

17. Миронова Н.И. Третий – это опасно [Текст] / Н.И. Миронова. – Челябинск, 2001. – 58 с.
18. National Report on the State of Environment in 2012. – Bucharest [Текст]. – 2013 г. – 67 с.
19. Норми радіаційної безпеки України (НРБВ-97); Державні гігієнічні нормативи [Текст]. – Київ: Відділ поліграфії Українського центру Госсанепіднагляду Міністерства охорони здоров'я України, 1998. – 134 с.
20. Третий в биосфере [Текст] / В.В. Долін, О.В. Пушкарьов, І.Ф. Шраменко та ін. – К.: „Наукова думка” НАН України, 2012. – 223 с.

УДК 574,504.55,75, 501.75

*А.М. Касимов, д. т. н., професор,

**І.В. Удалов, к. т. н., доцент,

*ГП «УкрНТЦ «Енергосталь»,

**Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ В ЗОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЗОЛОШЛАКОВ УГОЛЬНЫХ ТЭС

Статья посвящена особенностям процессов миграции ионов тяжелых и редких металлов в почвах в зоне размещения золошлаковых отходов (ЗШО) угольных ТЭС Украины. Проведен анализ статистических данных использования различных видов топлива в Украине. Описан опыт утилизации ЗШО в странах Евросоюза. Определено, что для утилизации из ЗШО ценных компонентов необходимо знать их химический и фазово-минералогический состав, который, в свою очередь, определяется составом минеральной части исходного топлива и способом его сжигания. Рассмотрены основные свойства ЗШО твердотопливных ТЭС и пути миграции соединений тяжелых и редких металлов в почвах в районах их размещения по результатам авторских исследований. Описаны различные виды поглотительной способности почв. Выявлены и описаны основные пути миграции соединений ТРМ из террикона ЗШО в почву. Обобщен опыт использования доменных шлаков, топливных ЗШО и отходов угледобычи в качестве техногенного сырья при производстве вяжущих веществ, бетонов, и в дорожном строительстве.

Ключевые слова: отходы твердотопливных ТЭС, золошлаки, миграция элементов в почвах, тяжелые и редкие металлы, твердое топливо, уголь.

А.М. Касимов, І.В. Удалов. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ МІГРАЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ І РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ В ГРУНТАХ В ЗОНІ РОЗМІЩЕННЯ НАКОПИЧУВАЧІВ ЗОЛОШЛАКОВ ВУГІЛЬНИХ ТЕС. Стаття присвячена особливостям процесів міграції іонів важких і рідкісних металів у ґрунтах в зоні розміщення золошлакових відходів (ЗШО) вугільних ТЕС України. Проведений аналіз статистичних даних використання різних видів палива в Україні. Описаний досвід утилізації ЗШО в країнах Євросоюзу. Визначено, що для видобутку з ЗШО цінних компонентів необхідно знати їх хімічний і фазово-мінералогічний склад, який, у свою чергу, визначається складом мінеральної частини вихідного палива і способом його спалювання. Розглянуто основні властивості ЗШО твердотопливних ТЕС і шляхи міграції сполук важких і рідкісних металів у ґрунтах в районах їх розміщення за результатами авторських досліджень. Описано різні види поглинальної здатності ґрунтів. Виявлено та описано основні шляхи міграції сполук ТРМ з террикону ЗШО в ґрунт. Узагальнено досвід використання доменних шлаків, паливних ЗШО і відходів вугледобутку як техногенної сировини при виробництві вяжучих речовин, бетонів, і в дорожньому будівництві.

Ключові слова: відходи твердотопливних ТЕС, золошлаки, міграція елементів в ґрунтах, важкі і рідкісні метали, тверде паливо, вугілля.

Введение. Промышленная энергетика Украины включает тепловые электростанции (ТЭС) и энергетические объекты коммунального хозяйства различной мощности.

Анализ статистических данных использования различных видов газообразного, жидкого и твердого топлива в Украине (в пересчете на условное топливо (у. т.)) составляют соответственно, %: 49, 20 и 31. Показатели использования различных видов топлива на энергетических предприятиях Украины приведены в табл. 1, состав твердого топлива угольных бассейнов Украины – в табл. 2 [1–3].

Известно, что золошлаковые отходы (ЗШО), образующиеся при сжигании угля на ТЭС, являются крупнотоннажными. Для их транспортировки применяют, в основном, системы гидрозолоудаления, а также конвейерный транспорт. Анализ статистических данных позволяет говорить о том, что к настоящему времени в шламо-

накопителях, терриконах и отвалах ТЭС Украины накоплено более 370 млн т ЗШО на площади ~3170 га. При этом среднегодовой объем образования ЗШО достигает ~14 млн т. Сложившаяся ситуация с объемами ЗШО создает серьезные экономические и экологические проблемы предприятиям ТЭК в Украине в результате роста производственных затрат, стоимости природоохранных мероприятий и обеспечения охраны здоровья населения [1–5, 8, 11]. Например, Зуевская ТЭС складировает в собственном золоотвале более 800 тыс. т/год ЗШО.

Накопленный опыт утилизации ЗШО ТЭС в странах Евросоюза и США подтверждающий высокую эффективность их использования в экономическом и экологическом отношении. Однако в настоящее время доля используемых ЗШО в Украине весьма мала – всего порядка 1%. Для сравнения, в США используется около 20 % ЗШО, Европейские страны, где очень развит

Использование топлива на энергопредприятиях Украины

Вид топлива	ТЭК	Малая энергетика	Всего
Нефть, нефтепродукты, млн т/млн т у. т.	41/56	22/34	66/90
Уголь, млн т/млн т у. т.	128/90	77/34	206/124

Таблиця 2

Состав твердого топлива угольных бассейнов Украины

Угольный бассейн	Марка угля	Состав рабочей массы, %							Летучие, %
		W ^p	A ^p	S ^p	C ^p	H ^p	N ^p	O ^p	
Донецкий	Д	13	24,4	1,8	47	3,4	10,9	8,1	45
	Г	10	25,2	2,1	51,2	3,6	1,11	5,9	40
	ОС	5	23,8	2,1	61,9	3,2	–	2,2	19
	Т	6	25,4	1,6	61,1	2,9	–	1,2	12
Львовско– Волынский	Г	10	22,5	2,1	53,34	3,5	10,7	6,7	39
	ГЖ	8	32,5	2,1	8,7	3,3		4,3	36

промышленный симбиоз, используют около 70% образующихся ЗШО: в Великобритании – 60%, в ФРГ – 72 %, в Финляндии – 84 % [15–17, 20].

