

Анализ кривых, представленных на рис. 2, показывает, что под действием электроразрядной обработки коэффициент мутности снижается на 11,06 % в сравнении с необработанными сточными водами. На наш взгляд этот факт и факт снижения общей жесткости и извлечения из воды ионов металлов дает возможность утверждать о целесообразности применения электроразрядной нелинейной объемной кавитации для повышения эффективности очистки сточных вод.

Вывод

В результате проведенной работы установлено, что электроразрядная обработка сточных вод, полученных после промывки шерсти, интенсифицирует процесс коагуляции и флокуляции и улучшает показатели качества сточных вод: уменьшается мутность обрабатываемой воды, снижается содержание ионов железа и общая жесткость.

Литература

1. Поповский М. В. Нормирование природных ресурсов в новых условиях хозяйствования [Текст] // Текстильная промышленность. — 1989. — № 7. — С. 24–26.
2. Кочетков М. А. Охрана природы и улучшение использования природных ресурсов в легкой промышленности [Текст] // Текстильная промышленность. — 1989. — № 7. — С. 29–31.
3. Терновцев В. Е. Очистка промышленных сточных вод [Текст] / В. Е. Терновцев, В. М. Пухачев. — К. : Будівельник, 1986. — 120 с.
4. Гончарук В. В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы [Текст] / В. В. Гончарук, В. В. Маляренко, В. А. Яременко // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26. — № 3. — С. 275–286.
5. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды [Текст] / А. К. Запольский, А. А. Баран. — Л. : Химия, 1987. — 208 с.
6. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами [Текст] / Е. Д. Бабенков. — М. : Знание, 1983. — 64 с.
7. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды [Текст] / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. — М. : Стройиздат, 1975. — 191 с.
8. Пушкарев В. В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ [Текст] / В. В. Пушкарев, И. Д. Трофимов. — М. : Химия, 1975. — 144 с.
9. Юткин Л. А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности [Текст] / Л. А. Юткин. — Л. : Машиностроение, 1986. — 253 с.

УДК 574, 504.55, 75, 501.75

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТВАЛОВ УГОЛЬНЫХ ТЭС УКРАИНЫ

А. М. Касимов

Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией 1.8
Лаборатория «Систем и методов управления промышленными отходами и выбросов в атмосферу»*
Контактный тел.: (057) 702-07-37

А. А. Ковалев
Аспирант*

А. Я. Калиновский

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра инженерной и аварийно спасательной техники
Национальный университет гражданской защиты Украины
ул. Чернишевского, 94, Харьков, 61023

*Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем
ул. Бакулина, 6, Харьков, 61166

Розглянуті основні властивості відходів ТЕС та шляхи міграції сполук важких і рідких металів в ґрунтах в районах їх розміщення.

Ключові слова: відходи ТЕС, міграція елементів в ґрунтах.

Рассмотрены основные свойства отходов ТЭС и пути миграции соединений тяжелых и редких металлов в почвах в районах их размещения.

Ключевые слова: отходы ТЭС, миграция элементов в почвах.

Basic properties of wastes of thermal power-stations and way of migration of connections of heavy and rare metals are considered in soils in the districts of their placing.

Keywords: wastes of thermal power-stations, migration of elements in soil.

Одной из важных оставляющих энергетики Украины являются тепловые электростанции (ТЭС) различной мощности. К настоящему времени в отвалах ТЭС Украины накоплено 358,8 млн. т ЗШО на общей площади ~3170 га. Среднегодовой выход золошлаков (ЗШО) достиг 14 млн. т. и в связи с ухудшением качества топлива имеет тенденцию к росту. Это создает технологические и экологические проблемы, т.к. увеличиваются производственные затраты и стоимость природоохранных мероприятий [1–4].

Особенности ЗШО (рис. 1.) заключаются в том, что они расположены в промышленно развитых районах; находятся на поверхности, породная масса в них дезинтегрирована; в ней присутствует большое количество минералов — более 30000 (в обычных месторождениях ~3000). Среди них особое внимание привлекают тяжелые и редкие металлы (ТРМ): Co, Cd, Zn, V, Ni, Fe и др.



а



б

Рис. 1. Общий вид золошлакоотвалов: а — Запорожской, б — Старобешевской ТЭС (аэрофотоснимки)

Последняя особенность определяет сложность защиты ОПС, особенно, почвы, от их вредного влияния и технологий их утилизации, т. к. из-за многообразия составляющих ЗШО минеральных форм, требуются более сложные технологии, основанные на последних достижениях науки и техники, чем для обычных руд.

