

О. С. Егорова, Э. В. Гоголь, Р. Р. Шпилова,
Ю. А. Тунакова

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МУСОРСЖИГАНИЕ КАК ИСТОЧНИК ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Ключевые слова: тяжелые металлы, бытовые отходы, термическая утилизация отходов.

В данной статье описано поведение тяжелых металлов и их возможные видообразования в процессе термической утилизации. Рассмотрен упрощенный термодинамический подход при прогнозировании поведения тяжелых металлов в процессе сжигания, предполагающий, что химическое строение, в котором металл находится в данный момент, зависит от конкретных условий: температуры, состава газа, и в меньшей степени, давления. Преимуществом такого подхода является то, что он учитывает многокомпонентность и многофазность системы и позволяет моделировать сложные системы, в которых участвуют большое количество соединений в газообразной, жидкой или твердой фазах. Его описание было рассмотрено на примере определения четырех металлов, а именно, свинца, кадмия, цинка и хрома.

Key words: heavy metals, household waste, thermal recycling.

This article describes the behavior of heavy metals and their possible speciation during thermal recycling. A simplified thermodynamic approach in predicting the behavior of heavy metals in the combustion process, assuming that the chemical structure in which the metal is at the moment depends on the specific conditions of temperature, gas composition, and to a lesser extent, pressure. The advantage of this approach is that it takes into account the multi-component and multi-phase systems and allows to model complex systems involving a large number of compounds in gaseous, liquid or solid phases. Its description was examined by the determination of four metals, namely lead, cadmium, zinc and chromium.

Введение

Под определение «тяжелые металлы» подпадает значительное количество элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, поэтому перечень металлов, относящихся к ним, разнообразен. Критерием отнесения их к этой группе служат следующие характеристики:

Атомная масса. С точки зрения атомной массы, к тяжелым металлам относятся элементы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным весом более 40 - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др. [3,8] или более 50 атомных единиц, тогда исключаются скандий и титан [1,6,11].

Плотность. К тяжелым металлам относят элементы, плотность которых более 5 г/см³, исходя из чего, 43 металла Периодической системы из 84 будут относиться к «тяжелым» [3,17,23], либо более 8 г/см³ (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg) [5, 18]. Многие авторы добавляют в перечень также Pt, Ag, W, Fe, Au, Mn [2,13,15,16,19,20,21,24,26]. Следует заметить, что тяжелые металлы определяют как «минеральные продукты, которые в присутствии сероводорода выпадают в осадок в виде нерастворимых сульфатов» [33]. На основании этого определения, к ним относят также большую часть переходных металлов, называемых металлоидами, таких как мышьяк или селен.

Токсичность. К токсичным относят следующие металлы: Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Rb, Cd, Hg, Ag, Au, Pb, Mn, Mo, причем четыре металла (As, Cd, Pb и Ni) являются явными токсикантами [44]. Хотя большинство из них относятся к микроэлементам, так необходимым живым организмам, то при увеличении концентраций в природной среде, превышающих значения ПДК в 2 и более раз, эти металлы рассматриваются уже как тяжелые [3,10,11].

Исходя из вышесказанного, принцип выбора металлов как объектов контроля в окружающей среде неоднозначен, что связано с расхождениями во мнениях, какие металлы следует относить к тяжелым. Авторами статьи основной упор был сделан на такие характеристики металлов, как токсичность и плотность.

Источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду

Источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду разнообразны; они могут быть как естественного характера (выветривание горных пород, извержения вулканов, лесные пожары, термальные воды, рассолы и др.), так и техногенного происхождения. Тяжелые металлы в природе встречаются преимущественно в виде рассеянных химических элементов, хотя в горных породах содержание их различно. Это подтверждается содержанием кларков металлов в земной коре [4,7,11,17].