Установлено, что принципиальная идеологическая разница в подходах стран Евросоюза и Украины состоит в следующем: в развитых странах ЗШО называются побочным продуктом ТЭС и электростанции осуществляют предпродажную подготовку продукта, доводя ее характеристики до требований официальных строительных нормативных документов. В Украине и России ЗШО официально называют отходами, и электростанции предлагают потребителям именно отходы, а не технологически доработанный продукт с соответствием его характеристик требованиям строительных нормативных документов.

Анализ данных показывает, что в Западной Европе и Японии при ТЭС практически ликвидированы золоотвалы. Сухая зола поступает в силосы, емкость которых составляет 40–60 тыс. т, построенные рядом с ТЭС, и после лабораторного анализа золы, и доведения ее до соответствия нормативным требованиям, она перегружается в силосы–хранилища.

В Германии функционирует наибольшая на Европейском континенте фирма по использованию зол ТЭС – Bau Mineral (BM) – эта компания – связующее звено между ТЭС и строительной индустрией. Ежегодно BM реализует больше 3 млн. т ЗШО ТЭС [14].

Определено, что для утилизации из ЗШО ценных компонентов необходимо знание их химического и фазово–минералогического состава, который определяется составом минеральной части исходного топлива и способом его сжигания. При этом ЗШО являются своего рода концентраторами элементов, содержащихся в топ-

ливе [9, 10–13]. Химический состав ЗШО представлен оксидами SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO с незначительными примесями MgO, и щелочей Na₂O и K₂O, серы, частичками карбидов металлов, частичками кокса, несгоревшими частичками угля [15, 18, 19]. Золошлаковый материал отвалов украинских теплоэлектростанций: Змиевской, Углегорской, Трипольской и Ново–Мироновской ТЭС, которые работают в основном на углях Западного Донбасса, характеризуется высоким содержанием кремнезёма, умеренным – железа и глинозёма, низким – Ca, Na, K. Как правило, ЗШО содержат, % масс. [20]: SiO₂ – 50–58; Al₂O₃ – 18–25; Fe₂O₃ – 11–17; K₂O – 2,3–4,1; Na₂O – 0,5–1,35; TiO₂ – 0,9–1,1; CaO – 1,5–3,7; MgO – 1,7–3,1; P₂O₅ – 0,09–1,70; S – 0,6–0,5; Cl – 0,01–0,11.

Анализ данных показывает, что накопители ЗШО (рис. 1, 2) расположены в промышленно развитых районах; находятся на земной поверхности, породная масса в них дезинтегрирована; в ней присутствует значительное количество минеральных компонентов, в т.ч. водорастворимых. Среди них особое внимание привлекают компоненты, содержащие тяжелые и редкие металлы (ТРМ) – Co, Cd, Zn, Sc, V, Ni.

Выявлено, что данная особенность определяет сложность мероприятий по защите почвы от их вредного воздействия, а также высокие затраты на переработку и утилизацию ЗШО. Вследствие многообразия минеральных форм ЗШО необходима разработка утилизационных и природоохранных технологий, основанных на последних достижениях науки и техники, малоотходных и более эффективных, чем для обычных руд. Состав и строение ЗШО определяются рядом факторов, основными и важнейшими из которых являются:

- условия образования (добыча и обогащение угля, методы его сжигания и т.д.);
- особенности состава углей конкретного месторождения (возраст, степень метаморфизма и т.д.);
- физико–химические процессы, в результате особенностей климатического воздействия на складированные ЗШО, и ряд других [1–4, 6, 7].

Целью исследований являлось определение особенностей миграции ионов тяжелых и редких металлов в почвах в районе размещения ЗШО.

Установлено, что под длительным воздействием атмосферных осадков ЗШО интенсивно окисляются, выщелачиваются и разрушаются, что приводит к изменению минералогического и вещественного состава техногенных отходов, выносу входящих в их состав соединений ТРМ и образованию ореолов их рассеяния вокруг отвалов. При этом в приповерхностной зоне техногенных отложений под воздействием кислорода, осадков, фильтрационных полей и других факто-

ров происходят интенсивное растворение и миграция ионов ТРМ. При этом могут образовываться обедненные и обогащенные металлами участки с восстановленными и окисленными формами их нахождения.

Одним из важных направлений при исследованиях золошлаковых отвалов ТЭС является изучение их состава и путей миграции микропримесей в почве. Главными видами воздействия объектов промышленной энергетики на окружающую природную среду (ОПС) являются поступление в атмосферу, поверхностные и грунтовые воды, а также на земную поверхность токсичных компонентов сырья, полупродуктов, собственных отвалов производства.

Основными источниками воздействия твердотопливных ТЭС на ОПС являются организованные и неорганизованные пылегазовые выбросы, сбросы сточных вод и поверхностных стоков с территории шламонакопителей, золошлакоотвалов (рис. 3).

Таблица 3

Элементный химический состав ЗШО Змиевской ТЭС, мг/кг

Проба	Fe	V	Cu	Ti	Mn	Cr	P	As	Cd	Ni
1	2000	490	100	105	60	15	3	27	1,8	195
2	1930	373	94	104	65	13	8	26	1,3	169
3	2011	481	85	117	78	18	5	39	1,7	156

Таблица 4

Фазово–минералогический состав золы донецких углей

	Содержание, % масс.	Размеры, мкм	Форма и др. особенности
Полие гранулы	3	18–60	Прозрачные, близкие к натроизвестковым кремнеземистым стеклам
Угольная часть.	3	50–120	
Плавленый гранулят	15	12–240	Гранулы неправильной формы, кремнеземистого состава
Кварц	4	6–30	Обломки неправильной формы
Кремнистые породы	10	40–60	Обломки и агрегаты неправильной формы, полуоплавленные
Плагиоклазы	10	30–60	Слабооплавленные обломки
Полевые шпаты	8	10–20	Слабооплавленные обломки
Гипс, его полугидраты	1,5	15–20	Обломки неправильной формы
Глинистые минералы	1	6–30	Слабооплавленные обломки
Плавленый гранулят	2	6–100	Прозрачные бесцветные стекла состава $K_2O_xNa_2O_xAl_2O_3 \cdot xCuO_2$
Карбонаты	0,5	60	Кальцит, доломит, магнезит
Рудные минералы	2	30–80	Полностью изменены и оплавлены
Черный магнитный плавленый гранулят	22	6–30	Оплавленные непрозрачные обломки
Кристаллит, тридимит	15	120	Оплавленные зерна
Кварцполевошпатные сростки с примесью руд	3	60–80	Оплавленные зерна, стекла железистые типа шпинелей

Поступление пыли в атмосферу из стационарных источников и выпадение на территорию (г/кВт-ч//млн кг/год) в районах размещения ТЭС

Выбросы из стационарных источников	Виды топлива		
	Каменный уголь	Бурый уголь	Мазут
Пыль	1,4//4,49	2,7//4,99	0,7//0,73
Фтористые соединения	0,05//нет данных	1,11//нет данных	0,004//нет данных
Гидрокарбонаты	0,52// нет данных	нет данных	0,67// нет данных

В табл. 3. приведен фазово–минералогический состав золы донецких углей, в табл. 5 – данные о поступлении пыли в атмосферу и выпадение на территорию (г/кВт-ч//млн кг/год) в районах размещения ТЭС.

Фазово–минералогический состав золы донецких углей сжигаемых на большинстве ТЭС Украины приведен в табл. 4. Усредненные объемы пыли, поступающей в атмосферу, и выпадение на территорию (г/кВт-ч//млн кг/год) в районах размещения ТЭС Украины приведены в табл. 5.

Ниже приведены характеристики основных физико–химических свойств ЗШО Змиевской и Запорожской ТЭС. Топливом для электростанций является газовый уголь, мазут и газ. Природный газ в последнее время является подсветочным топливом, совместно с ним в качестве подцветки, используется мазут.

Система золошлакоудаления – гидравлическая, совместная, оборотная с перекачкой пульпы по золошлакопроводам на золоотвалы площадью 350–400 га. В них накоплено более 30 млн т ЗШО при ежегодном складировании их $\approx 3,5$ млн т. Золоотвал Змиевской ТЭС расположен юго–западнее станции, его длина >1200 м, ширина >1000 м и высота 10–15 м (рис. 4). Элементный химический состав ЗШО Змиевской ТЭС, приведен в табл. 3 (метод ААА) [6–13].

Зафиксировано, что мигрирующие растворы сквозь техногенные отходы поступают в почву, образуя техногенные геохимические аномалии, которые характеризуются широким комплексом металлов. Соответственно почвы обогащаются тяжелыми металлами и другими микроэлементами. Почва, в отличие от воздуха и воды – слабо подвижная среда. Миграция веществ в ней происходит очень медленно. Вследствие чего, в местах поступлений этих растворов формируются зоны с высоким содержанием металлов. Оценено, что распространение металлов в почвах с аномально высоким содержанием имеет локальный характер, и, сравнительно равномерное поле с невысоким уровнем концентраций, за пределами этих локальных зон.

Усредненный химический состав стоков из тела ЗШО ТЭС Украины приведен в табл. 6.

Характеристики отвальных углесодержащих пород, размещаемых в районах шахт Донбасса, приведены в табл. 7, усредненный химический состав проб золы углесодержащих пород – в табл. 8.

В процессе исследований выявлено, что существенную опасность представляет явление даже эпизодического возгорания углепородных отвалов, приводящее к появлению в их объеме слабых растворов H_2SO_4 и др. кислот (табл. 10) в результате поступления атмосферных осадков. Определено, что даже в потухших отвалах эти соединения сохраняются длительное время. Анализ растворимости (Р) сульфидов ряда ТРМ (см. табл. 11.) показывает, что большинство сульфидов (кроме PbS) под действием атмосферных осадков и в присутствии слабой H_2SO_4 переходят в раствор и поступают в почву и грунтовые воды, при этом они выявлены на значительном расстоянии от отвалов.

Одной из характерных особенностей почв является их способность поглощать различные растворимые соединения и взвеси из поступающих в них растворов. Различают механическую, физическую, физико–химическую и химическую поглотительную способности почв (ПСП). Механическая ПСП связана с пористостью грунта и выражается в его способности задерживать частицы, содержащиеся в подземных водах. Физическая ПСП обусловлена адсорбцией на поверхности грунтовых частиц молекул, поглощенных из раствора.

Отмечено, что физико–химическая ПСП связана со свойством обменивать катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ на катионы растворенных веществ. При этом химическая ПСП грунтов выражается в поглощении растворимых веществ из раствора с образованием в грунтах нерастворимых или малорастворимых солей.

Известно, что к кислым относят почвы, имеющие $pH=4,5-5,8$. В кислой среде соединения Cd , Co , Mn , Ni , Cr , Zn , кроме $Fe(II)$, находятся в растворимой форме, при этом в растворе присутствуют ионы Me^{2+} или частицы типа

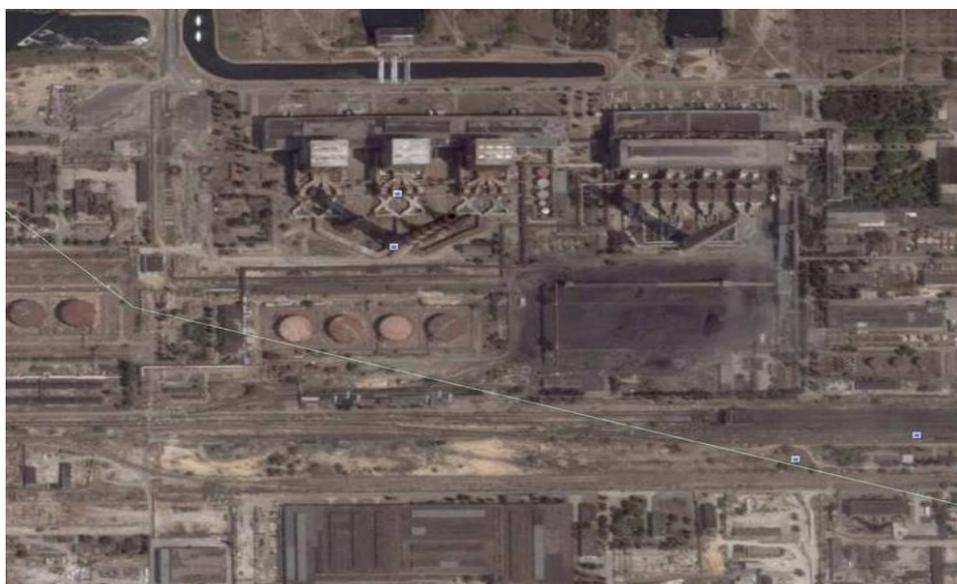


а)



б)

Рис. 1. Общий вид золошлакоотвала и шламонакопителя ТЭС: а) – Зуевской и б) – Углегорской (аэрофотоснимки)



а)



б)

Рис. 2. Общий вид Запорожской ТЭС – а) и панорама ТЭС и золошлакоотвала – б) (аэрофотоснимки)