Состав и строение ЗШО определяются рядом факторов, важнейшими среди которых являются: условия

образования (добыча и обогащение угля, сжигание угля и т. д.); состав сырьевого месторождения; физико-химические процессы климатического воздействия на отвалы.

ЗШО интенсивно окисляются, выщелачиваются и разрушаются, что приводит к изменению минералогического и вещественного состава техногенных отложений, выносу элементов и образованию ореолов рассеяния вокруг отвалов [1–4]. В приповерхностной зоне техногенных отложений под воздействием кислорода, осадков, фильтрационных полей и др. факторов происходят интенсивное растворение и миграция ионов ТРМ. При этом могут образовываться обедненные и обогащенные металлами участки с восстановленными и окисленными формами их нахождения.

По данным [3] петрографический и минералогический состав ЗШО приведен в табл. 1. В табл. 2. представлен фазово-минералогический состав ЗШО Донецких углей, образующейся на Запорожской ТЭС.

Таблица 1

Фазово-минералогический состав золы некоторых углей стран СНГ

Вид угля и ТЭС	Состав
Донецкий, Ладыженская ТЭС	Стеклофаза, кварц, кальцит, ангидрит, оксиды железа, силикаты кальция
Донецкий, Мироновская ТЭС	Стеклофаза, кварц, магнетит, гематит, силикаты кальция
Донецкий, Молдавская ТЭС	Стеклофаза, кварц, оксиды железа, обожженное глинистое вещество
Донецкий, Новочеркасская ТЭС	Стеклофаза, кварц, магнетит, гематит, силикаты кальция
Ангренский, Ангренская ТЭС	Стеклофаза, кварц, кальцит, ангидрит, оксиды железа, силикаты кальция
Львовско-Волынский, Бурштынская ТЭС	Стеклофаза, кварц, магнетит, гематит
Подмосковный, Щекинская ТЭС	Стеклофаза, кварц, оксиды железа, обожженное глинистое вещество

Таблица 2

Фазово-минералогический состав золы Донецких углей

Фаза, минерал	Содержание, % масс.	Размеры, мкм	Форма и др. особенности
Полевые гранулы	3	18–60	Прозрачные, бесцветные, состав близок к натро-известковым кремнеземистым стеклам
Угольная часть	3	50–120	—
Плавленный 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

Окончание табл. 2

Фаза, минерал	Содержание, % масс.	Размеры, мкм	Форма и др. особенности
Гипс и полу-гидраты гипса	1,5	15–20	Обломки неправильной формы
Глинистые минералы	1	6–30	Слабоплавленные обломки
Плавленный гранулят	2	6–100	Прозрачные бесцветные стекла состава $aK_2OxNa_2OxAl_2O_3xCuO_2$
Карбонаты	0,5	60	Кальцит, доломит, магнезит
Рудные минералы	2	30–80	Полностью изменены и оплавлены
Черный магнитный плавленный гранулят	22	6–30	Оплавленные непрозрачные обломки
Кристаллит и тридимит	15	120	Оплавленные зерна
Кварцевополевошпатные сростки с примесью руд	3	60–80	Оплавленные зерна, стекла железистые типа шпинелей

Основным препятствием в использовании ЗШО в сельском хозяйстве в качестве микроудобрения является их потенциальная радиоактивность и высокое содержание загрязняющих примесей. На рис. 2 представлены микрофотографии частиц золы.

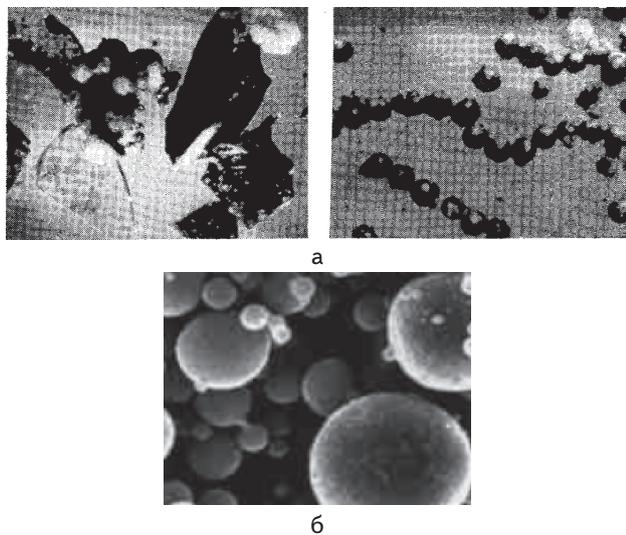


Рис. 2. Микрофотографии частиц золы (крупность частиц 0,063 и 0,125 мм):

