

Література

1. Бяллович Ю.П. Введение у культурфитоценологию / Ю.П. Бяллович // Сов. ботаника. – 1936. – №2. – С. 21-36.
 2. Бяллович Ю.П. Биоэкологические основы теории систем лесов / Ю.П. Бяллович. – В кн.: Проблемы биоэкологии. – М., 1973. – С. 47-57.
 3. Голубець М.А. Місто як екологічна і соціальна проблема / М.А. Голубець // Вісник АН УРСР. – 1989. – №12. – С.47-58.
 4. Кучерявий В.П. Урбоекологія / В.П. Кучерявий. – Львів : Світ, 2001. – 400 с.
 5. Кучерявий В.П. Фітомеліорація / В.П. Кучерявий. – Львів : Світ, 2003. – 540 с.
 6. Кучерявий В.П. Урбоэкологические основы интродукции и фитомелиорации (на примере больших городов Запада УССР) / В.П. Кучерявий. – Автореферат докт. диссерт. – М. : Московский лесотехнический институт, 1991. – 38 с.
 7. Шелейховский Г.В. Микроклимат южных городов / Г.В. Шелейховский. – М. : Из-во МХ РСФСР, 1948. – 248 с.
 8. Beatley G. Green Urbanist. – Washington. DC: Island Press. 1992, – 491 p.
 9. Grey G. Urbanforestry. – Canada : I. Willy, 1986. – 299 p.
- Поступила в редакцію 19 липня 2010 р.

ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

УДК 550.84 : 502.7

*Азроян Г.Н., Орфанова М.М.,
Думенко С.С., Крикливий Ю.А.
Івано-Франківський національний технічний
університет нафти і газу*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЕРТИКАЛЬНОЇ МІГРАЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ЗОЛО- ТА ШЛАКОВІДВАЛАХ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС ТА ЇХ ОСАДЖЕННЯ НА КАРБОНАТАХ

Змодельований процес виносу атмосферними водами іонів важких металів із силікатних шлаків Бурштинської ТЕС і осадження цих іонів на карбонатному геохімічному бар'єрі.

Ключові слова: зона інфільтрації, важкі метали, шлаки ТЕС, карбонати, силікати, геохімічний бар'єр.

Смоделирован процесс выноса атмосферными водами ионов тяжелых металлов из силикатных шлаков Бурштынской ТЭС и осаждение этих ионов на карбонатном геохимическом барьере.

Ключевые слова: зона инфильтрации, тяжелые металлы, шлаки ТЭС, карбонаты, силикаты, геохимический барьер.

The prototyped process stand bear atmospheric water ion heavy metal from silicate slag Burshtinskoy Heat Power Station and sedimentation these ion on carbonate geochemical barrier.

The Keywords: infiltrating area, heavy metals, slags Heat Power Station, carbonate, silicates, geochemical barrier.

Актуальність проблеми. Одними з найбільших забруднювачів довкілля у світі є підприємства вугледобувної та вуглезагачувальної промисловості, а також підприємства, що працюють на вугіллі. Так, Бурштинська ТЕС, що працює на бурому вугіллі Львівсько-Волинського буровугільного

© Азроян Г.Н., Орфанова М.М., Думенко С.С., Крикливий Ю.А., 2011

басейну, є найбільшим забруднювачем довкілля на Прикарпатті. За даними 2004 р., нею у атмосферу було викинуто близько 120 тис. т забруднюючих речовин. Крім того, під золо- і шлаковідвалами задіяні понад 200 га землі, де зберігається понад 28 млн. т відходів із щорічним поповненням близько 0,5 млн.т. Екологи розглядають процеси, що відбуваються після спалювання вугілля, в основному з точки зору забруднення атмосфери, ґрунтів і води викидами продуктів згорання в атмосферу і їх розсіювання. Але практично не приділяють уваги геохімічним процесам, що відбуваються у золо- і шлаковідвалах.