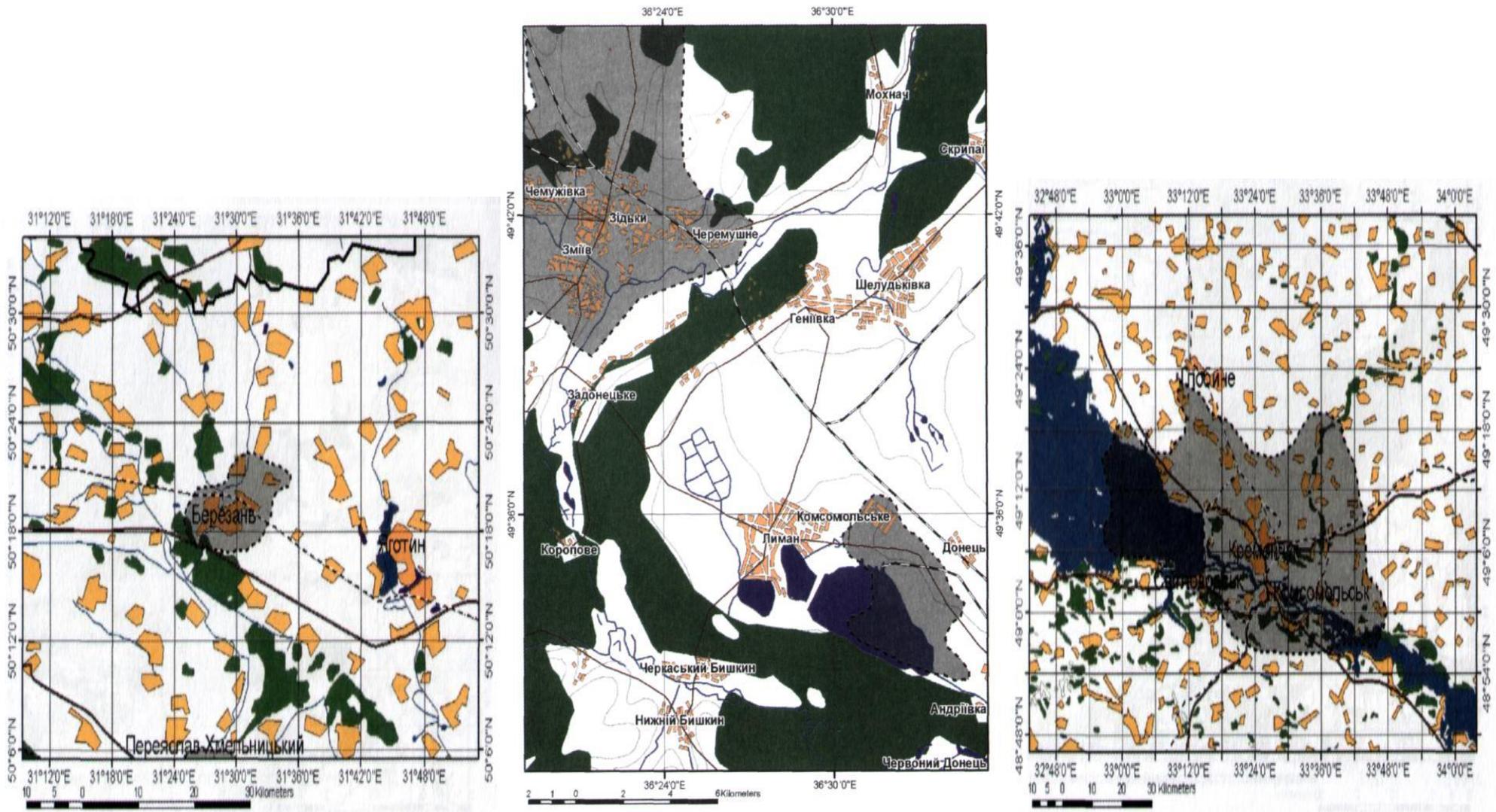


Рис. 3. Арелы загрязнения почв техногенной пылью пространственно распределенных источников Трипольской ТЭС



Рис. 4. Общий вид золошлакоотвала Змиевской ТЭС (аэрофотоснимок)

Таблица 6

Усредненный химический состав стоков

Элемент	Содержание, мг/дм ³ *	ПДК элементов в воде водоемов различного назначения		Кратность превышения ПДК*
		Хозяйственно-бытового назначения, мг/ дм ³	Рыбохозяйственного пользования, мг/ дм ³	
V	0,0046 – 0,23	–	0,001	4,6 – 230
Fe	0,14 – 0,39	0,3	0,1	1,4 – 3,9
Si	6,1 – 16,4	10,0	–	–
Mn	0,024 – 0,087	–	0,01	2,4 – 8,7
Cu	0,002 – 0,014	1,0	0,001 медь-ион	2 – 14
Mo	0,0009 – 0,067	0,25	0,0004 по Мо +6	2,3 – 170
As	0,2 – 0,9	–	0,05	4 – 18
Ni	0,0049 – 0,031	0,1	0,01 по иону	0 – 3,1
Ti	0,042 – 0,28	0,1	–	–
F	0,2 – 10	0,7	0,05	4 – 200
Cr	0,0026 – 0,051	0,5	0,005	0 – 10,2

*Использованы значения рыбохозяйственных ПДК

Таблица 7

Усредненные характеристики отвальных углесодержащих пород

Плотность, кг/дм ³	По всем классам крупности		Всплывшие, суммарный выход		Осевшие, суммарный выход	
	Содержание фракции, %	Зольность, % масс.	Содержание фракции, %	Зольность, % масс.	Содержание фракции, %	Зольность, % масс.
–1,8	8–9	4–5	8–10	4,5	100	82,3
1,8–2,0	4–4,5	18–20	11–13	9,4	91,3	85,0
2,0–2,2	2–2,5	33–36	14–16	12,1	87,3	93,1
+2,2	84–86	92–94	100	81,4	85,4	94,0

Таблица 8

Усредненный химический состав золы углесодержащих пород

Компоненты, % масс.									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅	C
58,0	12,5	18,8	0,85	1,75	0,85	0,95	0,15	0,5	9–14

Содержание химических элементов в отвальных породах

Элемент	Содержание, мг/кг	Кларк в осадочных породах
Hg	0,28–1,32	0,04
Pb	38,8–497,5	20
Cu	21,3 – 63,7	57
As	12,8 – 57,2	6,6
V	133–241,7	130
Mn	371 – 987	650
Cr	112,1–159,2	100
Mo	2 – 4	2
Li	53,9 –109,4	6
Cd	1,55–2,3	0,3
Zn	100–121,7	80
C	3,2–15,6% масс.)	–

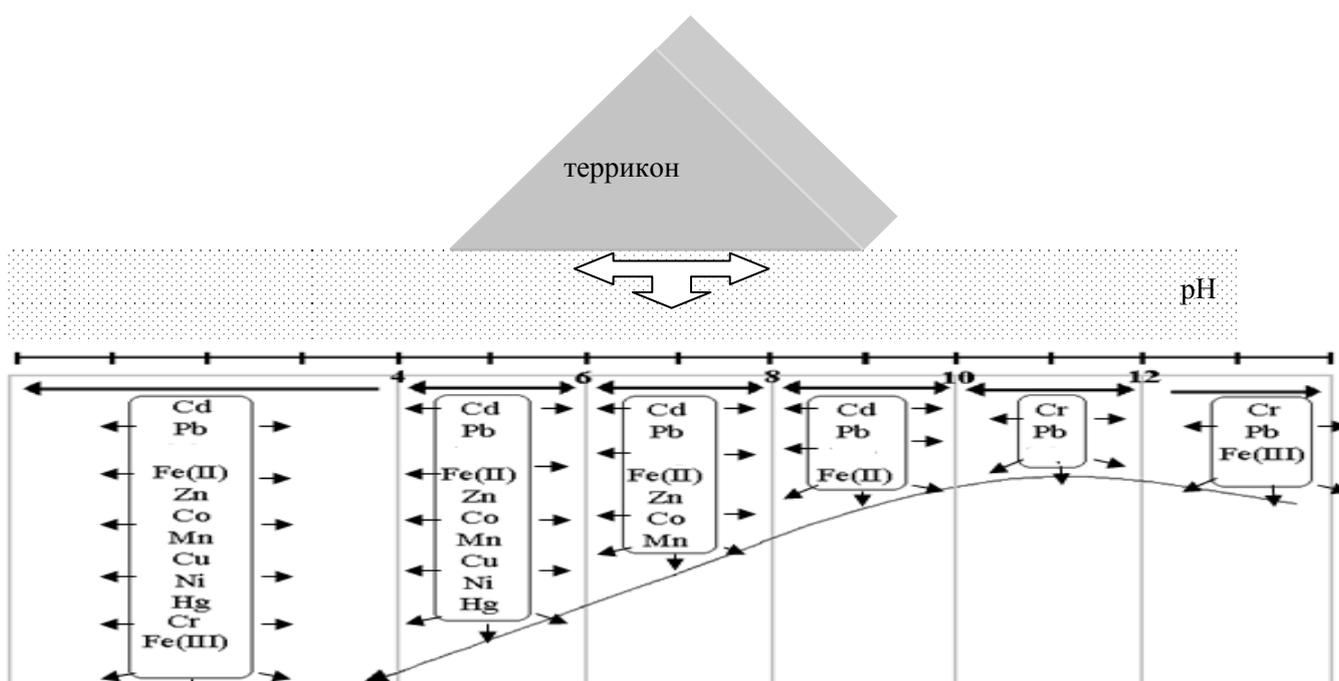


Рис. 5. Схема миграции соединений ТМ из террикона ЗШО в почву

Таблиця 10

Появление слабых растворов H₂SO₄ и др. кислот в процессе и после возгорания углеродных отвалов и терриконов

Тип реакций	Расчетная температура протекания реакций, °С
2FeS ₂ + 7,5O ₂ + H ₂ O = Fe ₂ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄ (при участии тионовых бактерий)	0–50
S + 1,5O ₂ + H ₂ O = H ₂ SO ₄	0–100
4FeS ₂ + 3O ₂ + 6H ₂ O = 4Fe(OH) ₃ + 8S	0–105
Fe S ₂ + 3O ₂ = FeSO ₄ + SO ₂ ↑	25–300
Fe S ₂ + 4H ₂ SO ₄ + O ₂ = FeSO ₄ + 5SO ₂ + 4H ₂ O	150–336
Fe S ₂ + O ₂ = FeSO ₄ + H ₂ S ↑ + SO ₂ ↑	150–336
S + H ₂ = H ₂ S ↑ S ₂ + 2H ₂ = 2H ₂ S ↑	150–200
S + 2H ₂ SO ₄ = 3SO ₂ ↑ + 2H ₂ O	200–336
S ₂ + 2O ₂ = 2SO ₂ ↑	248–261
2H ₂ S + 3O ₂ = 2SO ₂ ↑ + 2H ₂ O	250–300
2SO ₂ + H ₂ O + O ₂ = 2H ₂ SO ₄ (в водной среде)	20–90
H ₂ SO ₄ = H ₂ O + SO ₃	200–336
C + O ₂ = CO ₂ ↑ 2C + O ₂ = 2CO ↑	более 600
NH ₃ + CO = HCN + H ₂ O NH ₃ + C = HCN + H ₂	400–500

Растворимость сульфидов ТРМ

Сульфид	Произведение растворимости (ПР)	lgПР	Р в воде	Р при pH=2
			моль/дм ³	
ZnS	$1,7 \cdot 10^{-26}$	-25,77	$1,30 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
PbS	10^{-27}	-27	$3,16 \cdot 10^{-14}$	10^{-4}
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	-27,8	$1,26 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	-51,8	$1,26 \cdot 10^{-26}$	$1,6 \cdot 10^{-29}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	-17,3	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^6$

$[\text{Me}(\text{OH})^{(z-1)+}]$, в щелочной области $[\text{Me}(\text{OH})_n^{z-n}]$. В щелочной среде в растворенном виде находятся соединения Cr и Cd. Повышение значений pH способствует фиксации Cd, Co, Fe(II), Fe(III), Mn, Ni. На рис. 5 приведена схема миграции соединений ТРМ из террикона (отвала) в почву [6–13].

В [5] подтверждается очень высокая растворимости FeS при $\text{pH} \leq 7,5$ и достаточно высокая

растворимость сульфидов Zn, Pb и Cd при $\text{pH} \leq 3$. При более высоких значениях pH указанные сульфиды практически не растворяются.

На рис. 6–9 приведены данные о концентрациях ТРМ в почвах в районах размещения золошлаковых отвалов расположенных в Донецкой области.