Следует также отметить, что тяжелые металлы способны мигрировать из одной сферы земной поверхности в другую, так и внутри каждой сферы. Такой процесс называется хемодинамикой элементов [9]. Причем в процессе такого перемещения и перераспределения происходит изменение степени окисления ионов металлов, их концентрации и формы нахождения [12]. По мнению Сиротюк Э.А. и соавтор. [22], это возможно в результате процессов комплексообразования, сорбции, десорбции, гидролиза, осаждения и биопоглощения. Кроме того, необходимо учитывать, что преобладание той или иной формы металла или возможность перехода одной формы в другую зависят от свойств этих металлов, а также от свойств, структуры и концентрации образовавшихся комплексных соединений [12].

К антропогенным источникам загрязнения тяжелыми металлами относятся различные виды промышленности, транспорт и сельскохозяйственные угодья. Эту группу источников загрязнения относят к распределенным в пространстве, так как загрязняющие вещества, выделяемые ими, распространяются на очень большие территории [25]. Широкое применение тяжелых металлов в различных отраслях промышленности привело к высокому содержанию в промышленных сточных водах, также в среду металлы поступают с дымом и пылью предприятий, бытовыми стоками. В настоящее время контроль тяжелых металлов, попадающих в окружающую среду от антропогенных источников, осуществляется в полной мере; известно достаточно много методов контроля, позволяющих проводить определение на качественном и количественном уровне.

В атмосферу тяжелые металлы также попадают при термической утилизации бытовых отходов. Компонентный состав загрязняющих веществ, образующийся при сжигании отходов, достаточно разнообразный. При этом на тяжелые металлы приходится 5-10% от всех выбросов [34,36]; кроме того, во время процесса утилизации отходов дымовые газы содержат различные потенциально опасные соединения металлов, характеризующиеся высокой токсичностью и летучестью, что приводит к необходимости контроля выбросов в атмосферу с предварительным определением предполагаемых составов выбросов.

Тяжелые металлы и термическая утилизация отходов: механизмы превращения и распределения в различных отходах

Формы нахождения тяжелых металлов в бытовых отходах достаточно разнообразны. Они представлены в виде чистых металлов или их сплавов, а также в форме стеаратов, ацетатов, молибдатов, сернистых соединений, хлористых соединений или в форме оксидов. Например, источником образования меди являются исключительно древесина, типографская краска, электрические провода, материалы электроники. Цинк образуется главным образом от батареек, из кожи и каучука. Источники свинца - батарейки, электрические провода, краска для живописи или красители для пластмассы, поливинилхлорид. Кадмий главным образом используется как стабилизатор при изготовлении поливинилхлорида, он также присутствует в электродных батареях, полупроводниках, фотопленках и электрической аппаратуре [37].

Prudent [40] классифицировал различные категории бытового мусора по присутствующим в них металлам:

- фунгициды: CuSO_4 , ZnCl_2 , ZnCrO_4 , CdS и ZnO ;
- типографская краска: PbCrO_4 , PbMoO_4 , CrSO_4 ;
- отбеливатель бумаги: ZnS_2O_4 ;
- текстиль: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnCrO_4 ;

- пластмасса: красители на базе Zn , Cr , Pb , Cd , катализаторы полимеризации (сложные органо-металлы);
- сплавы железа: смешанные сплавы (Cr , Ni), сплавы, покрытые железом (Zn , Cr);
- стекло: PbO , Cr_2O_3 , CrO_3 ;
- батарейки: PbO_2 , Cd-Ni .

Тяжелые металлы, содержащиеся в бытовом мусоре, не разрушаются в процессе сжигания, а подвергаются различным превращениям.



Рис. 1 - Физико-химическая трансформация металла в течение сжигания [28,29,41]

Трансформация начинается с разрушения матрицы. В этот момент, частица металла, находящаяся в печи, где температура намного больше окружающей газовой среды, воспламеняется. В зависимости от ее химической формы, она либо не подвергается превращению, либо испаряется (это относится к наиболее неустойчивым металлам), либо реагирует с другими соединениями, образуя новое соединение, которое может находиться в двух формах: шлак (в случае, если не подвергаются физико-химическому превращению) или в виде отходящих газов [29]. Некоторые металлы в процессе пиролиза переходят в свободное состояние и могут вступать в сложные химические реакции с другими соединениями, например, при участии Cl , S образуются органические вещества. В процессе охлаждения дыма, отходящие газы конденсируются с образованием аэрозоля или оседают на поверхности частичек золы. Часть этих частиц ускользает от различных газовых систем очистки, эффективность которой сильно сокращается, и крупные частицы попадают в атмосферу, чем представляют риск для здоровья населения. Чаще всего выбрасываются в атмосферу следующие токсичные металлы: свинец, цинк, кадмий, олово, ртуть.