а — оптические микрофотографии частиц золы львовско-волынских углей, сжигаемых на Бурштынской ТЭС, б — электронная микрофотография частиц золы британских энергетических углей

На рис. 3–12 приведены электронные микрофотографии частиц летучей золы, образовавшихся при сжигании на ТЭС углей Северного Донбасса. Для исследований применен отечественный электронный микроскоп ЭМВ-100Б при общей кратности увеличения $15-20 \times 10^3$.



Рис. 3. Крупная фракция частиц золы уноса, образовавшейся при сжигании углей Северного Донбасса на Углегорской ТЭС

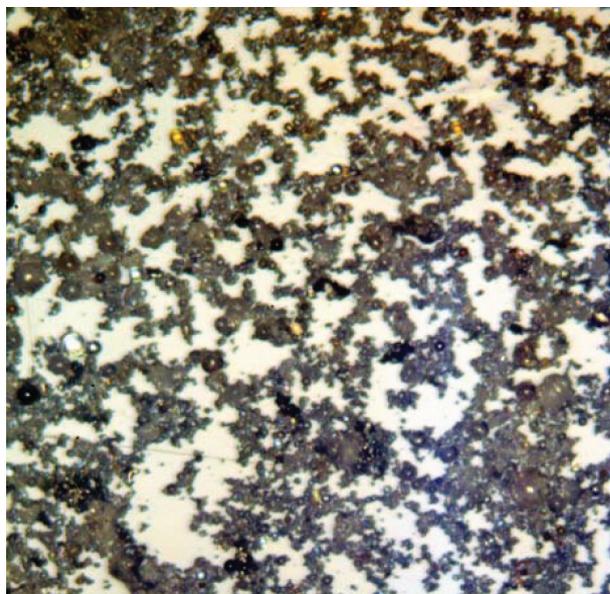


Рис. 4. Тонкая фракция частиц золы уноса, образовавшейся при сжигании углей Северного Донбасса на Углегорской ТЭС