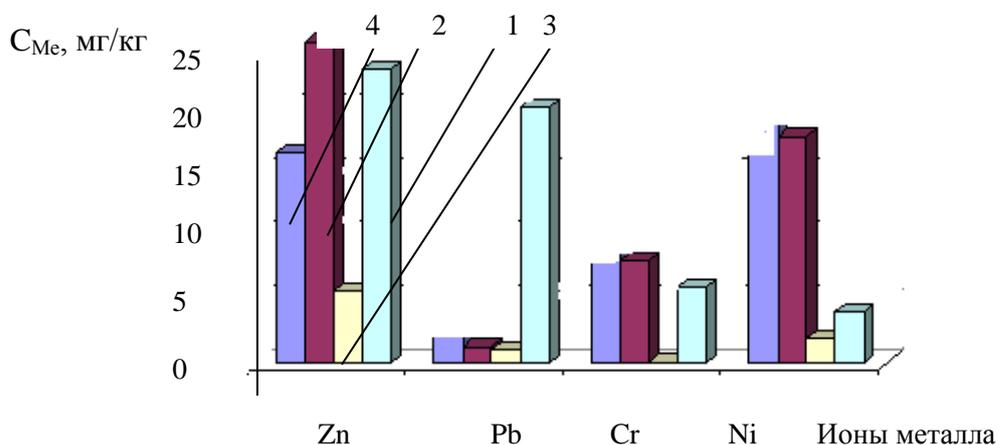


Рис. 6. Поступление соединений ТРМ из тела отвала ЗШО № 1 в почву при $\text{pH}=6,5$:
1 – ПДК металла; 2 – концентрация металла в почве на нижней границе отвала;
3 – то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 – то же в теле отвала

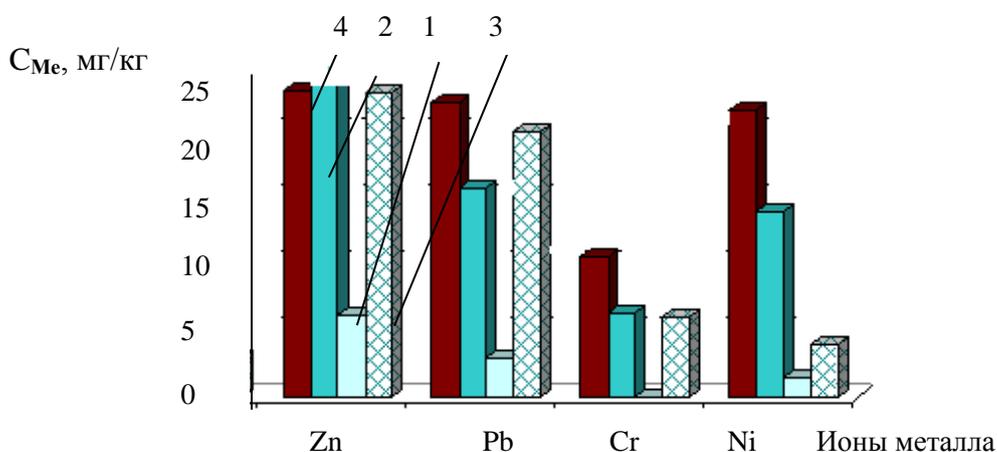


Рис. 7. Поступление соединений ТРМ из отвала ЗШО № 2 в почву при $\text{pH}=6,5$:
1 – ПДК металла; 2 – концентрация металла в почве на нижней границе отвала;
3 – то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 – то же в теле отвала

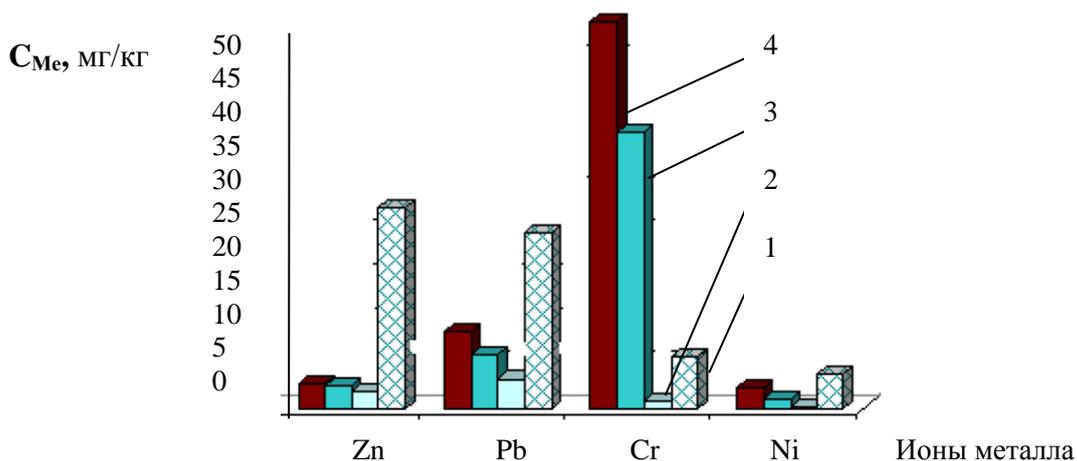


Рис. 8. Поступление соединений ТРМ из тела отвала ЗШО № 3 в почву при pH=6,5:
 1 – ПДК металла; 2 – концентрация металла в почве на нижней границе отвала;
 3 – то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 – то же в теле отвала