Главные факторы, влияющие на поведение тяжелых металлов в печи - температура [38], состав газовой среды и, в особенности, присутствие хлора [31,43], скорость газа в камере сгорания, время пребывания, содержания копоти в дымах [28], присутствие минеральных соединений (Si), которые оказывают влияние на изменчивость металлов чаще всего в направлении уменьшения одного и присутствия других неустойчивых переходных металлов (Na , Mg , K) или органометаллических соединений [28,41].

Сжигание ведет к концентрированию металлов в отходах (отходы от очистных сооружений или

шлаки) и в большинстве случаев, в изменении их степени окисления (например, Cr (VI)) [14]; причем увеличивается их токсичность, хотя размеры частиц не больше микрона [35]. Эти явления объясняются строго установленным порогом испарения тяжелых металлов и хранением отходов.

Поведение тяжелых металлов во время сжигания включает в себя набор физико-химических процессов, а именно, их свойств при испарении в воздух при высоких температурах. Кроме того, высокое содержание хлора, совместно с металлами, в отходах часто приводит к образованию хлоридов, более неустойчивых, чем изначально находящиеся там металлы. При этом выделение в воздух этих хлоридов происходит при более низких температурах. Пары металлов образуются в камере дожигания, затем они попадают в котел, где потом образуются аэрозоли и конденсируются на поверхности частиц или скапливаются в течение охлаждения дыма. Цикл трансформации тяжелых металлов в процессе термической утилизации зависит от условий эксплуатации (количество загрузки отходов, поток подаваемого воздуха, распределение подаваемого воздушного потока над сеткой, общее количество воздуха, присутствие хлора...) и явлений испарения-конденсации, зависящие от термодинамических и кинетических ограничений.

При определении состава тяжелых металлов, выделяющихся при сгорании отходов, применяют комплексный метод оценки, методология которого основана на работах [27,30,32,35,39,42]. Она отличается тем, что состав эквивалентной системы получается, не учитывая общее количество выдуваемого воздуха (первоначальный воздух + вторичный воздух + необходимый для охлаждения воздух), но нужно учитывать, что первоначальный воздух подается на слой отходов. В результате поток окислителя, участвующий в процессе горения должен учитываться при расчете состава металлов в отходах. Таким образом, получают данные об их распределении и возможном испарении. Далее полученные результаты могут быть уточнены путем расчета количества каждого из химических элементов. Эти данные, в сочетании со значением температуры (в слое отходов), которая предполагается равной температуре образования тяжелых металлов, используются для более точных теоретических расчетов состава и количества металлов.

Первый этап – выбор химических элементов, составляющих исследуемую систему. Были выбраны 29 элементов для выполнения расчетов: C, H, O, N, S, Cl, F, представляющие собой органическую фазу и воздух для горения; Si, Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, P, Mn, Ti, представляющие минеральную фазу (зола + шлак) и образующие промежуточные оксиды (SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , TiO_2) и Cr, Zn, Pb, Cd, Hg, B, Cu, Ni, Co, As, Ba, Sn, представляющие совокупность тяжелых металлов, присутствующих в отходах. Такой состав был подобран из расчета воссоздания реальной картины термической утилизации отходов (в качестве реального примера служила мусоросжигательная установка г. Страсбурга).