Історія досліджень. Вугілля і вміщуючі породи містять, як правило, значну кількість мікро-елементів, вміст яких може відповідати концентраціям у рудних родовищах, чи навіть бути вищим. Так, для вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну характерні чорні, кольорові метали, рідкісні, розсіяні і рідкісноземельні елементи: хром, титан, марганець, мідь, нікель, кобальт, цинк, свинець, берилій, галій, церій, ніобій тощо [2]. Після спалювання, вугілля перетворюється на чорну склоподібну силікатну масу, в якій у значній кількості ці елементи залишаються.

Шлаки складаються під відкритим небом у вигляді конусоподібних насипів, де вони зберігаються упродовж десятків років, піддаючись дії атмосферних опадів. У природі атмосферні води містять розчинені CO_2 , NO_2 , SO_2 і органічні кислоти; при проникненні у гірські породи вони викликають хімічне вивітрювання - вилугування і вертикальний перенос окремих компонентів. Такі процеси характерні для зони гіпергенезу, де внаслідок розкладання силікатних материнських порід відбувається винос з розрізу SiO_2 , CaO , MgO та інших складових з утворенням кір вивітрювання залишкового та інфільтраційного типів [4]. Якщо співставити умови зберігання на поверхні землі подрібнених силікатних шлаків, на які діють такі самі фактори, можна передбачити в їх об'ємі проходження процесів хімічного вивітрювання.

Методи досліджень. Мета досліджень: 1) встановлення можливості виносу елементів важких металів із силікатних шлаків під впливом атмосферних факторів, характерних для умов зберігання шлаків Бурштинської ТЕС; 2) встановлення впливу карбонатного геохімічного бар'єру на процес міграції зазначених іонів і можливості їх осадження на цьому бар'єрі.

На першому етапі досліджень передбачалося, що геохімічні процеси в природних корах вивітрювання повинні бути аналогічними до хімічних процесів у відвалах, отже внаслідок розкладання подрібненого силікатного шлаку тут повинна формуватись певна зональність, яка відповідає корам вивітрювання залишкового типу із збідненою верхньою зоною. При цьому в першу чергу з'ясувалась сама можливість вилугування із силікатів важких металів, а відповідно і виносу їх у ґрунти і ґрунтові води.

Другий етап полягав у встановленні можливості осадження іонів важких металів на лужному геохімічному бар'єрі, роль якого у нашому випадку виконували карбонати, тобто створенні свого роду штучної кори вивітрювання інфільтраційного типу.

Основою методики експерименту були роботи з моделювання формування кір вивітрювання по ультраосновних магматичних породах залишкового [5] і інфільтраційного [1] типів, що були проведені у лабораторії експериментальної мінералогії і геохімії ІФНТУНГ. Для експерименту обраний силікатний шлак із шлаковідвалів Бурштинської ТЕС, хімічний аналіз якого на вміст цинку, купруму і плюмбуму наводиться у таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний аналіз шлаку на вміст цинку, купруму і плюмбуму (%)

Хім. елемент	Купрум	Плюмбум	Цинк
Вміст, (%)	0,027	0,011	0,034

Обмеження цими трьома хімічними елементами зумовлене відносною простотою їх хімічного аналізу. Крім того поведінка переважної більшості інших важких металів на геохімічному бар'єрі є аналогічною [4].

У приповерхневій зоні на хімічне вивітрювання порід діють переважно атмосферні води; при цьому швидкість фільтрації їх через породи залежить від проникності порід, клімату, пори року, кількості опадів тощо і може становити від 5-10 мл/добу до 200 мл/добу, а під час тропічних злив і більше. Так, у тропічних країнах кількість атмосферних опадів сягає 1200-1500 мм на рік і більше, а

країнах із помірним кліматом ця кількість удвічі менша. Крім кількості води, що фільтрується через породи, дуже важливим фактором є величина її рН, яка так само може мінятися у досить широкому діапазоні: від 2,5 у тропіках під час грозових злив до ~ 5-7 у країнах із помірним кліматом [3]. Для експерименту були обрані параметри, що найбільше відповідають умовам помірного клімату, тобто умовам зберігання шлаків Бурштинської ТЕС.