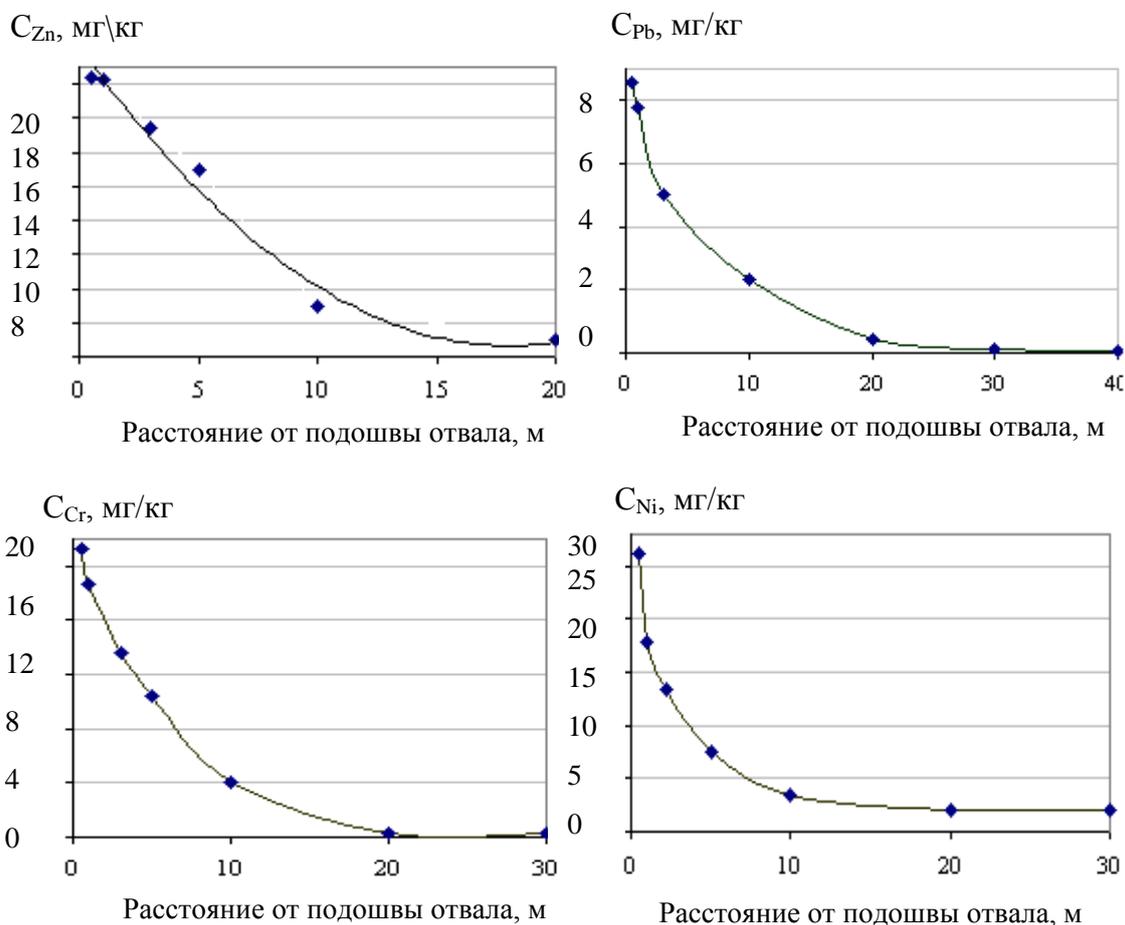


Рис. 9. Содержание ТРМ в почве в зоне размещения ЗШО в Донецкой области

Обобщив данные о химическом и минералогическом составе ЗШО необходимо добавить, что их правильнее считать обогащённым сырьём для различных отраслей промышленности. ЗШО можно использовать как добавки и наполнители в производстве широкого спектра строительных материалов: цемента, бетонов, растворов, кир-

пича, керамики и т. д. Они хорошо зарекомендовали себя при укладке в земляное полотно автомобильных дорог и в других производствах [16–18, 20]. При изготовлении силикатных изделий, глиняного кирпича, а также в качестве добавки к вяжущим веществам можно применять золу с содержанием кремнезёма не менее 40 %. В це-

ментной промышленности зола–унос ТЭС может применяться в качестве компонента сырьевой смеси при обжиге клинкера, активной гидравлической добавки при помоле цемента и компонента сырьевой смеси – при производстве известьсодержащих гидравлических вяжущих. С учётом области использования в портландцементы можно вводить 20–40 % золы в качестве активной минеральной добавки, а в кладочные цементы – до 50 % [17–19].

Выводы. Рассмотрена специфика негативного воздействия ЗШО на ОПС. Исследованы процессы миграции ионов тяжелых и редких ме-

таллов в почвах в районе размещения накопителей ЗШО угольных ТЭС в Украине. Проанализирован и обобщен опыт стран Евросоюза и США по обращению с ЗШО. Представлены пути решения сложившейся сложной ситуации в сфере накопления и обращения с ЗШО в Украине. Проанализированы данные по химическому и минералогическому составу ЗШО угольных ТЭС Украины. Обобщен опыт использования доменных шлаков, топливных золошлаковых отходов и отходов угледобычи в качестве техногенного сырья при производстве вяжущих веществ, бетонов, в дорожном строительстве и т.д.

Литература

1. Варламов, Г. Б. Теплоэнергетичні установки та екологічні аспекти виробництва енергії [Текст] / Г. Б. Варламов, Г. М. Любчик, В. А. Малярченко. – К. : Політехніка, 2003. – 228 с.
2. Касимов, А. М. Отходы горно–металлургического комплекса – потенциальная сырьевая база развития производства редких и тяжелых металлов [Текст] / А. М. Касимов // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 4/2(16). – С. 147 – 150.
3. Касимов, А. М. Технологии и оборудование [Текст] / А. М. Касимов, В. Т. Семенов, А. А. Романовский. – Х. : ХНАГХ, 2007. – 411 с.
4. Крайнюк, Е. В. Строительство автомобильных дорог при безопасном использовании фосфогипса и золошлаков ТЭС [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук / Е. В. Крайнюк ; ХНАДУ. – Х., 2004. – 39 с.
5. Касимов, А. М. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения [Текст] : монография / А. М. Касимов, Л. Л. Товажнянский, В. И. Тошинский, Д. В. Сталинский ; под ред. А. М. Касимова. – Х. : Изд. Дом НТУ «ХПИ», 2009. – 512 с.
6. Удалов, І. В. Оцінка впливу вуглеводобувних підприємств на стан ґрунтів Луганської області [Текст] / І. В. Удалов // Науковий журнал. « Геологія і геохімія горючих копалин ». – Львів. Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. – 2012. – № 1–2 (158 – 159). – С. 102 – 110.
7. Семиноженко, В. П. Промышленные отходы : проблемы и пути решения [Текст] : монография / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов. – Х. : Индустрия, 2011. – 510 с.
8. Пантелеев, В. Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС [Текст] : справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В. А. Мелентьев и др. – Л. : Энергоатомиздат. Ленинградское отд., 1985. – 288 с.
9. Формы нахождения токсичных металлов в загрязненных почвах Донецко–Макеевской и промышленно–городской агломерации [Текст] : тез. докл. междунаrodn. научн–практ. конфер. 26 – 28.03.1996 г. Киев / Т. В. Атабекян, Г. К. Еременко. // Экологические аспекты загрязнения окружающей среды. – Киев : Ч. 2. – С. 24–25.
10. Пути сокращения ущерба окружающей среде при размещении шламонакопителей промышленных предприятий [Текст] : зб.наук. пр. „Проблеми охорони навколишнього середовища та екологічної безпеки” / А. М. Касимов, А. А. Романовский. – Х. : Факт, 2004. – С. 237–244.
11. Отраслевая методика расчета количества отходящих, уловленных и выбрасываемых в атмосферу вредных веществ предприятий по добыче и переработке угля [Текст]. – Пермь : Минуглепром РФ, 1998. – 39 с.
12. Утилизация отходов тепловых электростанций Украины, использующих пылеугольное и жидкое топливо [Текст] : сб. научных трудов. / А. М. Касимов, А. А. Ковалев, А. М. Коваленко. // Вестн. ХНАДУ Вып. 52. – 2011. – С. 72–77.
13. Касимов, А. М. Миграция тяжелых и редких металлов в почвах в районе размещения золошлаковых отвалов угольных ТЭС [Текст] / А. М. Касимов, А. А. Ковалев, Н. И. Мисюра // Экология и промышленность. – 2011. – № 1. – С. 96–101.
14. Анализ технологий и методов утилизации твёрдых продуктов десульфуризации и частиц золы. – Украинский финансово–промышленный концерн "УФПК" [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.ufpk.com.ua/files/p3/analiz.html>
15. Челядин, Л. І. Техногенні матеріали та їх утилізація і вплив на екологію регіону [Текст] / Л. І. Челядин, В. Л. Челядин, В. Я. Тимошенко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2006. – № 1. – С. 80 – 86.
16. Никитин, А. Н. Шламовые отходы тепловых электростанций – источники загрязнения атмосферного воздуха и потенциальные ресурсы минерального сырья [Текст] / А. Н. Никитин, Е. В. Ермакова // Известия ТулГУ. Серия Физика. – Вып. 6. – 2006. – С. 96–111.
17. Сергеев, А. М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности [Текст] / А. М. Сергеев. – К. : Будівельник, 1984. – 120 с.
18. Золошлаковые отходы и их использование Техносферная и экологическая безопасность [Текст] : сб. матер. межвузовской студенческой научно–практ. конф. / А.С. Миронов / – Иркутск, ИргУПС, 2009. – С. 66–68.