Таблица 1 - Элементный состав отходов + первичный воздух (композиции, рассчитанные на основе данных, предоставленных компанией Tiru)

Органические фракции, моль											
C	H	O	N	S	Cl	F					
1,9	7,2	8,1	16,7	3,7*10 ⁻³	1,7*10 ⁻²	2,6*10 ⁻⁴					
Минеральные фракции, моль											
Si	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	P	Mn	Ti		
2,3*10 ⁻¹	7,6*10 ⁻²	1,4*10 ⁻²	5,8*10 ⁻²	6,8*10 ⁻³	3,8*10 ⁻²	3,4*10 ⁻²	4,1*10 ⁻³	3,3*10 ⁻⁴	2,9*10 ⁻³		
Микроэлементы в том числе тяжелые металлы, моль											
Cr	Zn	Pb	Cd	Hg	B	Cu	Ni	Co	As	Ba	Sn
1,1*10 ⁻³	4,8*10 ⁻⁴	5,7*10 ⁻⁵	1,8*10 ⁻⁶	6,1*10 ⁻⁷	1,4*10 ⁻³	1,5*10 ⁻⁴	2,6*10 ⁻⁴	1,3*10 ⁻⁵	2,8*10 ⁻⁶	1,2*10 ⁻⁴	9,1*10 ⁻⁶

Образование свинца

На рис. 2 представлены результаты образования различных соединений свинца при сжигании отходов. По оси ординат отложена доля металла в различных соединениях. При низких температурах ($T < 700\text{K}$), свинец образуется в виде сульфида $\text{PbS}_{(к)}$.

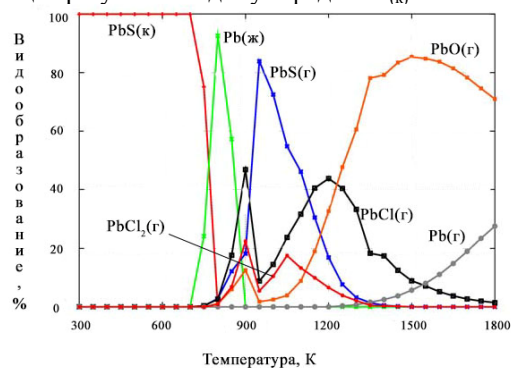


Рис. 2 - Определение соединений Pb при различных температурах

При температурах от 700K до 1100K, существует конкуренция между свинцом в свободном состоянии, газообразными соединениями с серой и хлоридами $\text{PbCl}_{(r)}$ и $\text{PbCl}_{2(r)}$. При температуре $>1200\text{K}$, оксид свинца является основным, хотя он по мере повышения температуры постепенно испаряется, уступая место чистому металлу.

Согласно [27,39], ими сделаны расчеты для химической системы Pb-воздух-Si-C-H-Cl, а также изучалось влияния Cl/металл. Эти исследования показали, что при отсутствии хлора, свинец содержится в виде карбоната при температурах ниже 400K, в виде силикатов - от 400 до 1100K, и большинство газообразных оксидов образуется при высокой температуре. Когда количество хлора увеличивается, особенно в соотношении $\text{Cl/Pb} = 10000$,

устойчивость силикатов уменьшается до полного их исчезновения с образованием газообразного дихлорида свинца $PbCl_2$. Аналогично, при низких температурах ($T < 500K$) карбонаты разрушаются с образованием дихлорида свинца в виде кристаллов. При более высоких температурах оксид свинца остается устойчивым, но может разрушиться при дальнейшем повышении температуры ($T > 1500K$) с образованием свинца в элементарной форме $Pb_{(r)}$. В случае обогащения системы серой при соотношении $Cl/Pb = 10$ конденсированные соединения, насыщенные серой (сульфаты или сульфиды) устойчивы до $800K$ (см. работы [27,42]). В соответствии с [27], в интервале $800 - 1100K$ появляется зона перехода $Pb_2SO_{5(k)}$ к $PbSiO_{3(k)}$. При $1100K$ и выше оксиды остаются устойчивыми. Когда отношение Cl/Pb больше 100, присутствующие в зоне перехода два оксида исчезают, уступая место $PbCl_2$.

Эти результаты показывают, что присутствие ряда устойчивых, летучих соединений Pb теоретически закономерно. Кроме того, включенные в состав системы, хлор и сера являются существенными, так как сильно изменяют области стабильности различных форм Pb .