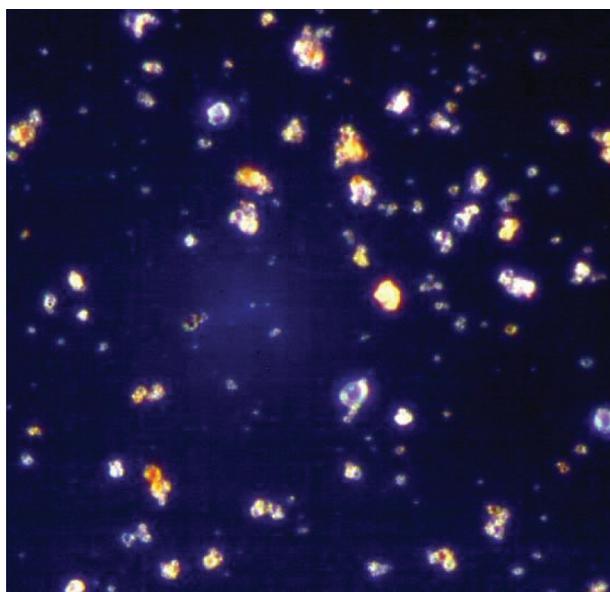


Рис. 5. Сверхтонкая фракция бурогоугольной золы углей Северного Донбасса

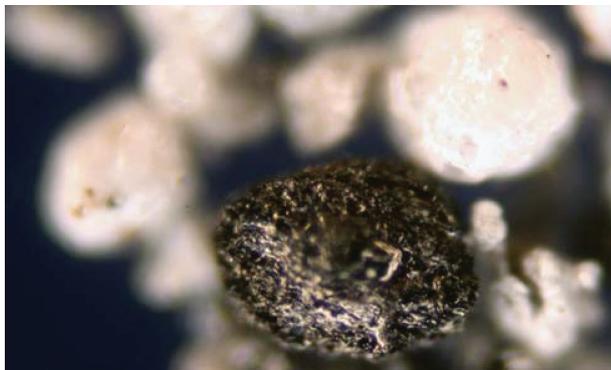


Рис. 6. Частица не сгоревшего угля в золе уноса углей Северного Донбасса

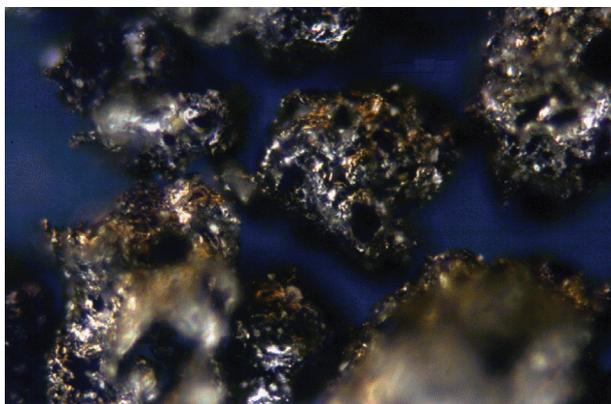


Рис. 7. Частицы кокса, выделенные из массы золы уноса, образовавшейся при сжигании углей Северного Донбасса на Углегорской ТЭС

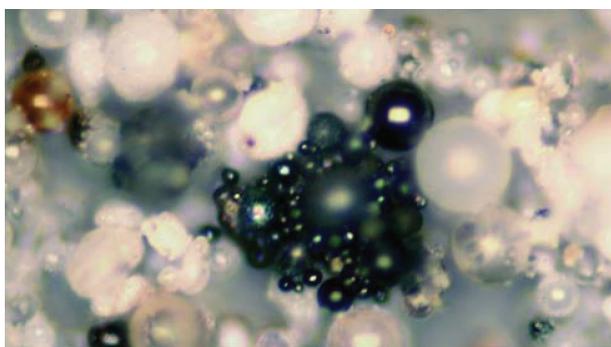


Рис. 8. Агрегат из микросфер с высоким содержанием ванадиевой шпинели, образовавшейся при сжигании на Углегорской ТЭС углей Северного Донбасса

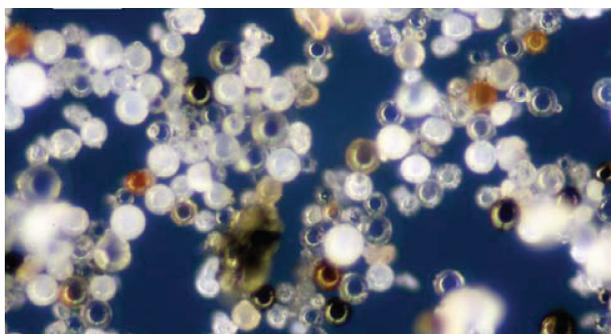


Рис. 9. Микросферы стекловидной фазы в золе уноса (размер частиц ≤ 25 мкм, образовавшейся при сжигании углей Северного Донбасса на Углегорской ТЭС

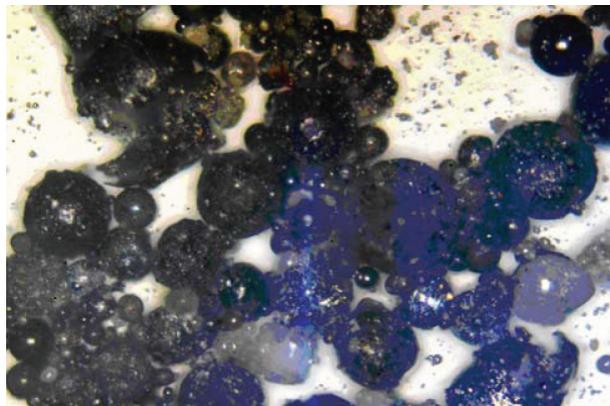


Рис. 10. Магнитная фракция в золе уноса, образовавшейся при сжигании углей Северного Донбасса на Углегорской ТЭС

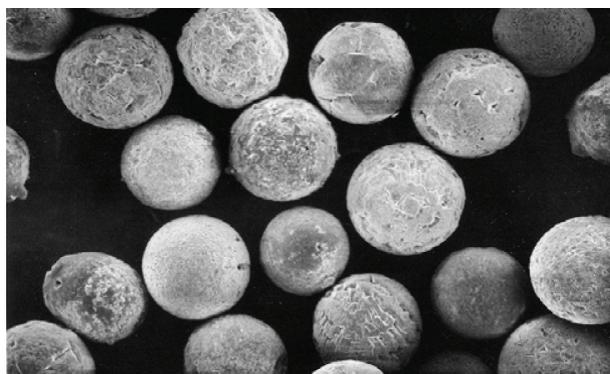


Рис. 11. Частицы магнетита в золе уноса углей Северного Донбасса. Диаметр частиц ≤ 100 мкм

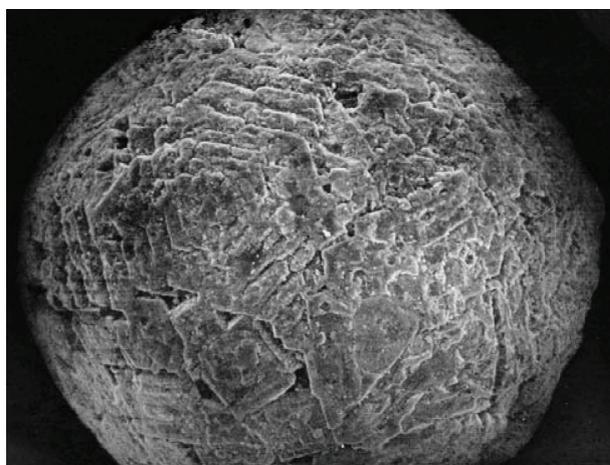


Рис. 12. Отдельная частица магнетита. Общее увеличение 20×10^3

Одной из важных проблем исследования ЗШО ТЭС является изучение состава и путей миграции в почве присутствующих в них микропримесей, представляющих собой, в основном, растворимые соединения ТРМ.

Характерной особенностью почв и грунтов является их способность поглощать вещества из поступающего в них раствора. Различают механическую, физическую, физико-химическую и химическую поглотительную способности почв (ПСП). ПСП_{мех} связана с пористостью почвы и выражается в ее способности задерживать частицы, содержащиеся в подземных водах.

Таблица 4

Химические реакции протекающих в толще угольных отвалов при их горении

Тип реакций	Температура (расчетная) протекания реакций, °С
$2FeS_2 + 7,5O_2 + H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (при участии тионовых бактерий)	0–50
$S + 1,5O_2 + H_2O = H_2SO_4$	0–100
$4FeS_2 + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8S$	0–105
$FeS_2 + 3O_2 = FeSO_4 + SO_2\uparrow$	25–300
$FeS_2 + 4H_2SO_4 + O_2 = FeSO_4 + 5SO_2 + 4H_2O$	150–336
$FeS_2 + O_2 = FeSO_4 + H_2S\uparrow + SO_2\uparrow$	150–336
$S + H_2 = H_2S\uparrow, S_2 + 2H_2 = 2H_2S\uparrow$	150–200
$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$	200–336
$S_2 + 2O_2 = 2SO_2\uparrow$	248–261
$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2\uparrow + 2H_2O$	250–300
$2SO_2 + H_2O + O_2 = 2H_2SO_4$ (в водной среде)	20–90
$H_2SO_4 = H_2O + SO_3$	200–336
$C + O_2 = CO_2\uparrow, 2C + O_2 = 2CO\uparrow$	более 600
$NH_3 + CO = HCN + H_2O, NH_3 + C = HCN + H_2$	400–500

ПСП_{физ} обусловлена адсорбцией на поверхности почвенных (грунтовых) частиц молекул, поглощенных их раствора. ПСП_{ф-х} связана со свойством обменивать катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ на катионы растворенных веществ. ПСП_{хим} выражается в поглощении ионов растворимых веществ с образованием в почвах (грунтах) нерастворимых или малорастворимых солей.

В кислой среде (рН=4,5–5,8) соединения Cd, Co, Mn, Ni, Cr, Zn, кроме Fe(II) находятся в растворимой форме, при этом в растворе присутствуют ионы Me^{z+} или частицы типа $[Me(OH)_n^{z-1}]^+$, в щелочной области – $[Me(OH)_n^{z-n}]^-$. В щелочной среде в растворенном виде находятся соединения Cr и Cd. На рис. 13. приведена схема миграции соединений ТРМ из террикона (отвала) в почву [1–4]. Особо опасно явление даже эпизодического возгорания углеродных отвалов, приводящее к появлению в их объеме слабых растворов H_2SO_4 и др. кислот (табл. 4). Даже в потухших отвалах эти соединения сохраняются длительное время.