Щодооби через об'єм зразків проходило 60 мл дистильованої води з рН 5,5 (підкислення здійснювалось соляною кислотою і контролювалося рН-метром), що сприяло повнішому розкладанню силікатного шлаку і виносу із нього катіонів металів і аніонів SiO_2 , які мігрують у розчиненому вигляді при $\text{pH} < 7$. Була обрана модель установки з відкритою системою, виходячи із можливості знехтування похибкою на випаровування незначної кількості води з поверхні зразків, що обробляються. Температура повітря становила ~ 20° С. Тривалість досліду 102 доби. Фільтрат збирався і щомісяця здійснювався його хімічний аналіз на вміст досліджуваних елементів.

Експеримент спочатку проводився із зразками, де підстеляючими шарами були вапняк і доломіт. Були підготовлені 3 зразки шлаку подрібнені до діаметру частинок 1- 3,2 мм, які помістили у ємності діаметром 45 мм. Висота стовпчиків шлаку становила 70 мм, вага була приведена до приблизно однакового значення 270 г. У двох ємностях під шлаком знаходились подрібнені карбонати – вапняк і доломіт, із розміром частинок 4-5 мм, висотою стовпчиків 100 мм і вагою відповідно 42 і 50г. Щоб перевірити вплив на повноту осадження іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , ми обрали вапняк і доломіт, мінеральний і хімічний склад яких у дуже високій ступені відповідав чистим кальцитовим і доломітовим мінералам. Після експерименту із чистими карбонатами були проведені дослідження із зразком шлаку, де підстеляючим шаром був мергель - глинисто-карбонатна порода. Розміри частинок і висота стовпчиків шлаку і мергелю ідентичні до розмірів у попередньому дослідженні. Хімічний аналіз карбонатів наводиться у таблиці 2.

Таблиця 2

Хімічний склад карбонатів (%) (для мергеля наводиться тільки хімічний склад карбонатної складової без глини)

Назва карбонатів	Хімічний склад карбонатів, (%)												
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	K_2O	MnO	CaO	MgO	H_2O	п.п.т.
Вапняк	2	0,5	0,01	н.в.	н.в.	0,25	0,05	0,21	0,03	54,61	0,56	н.в.	42,16
Доломіт	2,4	н.в.	н.в.	0,06	н.в.	н.в.	0,05	0,11	0,01	29,97	21,28	н.в.	45,31
Мергель	н.в.	0,12	н.в.	-	0,07	н.в.	-	-	-	39,63	0,36	-	-

Карбонати повинні були відіграти роль геохімічного бар'єру, на якому рН розчину стрибкоподібно поміняється у бік відновлювального, враховуючи, що осадження сполук цинку, купруму і плюмбуму відбуваються вже у діапазоні рН 5,2, 5,4 і 6,0 відповідно. Дослідження із зразком, де підстеляючим шаром був мергель, проводились, щоб з'ясувати можливість глинистих мінералів у складі породи бути додатковими осаджувачами (сорбентами) іонів важких металів. Карбонатна складова у мергелі представлена досить чистим вапняком, а глиниста являє собою суміш каолініту із незначною домішкою гідрослюдицих мінералів. Дослідження проводили на установці. Зверху кріпиться ємність з вихідним розчином, який подається через трубку з регулюючим гвинтом на поверхню зразка. Зразок поміщається у ємність із отвором у дні, через який фільтрат поступає у приймальну ємність. У зразках із підстеляючим шаром карбонатів між шлаком і карбонатом вкладався фільтрувальний папір для запобігання їх перемішування. Обираючи модель з відкритою системою, ми виходили з можливості знехтування похибкою на випаровування незначної кількості води з поверхні зразків, що обробляються.

Результати досліджень. Результати роботи наводяться у вигляді таблиць і графіків. У таблиці 3 показані результати щомісячних аналізів фільтратів розчину, що проходив через зразки шлаку, шлаку з підстеляючим шаром вапняку та шлаку з підстеляючим шаром доломіту.

Таблиця 3

Вміст іонів цинку, купруму і свинцю у фільтратах у перерахунку на 1 кг (мг/л у фільтраті)

Назва карбонатів на підстеляючому шарі	Вміст Zn ²⁺ , мг/л			Вміст Cu ²⁺ , мг/л			Вміст Pb ²⁺ , мг/л		
	Місяць			Місяць			Місяць		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Вапняк	0,052	0,0475	0,0449	0,066	0,0131	0,0058	0,1698	0,0422	0
Доломіт	0,1354	0,0509	0,0509	0,0364	0,012	0,0263	0,0738	0,0724	0,0537
Контрольний	0,0411	0,2109	0,2241	0,1094	0,0388	0,0464	0,0589	0,0669	0,1362

По закінченню експерименту був зроблений аналіз твердої фази карбонатів на вміст цинку, купруму і свинцю (табл. 4).