Согласно результатам исследования Menard, которые практически идентичны описанным выше, образование нелетучих соединений серы происходит при температурах ниже $700 - 800K$, в зоне перехода в интервале от 800 до $1100K$ содержатся газообразные соединения (сульфиды, хлориды), а также в области более высоких температур $PbO_{(r)}$ является основным. При более высоких температурах в основном состав определяется металлами в свободном состоянии. Также согласно этим расчетам, видно, что образование твердой серы, а не сульфатов, при низких температурах; в отличие от [27], отсутствие силикатов в интервале температур $800 - 1000K$, а при отношении Cl/Pb , равное выше 100, $PbSiO_{3(k)}$ замещается на $PbCl_{2(r)}$. Использовалось отношение $Cl/Pb =$ около 300 (см. табл. 1) для загрузки отходов, состав которого был подобным составу отходов, образующийся во Франции. Обнаруженный свинец был в виде хлоридов. Когда число молей хлора в системе умножается на 10, дихлорид свинца является единственным стабильным до температуры $1300K$, что видно из рисунка 3.

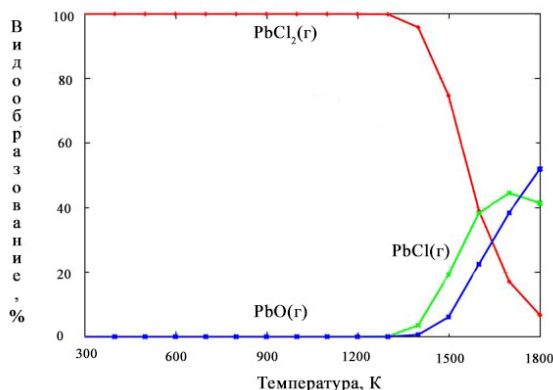


Рис. 3 - Зависимость образования соединений Pb от температуры до концентрации хлора, в 10 раз больше средней концентрации хлора в отходах

Образование кадмия

Как и для Pb , при низкой температуре стабильным соединением Cd является его сульфид $CdS_{(k)}$ (см. рис. 4).

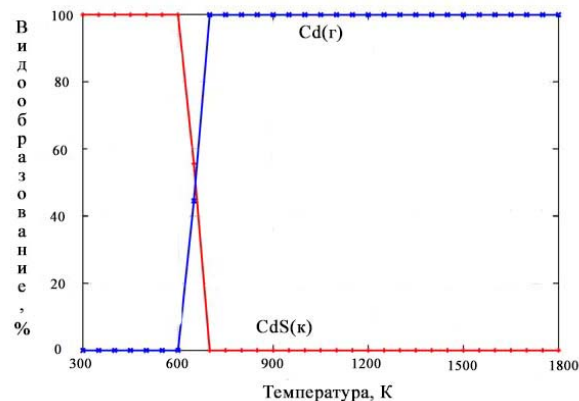


Рис. 4 - Зависимость образования соединений Cd от температуры

При температуре $600K$ кадмий, температура плавления которого $594K$ и очень высокое давление насыщенного пара, существует в газообразной элементарной форме. Следовательно, от $700K$ и до температуры ниже температуры испарения, равной $1038K$, он полностью испаряется. В результате, кадмий присутствует в очень малом количестве в исследуемой системе, что означает, что парциальное давление кадмия всегда ниже его давление насыщенного пара.

Присутствующий хлор не влияет на расчет, так как его сродство с кадмием не так важно, чем с другими металлами (Pb , Zn , Cu , Sn). Однако обогащение хлором системы может привести к образованию хлоридов, как показано на рисунке 5.