19. Технология утилизации золошлаковых отходов твердотопливных электростанций : Сотрудничество для решения проблемы отходов [Текст] : материалы III международной конференции / В. В. Соловей, И. А. Воробьева, Т. В. Воловина / – Х., 2006. – С. 142.
20. Элинзон, М. П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов [Текст] / М. П. Элинзон, С. Г. Васильков. – М. : Стройиздат, 1980. – 223 с.

УДК 691.542: 665.71: 67.08

Н.С. Цанко, к. т. н., доцент,
Харківський національний економічний університет
імені Семена Кузнеця

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ НАФТОХІМІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ЦЕМЕНТУ

Стаття присвячена питанню можливості використання відходів нафто- та газопереробки у виробництві портландцементу. В загальному вигляді розглянуто світовий досвід використання відходів нафтопереробки у виробництві цементу та підтверджено, що це є найбільш екологічно безпечним засобом їх утилізації. Одночасно з вирішенням екологічних проблем забезпечується й ресурсосбереження за рахунок часткової заміни дорогих природних ресурсів відходами нафтовиробництва. Проведено аналіз існуючих екологічних проблем зберігання нафтошламів. Представлені основні результати дослідження складу відходів, а також розглянуто можливість їх використання у якості інтенсифікатора спікання у технології портландцементу. Описано технологію виробництва портландцементу та запропоновано склад сировинних сушішей з додаванням твердих відходів газопереробки. Теоретично розраховано енергію активації розкладання CaCO_3 при випалі цементу та встановлено, що введення оптимальної кількості добавки знижує енергію на 19,046 кДж/моль, що в подальшому дозволило знизити температуру випалу цементного клінкера на 200 °С. Наведено основні фізико-механічні властивості отриманих цементів. Доведено, що впровадження у виробництво розробленої технології отримання портландцементу є енергоефективним та сприяє вирішенню проблеми екологічної безпеки зберігання відходів нафто- та газопереробки.

Ключові слова: нафтопромисловість, відходи, портландцемент, випал, технологія, властивості, інтенсифікатор, енергозбереження.

Н.С. Цанко. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА. Статья посвящена вопросу возможности использования отходов нефте- и газопереработки в производстве портландцемента. В общем виде рассмотрен мировой опыт использования отходов нефтепереработки в производстве цемента и подтверждено, что это является наиболее экологически безопасным способом их утилизации. Одновременно с решением экологических проблем обеспечивается и ресурсосбережение за счет частичной замены дорогостоящих природных ресурсов отходами нефтепроизводства. Проведен анализ существующих экологических проблем хранения нефтешламов. Представлены основные результаты исследования состава отходов, а также рассмотрена возможность их использования в качестве интенсификатора спекания в технологии портландцемента. Описана технология производства портландцемента и предложен состав сырьевых смесей с добавлением твердых отходов газопереработки. Теоретически рассчитана энергия активации разложения CaCO_3 при обжиге цемента и установлено, что введение оптимального количества добавки снижает энергию на 19,046 кДж/моль, что в дальнейшем позволило снизить температуру обжига цементного клинкера на 200 °С. Приведены основные физико-механические свойства полученных цементов. Доказано, что внедрение разработанной технологии получения портландцемента в производство является энергоэффективным и способствует решению проблемы экологической безопасности хранения отходов нефте- и газопереработки.

Ключевые слова: нефтепромышленность, отходы, портландцемент, обжиг, технология, свойства, интенсификатор, энергосбережение.

Постановка проблеми. Сучасний стан екологічної безпеки України диктує жорсткі вимоги до проблем утилізації промислових відходів, зокрема відходів нафто- та газовидобування. Нафтопромисловість в силу специфіки своєї діяльності є потенційно небезпечною для навколишнього середовища. Це обумовлено токсичністю вуглеводнів, що добуваються, та супутніх їм речовин, які використовуються в технологічних процесах та належать к 3–4 класам небезпеки.

У теперішній час абсолютна більшість країн Євросоюзу виявляють солідарність у тому, що потрібно уникати утворення відходів або використовувати їх для відновлення енергії та матеріалів, бо з екологічної та економічної точки зору це є оптимальним рішенням. Одним з пріоритетних напрямів інноваційних трансформацій в екологічному напрямку в Україні є реформування діяльності по сбору та вторинній переробці

відпрацьованих продуктів нафто- та газовидобування.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Світовий досвід доводить, що цементна промисловість є унікальним та ефективним утилізатором найширшого спектру техногенних відходів – від металургійних шлаків, зол ТЕЦ, опадів очисних споруд, відходів переробки сільхозпродукції, нафти, газу, відходів деревообробки й целюлозно-паперової промисловості до побутового мусору й зношених автомобільних покришок. Вартість утилізації відходів при цьому набагато нижче вартості їх знешкодження на спеціальних установках, які потребують значних капітальних й операційних витрат [1–7].

Переробку техногенних відходів в цементних печах широко використовують у всьому світі. На цементних заводах групи Holcim (Швейцарія), які на протязі останніх 3 років є найбільшим ви-