Таблиця 4

Хімічний аналіз карбонатів та шлаку на досліджувані елементи від ваги вихідних зразків (г/кг, %)

Назва хімічного елементу	Вапняк		Доломіт		Шлак
	г/кг	%	г/кг	%	%
Cu	0,0544	0,00544	0,00503	0,000503	0,027
Pb	0,0184	0,00184	0,0145	0,00145	0,011
Zn	0,0762	0,00762	0,0576	0,00576	0,034

Досить яскраво співставлення характеру проходження процесів виносу елементів із контрольного зразку і зразків із підстеляючими шарами вапняку і доломіту ілюструється за допомогою графіків (рисунок 1).

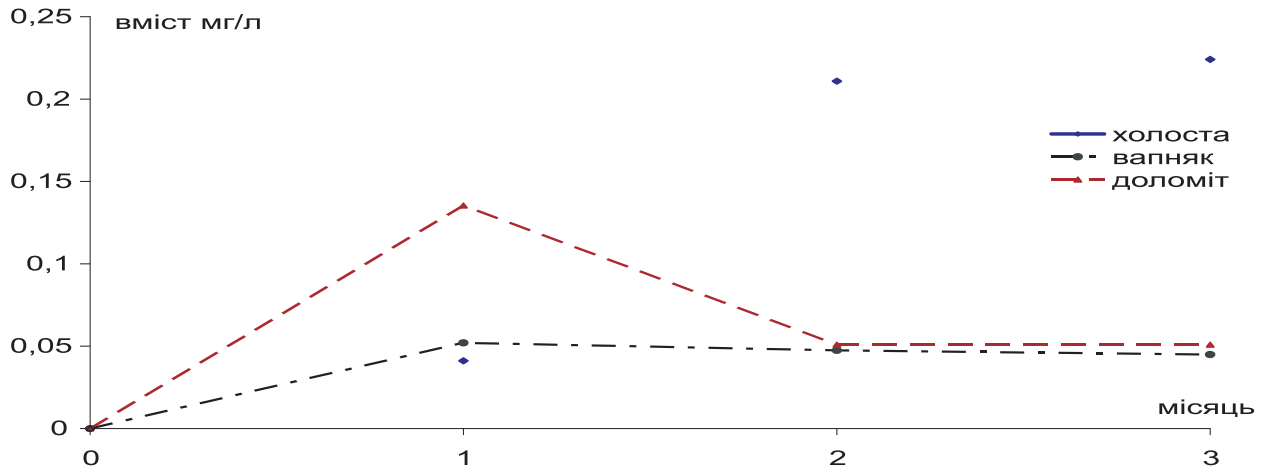
Із наведених даних видно, що винос елементів відбувався постійно, проте не рівномірно. Контролюючи фільтрат через так звану «контрольну» пробу (зразок без підстеляючого шару карбонатів), ми досягли мети і підтвердили факт виносу із шлаків іонів цинку, купруму та свинцю. Помітна тенденція до поступового збільшення виносу, що можна пов'язати з наростанням темпів розкладання силікатів.

У кінці експерименту результати вилуговування шлаків можна було побачити неозброєним оком (фото 1-6). На поверхні доломіту з'явилися об'ємні червонувато-оранжеві плівки, а на поверхні вапняку і особливо мергелю ниркоподібні утворення і корки, які, на жаль у наслідок крихкості не збереглися у первісному вигляді.