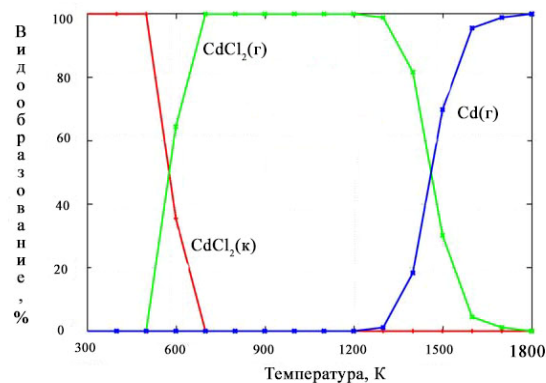


Рис. 5 - Зависимость образования соединений Cd от температуры до концентрации хлора, в 10 раз больше средней концентрации хлора в отходах

Когда число молей хлора в системе умножается на десять, сульфид кадмия при низких температурах испаряется, уступая место кристаллическому дихлориду кадмия. Газообразный дихлорид более устойчивый в широком диапазоне температур, а свободный $Cd(r)$ появляется только выше $1300K$.

Образование цинка

Продукты взаимодействия цинка с оксидом хрома Cr_2O_4 , согласно [27], различны в широком диапазоне температур (см. рис. 6).

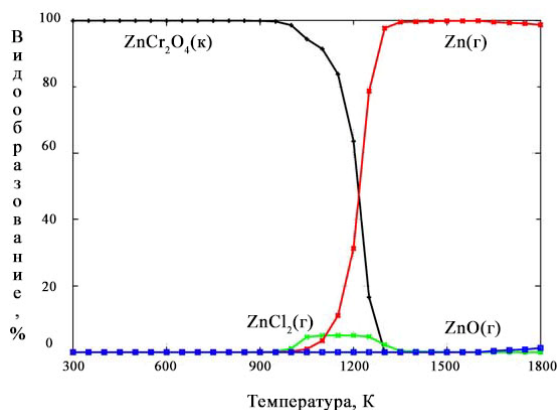


Рис. 6 - Зависимость образования соединений Zn от температуры

Zn, как бы пойманный в ловушку, находится в виде стабильных оксидов при относительно высоких температурах (около 1000K). Он значительно менее летуч, чем Pb и Cd. Расчеты предсказывают образование хлорида цинка $ZnCl_{2(r)}$, затем $Zn(r)$ от 1000 до 1300K и, следовательно, Zn частично испаряется при термической утилизации. При высоких температурах цинк находится в свободной форме, а в форме оксида образуется лишь при 1700K. В работе [27] показан тот же тип поведения цинка при высокой температуре. При температурах ниже 1000K образование цинка тесно связано с Cr. Результаты, представленные на рисунке 6, - расчет молярного соотношения $Zn/Cr = 0,43$. Следовательно, весь цинк, присутствующий при утилизации, представлен в форме $ZnCr_2O_4$. По другим расчетам (соотношение Zn/Cr , равное 1) цинк предстает в виде более сложных соединений, таких как $ZnFe_2O_{4(k)}$, $Zn_2SiO_{4(k)}$, $ZnAl_2O_{4(k)}$ и они делят между собой количество цинка, не захваченного в $ZnCr_2O_{4(k)}$. Согласно расчетам [27] при температуре ниже 1000K также образуются эти соединения цинка.

Подобно свинцу и кадмию, увеличение числа молей хлора в системе приводит к образованию больших количеств газообразного дихлорида цинка (см. рис. 7).

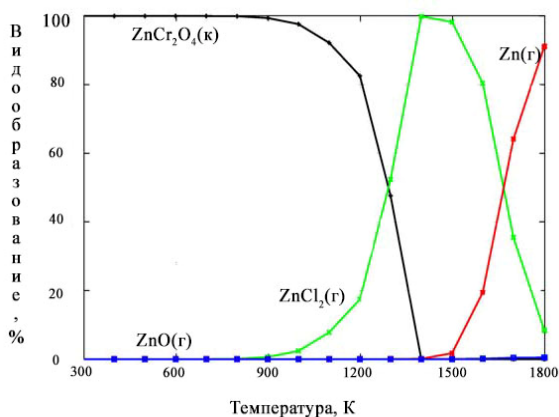


Рис. 7 - Зависимость образования соединений Zn от температуры до концентрации хлора, в 10 раз больше средней концентрации хлора в отходах

Образование хрома

Хром, как показано на рисунке 8, менее летуч, чем рассмотренные выше металлы. Он остается

в твердой фазе в виде смеси оксидов $ZnCr_2O_{4(k)}$ и $Cr_2FeO_{4(k)}$. По расчетам Cr в газообразной форме существует только в виде оксида CrO_2 , но в очень небольших количествах и при очень высоких температурах (выше 1800K) и, следовательно, при более высоких температурах, достигаемых при сжигании отходов. Поэтому хром в основном представлен в виде шлака.

