – 0,005...0,017; свинец – 0,15...0,5; цинк – 0,1...1,05; медь – 0,06...0,9; хром – 0,02...0,06. В шлаке, % : кадмий – 0,004...0,013; свинец – 0,1...0,25; цинк – 0,1...0,37; медь – 0,08...0,24; хром – 0,01...0,05; никель – 0,02...0,06; марганец – 0,09...0,12.

Из продуктов сжигания выщелачивается только часть содержащихся в них тяжелых металлов, концентрация последних в водной вытяжке превышает, как правило, ПДК для рыбохозяйственных водоемов и

питьевой воды, среднее содержание в реках и допустимое содержание для вод орошения I класса. Выщелачиваемость в кислой среде значительно выше, чем в нейтральной. Следовательно, при складировании продуктов сжигания возможно загрязнение почвы и воды близлежащих территорий растворимыми соединениями тяжелых металлов.

Одним из методов иммобилизации тяжелых металлов содержащихся в отходах является получение камня, в состав которого, наряду с отходами, входят различные вяжущие вещества [2]. Шлак от мусоросжигания подвергается измельчению, затем добавляется связующее вещество и полученный материал гранулируется. В измельченный шлак перед грануляцией рекомендуется добавлять золу-унос. В качестве связующего вещества используется битум или гидравлическое вяжущее, к которому для ускорения процесса можно добавить жидкое стекло. Полученный гранулированный материал можно использовать в качестве заполнителя для бетонов, вводя его в состав в количестве до 60%, при изготовлении бетонных блоков, предназначенных в качестве звукозащитных, кладочных элементов или для других целей.

Также возможно использование продуктов сжигания ТБО с целью получения строительных материалов (дорожных покрытий разного вида, материала для отсыпки дамб, звукоизолирующих и утепляющих плит, материалов для закрепления грунтов). При введении 5% шлакопортландцемента в шлак от сжигания ТБО получают материалы для упрочнения дорожного покрытия. Прочность образцов при сжатии в возрасте в 28 суток 10 МПа и не уменьшается после выдерживания в воде и при попеременном замораживании и оттаивании. Используют шлак как заполнитель в количестве 40...70% при получении горячих покрытий, и при получении холодных покрытий в смеси с гравием и битумной эмульсией [3].

Вывод. Продукты сжигания имеют выщелачиваемость тяжелых металлов сопоставимую с их выщелачиваемостью из традиционных строительных материалов (известняк, цемент, гипс). Поэтому, считаем, что этот показатель не накладывает ограничений на применение продуктов сжигания ТБО в производстве строительных материалов.

1. Губанова Е.Р. Экономико-экологическая мотивация освоения техногенных месторождений // Сб. научн. ст. ОЦНТИ – Одесса : 1999. – С. 35-38.
2. Отечественный и зарубежный опыт в области сбора, переработки и использования ТБО. – М. : ВИНТИ, 1985. – 82 с.
3. Опыт применения шлака, образующегося при сжигании мусора и продуктов регенерации в коммунальном дорожном строительстве. // АКХ им. Памфилова, – 10А160, 1985. – 36 № 4. – С. 154 – 158.