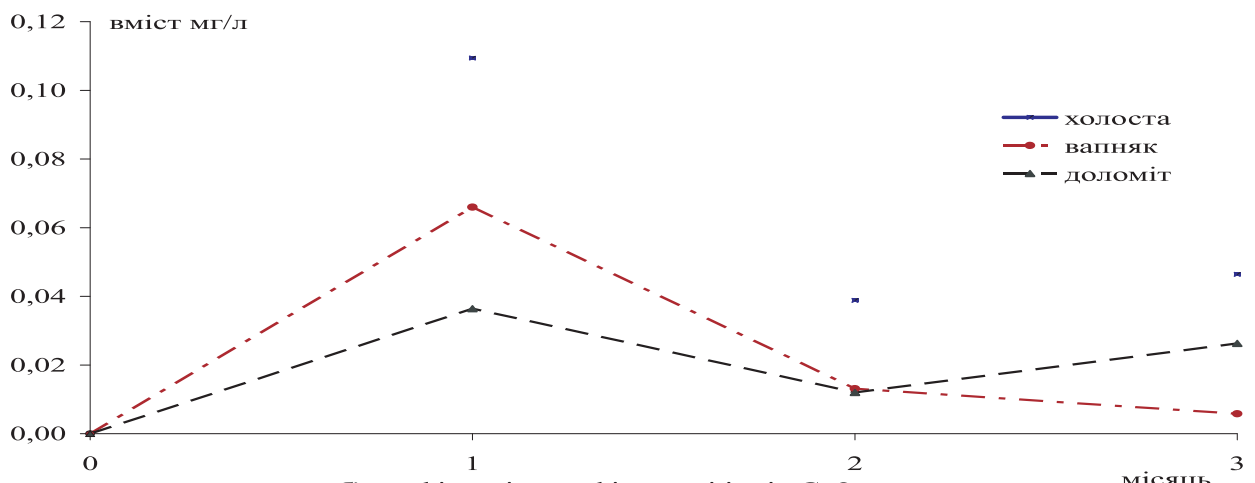
Із верхньої зони мергелю, де новоутворення були у значній кількості, були відібрані зразки для подальшого хімічного аналізу (табл. 5).

Висновки. На основі отриманих даних можна зробити такі висновки:

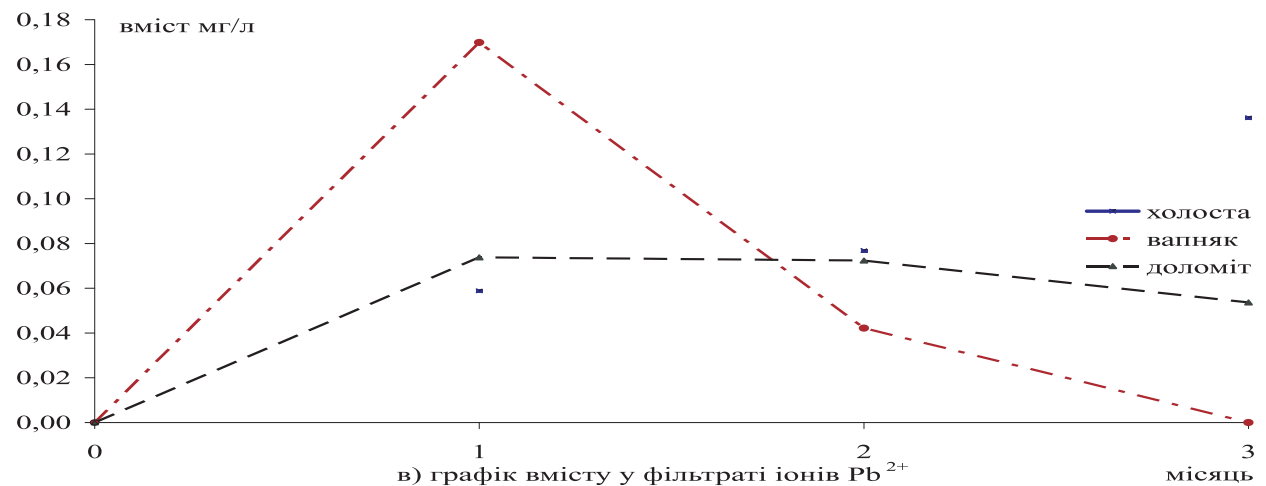
- доведеним фактом є вертикальна міграція іонів важких металів Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ із силікатних шлаків під дією атмосферних опадів;
- при встановленні геохімічного бар'єру у вигляді карбонатів, на їх поверхні змінюється рН розчинів (рН = 8-9) і значна кількість іонів осідає на карбонатах;
- в якості геохімічного бар'єру найкращими є мергелі, оскільки глини у їх складі є додатковим фактором осадження із розчинів іонів важких металів у зв'язку із сорбційними властивостями;
- співставляючи вміст цих елементів у шлаках і пустих породах з кількістю осаджених на карбонатах упродовж 102 діб, можна зробити висновок, що карбонати є ефективним бар'єром для компонентів-забрудників (важких металів), крім того, карбонати створюють зону високого збагачення з вмістом рудних компонентів навіть більшим, ніж у багатьох рудах;
- для рекультиватії земель, що забруднені важкими металами, застосовують вапно і фосфати з домішкою органічних речовин. Іноді у випадках сильного забруднення застосовується багаторазова обробка хімічними реагентами (етилендіамінтетраоцтовою кислотою – ЕДТА), змішування верхнього забрудненого