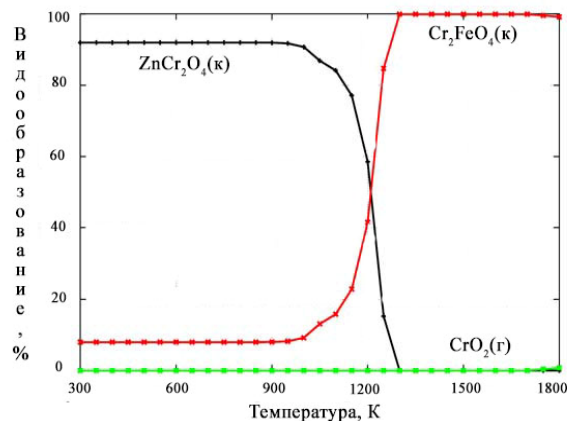


Рис. 8 - Зависимость образования соединений Cr от температуры

Таким образом, использование такой методики позволяет установить основной состав соединений, образующийся при сжигании отходов, согласно которым, кадмий, скорее всего, присутствует в виде золы в следующих формах: $CdSO_4$, $CdCl_2$, Cd и CdO . Для свинца, потенциальные формы обнаружения - $PbSO_4$, $PbCl_2$, $PbCl$, PbO и Pb . Цинк появляется в виде $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, элементарного Zn, ZnO и, возможно, в виде $ZnCr_2O_4$. Наконец, небольшие количества хрома в дымовых газах может быть вызвано вследствие механического перемешивания, например, смешивание загрузки различного состава, приводящее к образованию соединений, таких как $ZnCr_2O_4$, Cr_2SO_4 , CrO_2Cl_2 .

Литература

1. М.Т. Абуталыбов, *Значение микроэлементов в растениеводстве*. Кн. изд-во, Баку, 1961.
2. Б.А. Ягодин, *Агрохимия*. Агропромиздат, Москва, 1989.
3. Ю.В. Алексеев, *Тяжелые металлы в почвах и растениях*. Агропромиздат, Ленинград, 1987.
4. В.А. Алексеенко, *Геохимия ландшафта и окружающая среда*. Наука, Москва, 1990.
5. Большой энциклопедический словарь. 2-е изд., перераб. и доп. Норинт, Санкт-Петербург, 2000.
6. П.А. Власюк, *Микроэлементы и радиоактивные изотопы в питании растений*. Изд. АН УССР, Киев, 1956.
7. А.П. Виноградов, *Геохимия*, 555-571 (1962).
8. М.М. Гимадеев, А.И. Щеповских, *Экологический энциклопедический словарь. Около 11000 слов*. Природа, Казань, 2000. 544 с.
9. В.П. Гладышев, С.В. Ковалёва, Н. Р. Нуриахметова, *Вестник ТГПУ*, 50-52 (2003).
10. С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов, *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. Изд-во РУДН, Москва, 2002.
11. В.Б. Ильин, *Тяжелые металлы в системе почва-растение*. Наука, Новосибирск, 1991.