Анализ растворимости (Р) сульфидов ряда ТРМ (см. табл. 3) 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 даже на значительном расстоянии от отвала.

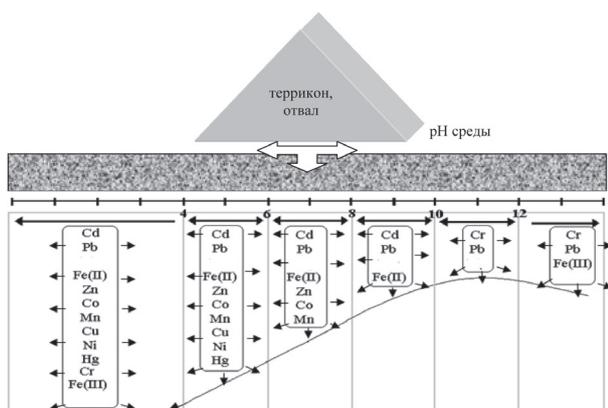


Рис. 13. Миграция соединений ТРМ из массы террикона (отвала) в почву

Таблица 3

Растворимость сульфидов ТРМ

Сульфид	Произведение растворимости (ПР)	lg ПР	Р в воде	Р при рН = 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	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^6$

В [3] подтверждается очень высокая растворимости FeS при рН ≤ 7,5 и достаточно высокая растворимость сульфидов Zn, Pb и Cd при рН ≤ 3. При более высоких значениях рН указанные сульфиды практически не растворяются. На рис. 14–18 приведены данные о концентрациях ТРМ в почвах возле золошлаковых отвалов в Донецкой области.

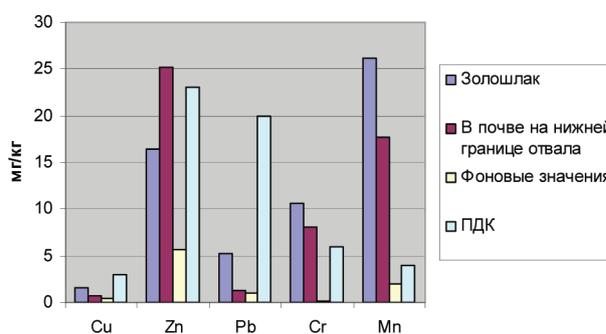


Рис. 14. Поступление соединений ТРМ из тела отвала ЗШО № 1 в почву при рН = 6,5. 1 — ПДК металла; 2 — концентрация металла в почве на нижней границе отвала; 3 — то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 — то же в теле отвала

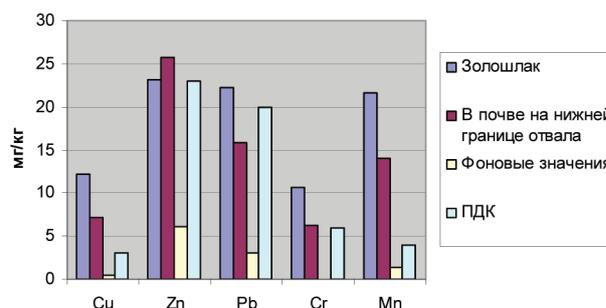


Рис. 15. Поступление соединений ТРМ из отвала ЗШО № 2 в почву при рН = 6,5. 1 — ПДК металла; 2 — концентрация металла в почве на нижней границе отвала; 3 — то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 — то же в теле отвала

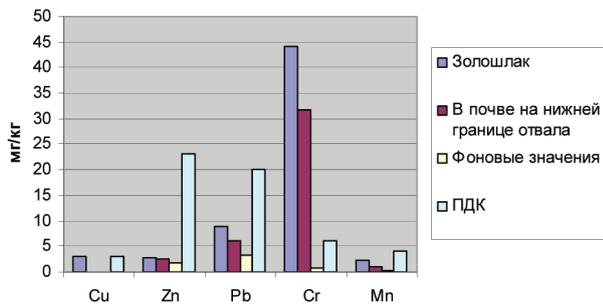


Рис. 16. Поступление соединений ТРМ из тела отвала ЗШО № 3 в почву при pH = 6,5. 1 — ПДК металла; 2 — концентрация металла в почве на нижней границе отвала; 3 — то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 — то же в теле отвала