а) графік вмісту у фільтраті іонів Zn^{2+}



б) графік вмісту у фільтраті іонів Cu^{2+}



в) графік вмісту у фільтраті іонів Pb^{2+}

Рис. 1. Графіки виносу іонів цинку, купруму і плюмбуму



Фото 1
Зразок доломіту на початку експерименту



Фото 2
Зразок доломіту у кінці експерименту



Фото 3
Зразок вапняку на початок експерименту



Фото 4
Зразок вапняку у кінці експерименту



Фото 5
Зразок мергелю на початок експерименту



Фото 6
Зразок мергелю у кінці експерименту

Вміст головних хімічних елементів та повний хімічний аналіз на вміст важких металів у мергелі і новоутвореннях на його поверхні

Назва хімічного елемента	Вміст хімічного елемента у (%):		Назва хімічного елемента	Вміст хімічного елемента у (%):	
	мергелі	корці		мергелі	корці
Si	20,0	25,0	Zn	0,0030	0,0190
Ca	5,0	7,0	V	0,0018	0,0042
Al	5,0	4,0	Cu	0,0010	0,0090
Mg	2,0	1,0	Zr	0,0010	0,0070
Fe	1,2	3,8	Ni	0,0010	0,0070
Na	1,0	0,5	Cr	0,0010	0,0020
Ti	0,060	0,091	Co	0,0008	0,0015
Mn	0,053	0,026	Pb	0,0006	0,0011
Ba	0,016	0,010	Mo	0,0004	0,0008
Sr	0,013	0,009	Ag	0,0004	0,0002
La	0,004	0,001	Be	0,00006	0,00007
Cd	0,0035	0,0028			

Sb, Au, Pt, Sn, Ge, Li, Bi, W, Ga, Pd - не виявлено

шару із незабрудненим ґрунтом, зняття і ліквідація верхнього сильно забрудненого шару тощо. З результатів експерименту видно, що якщо вкладати шар карбонатів на певних площах перед закладанням шлаковідвалів, можна уникнути потреб у складній рекультиватії.

Література

1. Азроян Г.Н. Сумісне осадження кремнезему та нікелю на карбонатах за експериментальними даними. / Г.Н. Азроян // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2000. – №3 (4). – С. 30-32.
2. Бик С. Концентрація мікроелементів у продуктах і відходах Червоноградської збагачувальної фабрики (Львівсько-Волинський басейн) / С. Бик, В.І. Узіюк // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2000. – № 37 (1). – С. 16-19.
- 3 Бугельский Ю.Ю. Рудоносные коры выветривания влажных тропиков / Ю.Ю. Бугельский. – М.: Наука. – 1979. – С.11-27.
4. Сауков А.А. Геохимия / А.А. Сауков. – М.: Наука. – 1966. – с. 139.
- 5 Эдельштейн И.И. К геохимии процесса выветривания породообразующих минералов ультраосновных пород (по экспериментальным данным) / И.И. Эдельштейн, А.Д. Мельник, А.А. Пилипенко // Геохимия. – 1982. – № 2. – С. 267-270.

Поступила в редакцію 20 січня 2011 р.

Статтю до друку рекомендував д.т.н. Я.М.Семчук