12. П.Н. Линник, Б.И. Набиванец, *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Гидрометеиздат, Ленинград, 1986. 269 с.
13. Л.А. Лапенко, М.Г. Виленский, *Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии в фоновом мониторинге тяжелых металлов. Мониторинг фонового загрязнения природной среды*. Гидрометеиздат, Ленинград, 1986. С.216-223.
14. В.И. Мосичев, Г.И. Николаев, В.Б. Александровский, В.В. Бардин, Е.С. Бойчинова, М.И. Булатов, И.-М.А. Кедринский, *Физико-химические методы анализа*. Химия, Ленинград, 1988. 376с.
15. Дж.В. Мур, С. Рамамурти, *Тяжелые металлы в природных водах*. Мир, Москва, 1987.
16. К. Нецинеску, *Общая химия*. Мир, Москва, 1968.
17. Н.В. Прохорова, Н.М. Матвеев, *Вестник СамГУ*, Спец. выпуск, 125-147 (2002).
18. Н. Ф. Реймерс, *Экология. Теории, законы, правила, принципы и гипотезы*. Россия молодая, Москва, 1994. 366 с.
19. Н.Ф. Реймерс, *Азбука природы. Микроэнциклопедия биосферы*. Знание, Москва, 1980.
20. Г. Реми, *Курс неорганической химии. Т.2*. Мир, Москва, 1966.
21. О.А. Самонова, Н.А. Кулешова, Е.Н. Асеева, Т.М. Кудерина, *Формы соединений тяжелых металлов в почвах Среднего Поволжья*. Казань, 1988. 128 с.
22. Э.А. Сиротюк, И.П. Тах, Р.А. Тороян, *Международ. научно-практ. семинар «Экологические проблемы современности»*. (Майкоп, ООО «Качество»). Майкоп, 2009. С. 214-224.
23. А.Т. Пилипенко, *Справочник по элементарной химии*. 2-е изд., перераб. и доп. Наукова думка, Киев, 1977. 544 с.
24. М.К. Стругацкий, Б.П. Наденинский, *Общая химия*. Высшая школа, Москва, 1965.
25. Ю.А.Холопов, *Тяжелые металлы как фактор экологической опасности: Методические указания к самостоятельной работе по экологии для студентов 3 курса дневной формы обучения*. СамГАПС, Самара, 2003. 16 с.
26. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовникова, *Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах*. Изд. МГУ, Москва, 1985.
27. S. Abanades. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2001.
28. R.G. Barton, W.D. Clark, W.D. Seeker, *Combustion Science and Technology*, 327-342 (1990).
29. R.G. Barton, P.M. Maly, W.D. Clark, W.R. Seeker, *13 National ASME Waste Processing Conference* (Philadelphia, USA). Philadelphia, USA, 1988. P. 379-386.
30. P. Biswas, Y.C Wu, *Combustion and Flame*, P.31-40 (1993).
31. J.C. Chen, M.Y. Wey, M.H. Yan, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, P.1116-1120 (1999).
32. S.K. Durlak, P. Biswas, J. Shi, *Journal of Hazardous Materials*, P.1-20 (1997).
33. M. Jouan, *Aspects médicaux: la toxicité des métaux lourds*, 1987.
34. J.Y. Le Goux, C. Le Douce, *Economica*, 1995.
35. C.C. Lee, *Waste Management*, P.941-945 (1988).
36. Y.Menard. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2003. P.223.
37. K. Nakamura, S. Kinoshita, H. Takatsuki, *Waste Management*, P.509-517 (1996).
38. F. Nüsslein, P. Wunsch, F. Rampp, A. Kettrup, *Chemosphere*, P.349-356 (1994).
39. T.M. Owens, C.Y Wu., P. Biswas, *Chem. Eng. Comm.*, P.31-52 (1995).
40. P. Prudent. Thèse de doctorat, Université de Provence, 1992.
41. W.R. Seeker, *ASME*, P. 57-61 (1992).
42. D. Verhulst, A.G. Buekens, P.J. Spencer, G. Eriksson, *Environmental Science and Technology*, P. 50-56 (1996).
43. M.Y. Wey, J.L. Su., J.C. Chen, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, P. 444-453 (1999).
44. J.M. Wood, *Science*, Vol. 183. P.1049-1059 (1974).

© О. С. Егорова – ст. препод. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ: egorova_olechka@mail.ru; Э. В. Гоголь – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; Р. Р. Шипилова – ст. препод. той же кафедры; Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, : juliaprof@mail.ru.