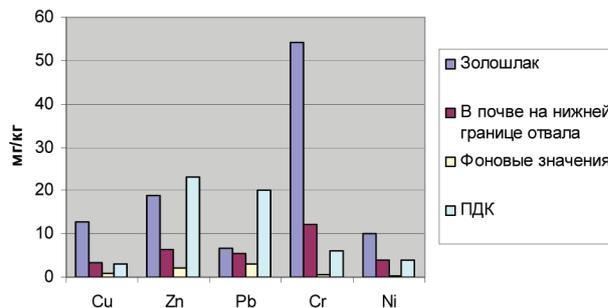


Рис. 17. Поступление соединений ТРМ из тела отвала ЗШО № 4 в почву при pH = 6,5. 1 — ПДК металла; 2 — концентрация металла в почве на нижней границе отвала; 3 — то же на расстоянии 30 м от нижней границы отвала; 4 — то же в теле отвала

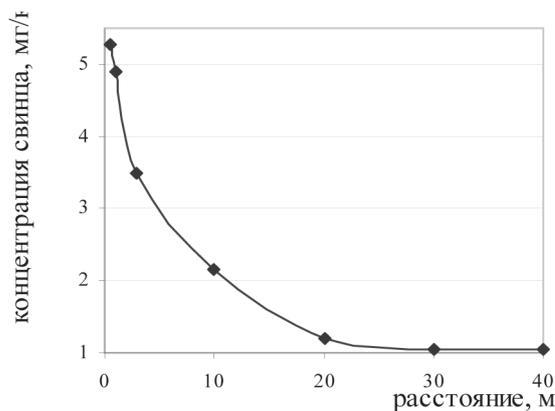
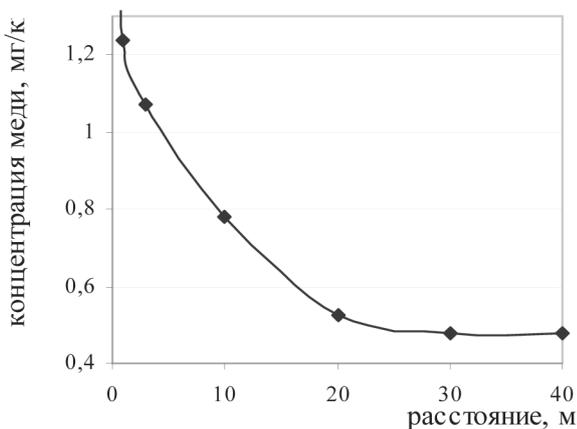
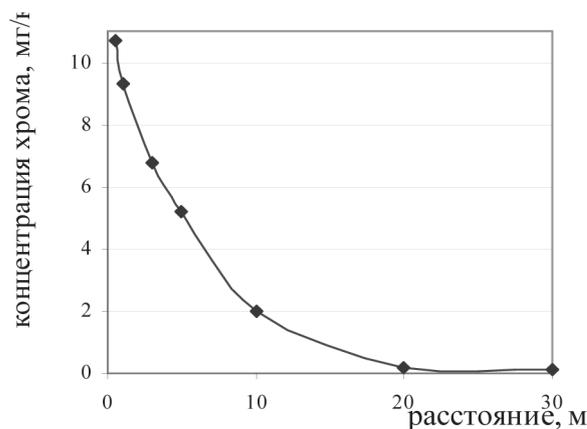
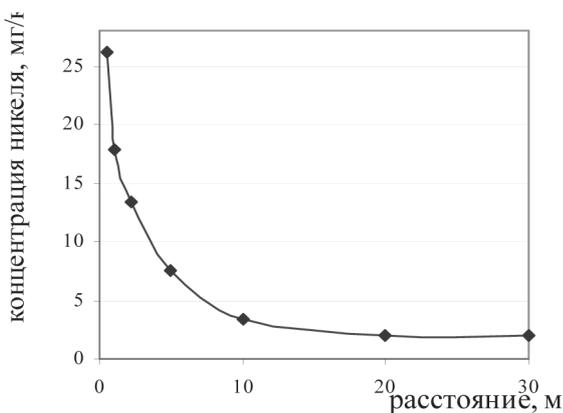


Рис. 18. Содержание ТРМ в почве возле золошлаковых отвалов Донецкой обл.

Выводы

1. Терриконы и отвалы ЗШО с одной стороны представляют серьезную опасность для всех сфер окружающей природной среды и здоровья человека, с другой — представляют собой техногенные месторождения ценных

компонентов, включая и элементы стратегического импорта Украины.

2. Освоение этих техногенных месторождений — главная задача научно-исследовательских и проектных организаций страны в ближайшие годы.

Литература

1. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения: монография [Текст] / 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.
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. — № 4/2(16). — 2005. — С. 147—150.

3. Крайнюк Е. В. Строительство автомобильных дорог при безопасном использовании фосфогипса и золошлаков ТЭС [Текст]: автореф. дис. канд. технич. наук / Е. В. Крайнюк. — Х. : ХНАДУ, 2004. — 21 с.
4. Касимов А. М. Миграция тяжелых и редких металлов в почвах в районе размещения золошлаковых отвалов угольных ТЭС [Текст] / А. М. Касимов, А. А. Ковалев, М. И. Мисюра // Экология и промышленность. — № 1. — 2011. — С. 96–99.

УДК 628.16

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ МЕЗОФИЛЬНОМ АНАЭРОБНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ОТХОДОВ

В. Н. Бабаев

Доктор наук государственного управления, профессор
Первый заместитель главы Харьковской областной
государственной администрации
ул. Сумская, 64, Харьков, 61200
Контактный тел.: (057) 700-22-71

Н. П. Горюх

Начальник отдела, доцент
Отдел науки и инноваций
Производственно-технического
департамента КП КХ «Харьковкоммуночиствод»
Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет
ул. Шевченко, 2, Харьков, 61013
Контактный тел.: (057) 707-57-95

И. В. Коринько

Доктор технических наук, профессор
Генеральный директор КП «ПТП «Вода»
ул. Краснооктябрьская, 190, Харьков, 61058
Контактный тел.: (057) 712-15-21

Розглядаються біохімічні процеси деструкції органічної складової побутових відходів та мулових осадів рідких стоків. Наведено методику розрахунку об'єму біогазу на реальному полігоні побутових відходів з порівняльними характеристиками енергоємності мулових осадів при мезофільному анаеробному зброджуванні.

Ключові слова: біохімічна деструкція, мезофільно анаеробне розкладання, біогаз, метан.

Рассматриваются биохимические процессы деструкции органической составляющей бытовых отходов и иловых осадков жидких стоков. Приведена методика расчета объема биогаза на реальном полигоне бытовых отходов со сравнительными характеристиками энергоёмкости иловых осадков при мезофильном анаэробном сбраживании.

Ключевые слова: биохимическая деструкция, мезофильно анаэробное разложение, биогаз, метан.

Biochemical processes of domestic waste and sludge sediment of liquid drains organic component destruction have been considered. A calculation method of biogas volume at real domestic waste landfill with comparative characteristics of power capacity of sludge sediment at mesophilous anaerobic digestion has been given.

Keywords: biochemical disrapture, mesophilous anaerobic digestion, biogas, methane.

1. Актуальность проблемы и анализ ситуации

Процесс разложения органических соединений отходов в мезофильно анаэробных условиях, приводит к образованию биогаза, существенно влияющего на «парниковый эффект». Из общего количества метана, ежегодно поступающего в атмосферу, 40–50 % образуется в результате антропогенной деятельности, причем более 20 % из них приходится на объекты захоронения твердых бытовых отходов (ТБО), включая и иловые осадки жидких стоков, размещаемых на иловых площадках (картах) биологических очистных сооружений.

Считается, что способность биогаза вызывать парниковый эффект, примерно в 30 раз выше, чем у углекислого газа CO₂. Метан и диоксид углерода являются «пар-

никовыми» газами, что требует ограничения их эмиссии в атмосферу.

Биогаз полигонов органических отходов содержит ряд газов, обладающих вредными для здоровья человека свойствами. В зависимости от уровня его эмиссии в атмосферу может оказывать токсические воздействия на все виды живых организмов.

Примерный состав основных компонентов биогаза в % масс: метан (CH₄) – 40–75 (обычно 50–60), диоксид углерода (CO₂) – 30–40, азот (N) – 0,8–1, сероводород (H₂S) – 1–2, кислород (O₂) – 1–2, другие токсичные соединения – в небольших количествах.

При нарушении правил и порядка эксплуатации полигонов твердых бытовых отходов по шести признакам вредности (органолептическому, общесанитарному,