

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/см<sup>3</sup>, исходя из чего, 43 металла Периодической системы из 84 будут относиться к «тяжелым» [3,17,23], либо более 8 г/см<sup>3</sup> (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:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{ZnO}$ ; - типографская краска:  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{CrSO}_4$ ; - отбеливатель бумаги:  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ ; - текстиль:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnCrO}_4$ ; - пластмасса: красители на базе  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ , катализаторы полимеризации (сложные органометаллы); - сплавы железа: смешанные сплавы ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ), сплавы, покрытые железом ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ); - стекло:  $\text{PbO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ; - батарейки:  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Cd-Ni}$ . 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, содержании 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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) и Cr, Zn, Pb, Cd, Hg, V, 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  |    |    |    |    |    |
|-------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Минеральные фракции, моль                       | Si | Ca | Mg | Na | K  | Al | Fe | P  | Mn | Ti |    |    |
| Микроэлементы в том числе тяжелые металлы, моль | Cr | Zn | Pb | Cd | Hg | V  | Cu | Ni | Co | As | Ba | Sn |

1,9 7,2 8,1 16,7 3,7\*10<sup>-3</sup> 1,7\*10<sup>-2</sup> 2,6\*10<sup>-4</sup>  
2,3\*10<sup>-1</sup> 7,6\*10<sup>-2</sup> 1,4\*10<sup>-2</sup> 5,8\*10<sup>-2</sup> 6,8\*10<sup>-3</sup>  
3,8\*10<sup>-2</sup> 3,4\*10<sup>-2</sup> 4,1\*10<sup>-3</sup> 3,3\*10<sup>-4</sup> 2,9\*10<sup>-3</sup>  
1,1\*10<sup>-3</sup> 4,8\*10<sup>-4</sup> 5,7\*10<sup>-5</sup>  
1,8\*10<sup>-6</sup> 6,1\*10<sup>-7</sup> 1,4\*10<sup>-3</sup> 1,5\*10<sup>-4</sup> 2,6\*10<sup>-4</sup> 1,3\*10<sup>-5</sup> 2,8\*10<sup>-6</sup> 1,2\*10<sup>-4</sup> 9,1\*10<sup>-6</sup>

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 (Т 700К), свинец образуется в виде сульфида  $\text{PbS}(к)$ . Рис. 2 - Определение соединений Pb при различных температурах При температурах от 700К до 1100К, существует конкуренция между свинцом в свободном состоянии, газообразными соединениями с серой и хлоридами  $\text{PbCl}(г)$  и  $\text{PbCl}_2(г)$ . При температуре >1200К, 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 Cl/Pb = 10000, устойчивость силикатов уменьшается до полного их исчезновения с образованием газообразного дихлорида свинца PbCl<sub>2</sub>. Аналогично, при низких температурах (Т 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 (Т > 1500K) с образованием свинца в элементарной форме Pb(г). 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<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>(к) к PbSiO<sub>3</sub>(к). При 1100K и выше оксиды остаются устойчивыми. Когда отношение Cl/Pb больше 100, присутствующие в зоне перехода два оксида исчезают, уступая место PbCl<sub>2</sub>. Эти результаты показывают, что присутствие ряда устойчивых, летучих соединений Pb теоретически закономерно. Кроме того, включенные в состав системы, хлор и сера является 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(г) 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<sub>3</sub>(к) замещается на PbCl<sub>2</sub>(г). 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(к) (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(г) появляется только выше 1300K. Образование цинка. Продукты взаимодействия цинка с оксидом хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub>(г), затем Zn(г) 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. По другим расчетам (соотношение Zn/Cr, равное 1) цинк предстает в виде более сложных соединений, таких как ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(к), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(к), ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(к) и они делят между собой количество цинка, не захваченного в ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(к). 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(к) и Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>(к). По расчетам Cr в газообразной форме существует только в виде оксида CrO<sub>2</sub>, 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:  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{CdO}$ . Для свинца, потенциальные формы обнаружения -  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCl}$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}$ . Цинк появляется в виде  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , элементарного  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnO}$  и, возможно, в виде  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Наконец, небольшие количества хрома в дымовых газах может быть вызвано вследствие механического перемешивания, например, смешивание загрузки различного состава, приводящее к образованию соединений, таких как  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .