УДК 621.311.22:504.054

А.Є. Левченко, М.І. Ігнатенко, Е.Б. Хоботова

ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ҐРУНТІВ ПОБЛИЗУ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

Визначено особливості розповсюдження важких металів у катіоногенній та аніоногенній формі у ґрунтах від викидів теплової електростанції. Вивчено вплив макроскладу ґрунту на pH середовища. Встановлено кореляційні залежності між pH і присутністю макро- і мікрокомпонентів в різних ґрунтах.

Ключові слова: ґрунти, важкі метали, pH, забруднення, викиди.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ ВБЛИЗИ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Определены особенности распространения тяжёлых металлов в катионогенной и анионогенной форме в почвах от выбросов тепловой электростанции. Изучено влияние макросостава почвы на pH среды. Установлены корреляционные зависимости между pH и присутствием макро- и микрокомпонентов в различных почвах.

Ключевые слова: почвы, тяжёлые металлы, pH, загрязнение, выбросы.

THE HEAVY METAL POLLUTION OF SOIL NEAR THERMAL POWER PLANTS

The features of the distribution of cationic and anionic form of heavy metals in soils from thermal power plant emissions were determined. The influence of soil macrocomposition on medium pH was studied. The correlation relationship between pH and presence of macro- and microcomponents in different soils was determined.

Keywords: soils, heavy metals, pH, pollution, emissions.

Вступ. За масштабами впливу на навколишнє середовище теплова енергетика посідає одне з перших місць. Сотні теплоелектростанцій (ТЕС) і теплоелектроцентралей спалюють мільйони тонн органічного палива. На їх частину приходиться приблизно 1/4 всіх шкідливих викидів. Теплоенергетика також дає 12 % всіх твердих промислових відходів. В основному це зола та шлаки. Останнім часом золу стали використовувати для різних цілей. Однак одним з недоліків використання золи є вміст в ній важких металів (ВМ).

Джерелом ВМ при роботі ТЕС є як тонкодисперсні частинки золи, так і зола, що надходить в золовідвали. Максимальна кількість димових викидів осідає в зоні 2,5-4 км від електростанцій. Зола, що видувається з золовідвалів, здатна створювати в ґрунті концентрації ВМ у кілька разів більші, ніж за рахунок викидів із труб. Саме ґрунт знаходиться у центрі трансграничного перенесення, міграції ВМ. Вивчення вмісту ВМ у ґрунтах необхідне для контролю за станом навколишнього середовища, охорони його від забруднення. При цьому фонова кількість ВМ служить точкою відліку [1].

Одним з найкрупніших забруднювачів навколишнього середовища в Харківській області є Зміївська ТЕС. Вона входить у систему ПЕО "Харківенерго" Міненерго України. На частку Зміївської ТЕС доводиться близько 60 % загальної маси промислових викидів Харківської області. Забруднення атмосфери Зміївською ТЕС відбувається в результаті викидів продуктів спалювання палива.

У якості основного палива на ТЕС використовується донецьке вугілля марки "АШ", середня калорійність якого складає 4608 ккал/кг, зольність – 31,2 %, вологість – 8,3 %. Для генерації пари встановлені енергетичні котлоагрегати ТП-100, обладнані двома індивідуальними одновентиляторними системами пилоприготування з проміжним бункером. Вугільний аеропил попадає в сепаратор, де крупні фракції відокремлюються і повертаються у

млин. Після сепаратора аеропил попадає в циклон, а потім скидається в топку. Очищення димових газів від золи здійснюється: на блоках 200 МВт у мокрих золоуловлювачах; на блоках 300 МВт у трипільних електрофільтрах. Ефективність існуючих золоуловлювачів становить усього 90,1 %, що не забезпечує необхідного ступеня очищення. Максимально-разові концентрації шкідливих речовин в атмосфері перевищують ГДК за золою – в 5,4 рази.

Додатковий внесок у забруднення атмосферного повітря вносить золовідвал ТЕС, з поверхні якого здувається 104,3 т пилу в рік, який осідає на ґрунт. Надходження ВМ із золовідвалу також можливо зі зливовим стоком при вилуговуванні ВМ із шлаків і змиванні високодисперсних фракцій зол. Золовідвал займає площу 350 га, а обсяг накопиченої золошлакової суміші становить близько 25 млн т. На території золовідвалу розміщається шлакозоловідстійник для відбору 400 тис. т у рік золошлаків.

Завдання та мета дослідження. Метою роботи було визначення особливостей розповсюдження ВМ від Зміївської ТЕС, процеси акумуляції ВМ у ґрунтах даної території, вплив pH на ці процеси та зміни pH під впливом макроскладу ґрунтів і надходження ВМ.

Для досягнення поставленої мети вирішені наступні задачі:

1) встановлення особливості розповсюдження викидів від Зміївської ТЕС і акумулювання в них окремих ВМ;

2) визначення залежності формування або змін pH від наявності у ґрунтах певних хімічних елементів;

3) вивчення залежності між складом забруднення і утворенням малорозчинних сполук у ґрунтах.

Основний принцип контролю забруднення ґрунтів – перевірка відповідності концентрацій установленим граничнодопустимим концентраціям (ГДК) та орієнтовно допустимим кількостям (ОДК).

Результати дослідження. Концентрації ВМ у водній витяжці з ґрунтів визначали атомно-емісійним спектральним аналізом, атомно-абсорбційним аналізом та методом капілярного електрофорезу. Для визначення складу твердої неорганічної частини ґрунтів використаний рентгенофазовий аналіз. Завдяки послідовному аналізу ґрунтів були визначені такі малорозчинні сполуки у зразках: $Zn_2V_2O_7$, $Zn_3(VO_4)_2$, $Zn(VO_3)_2$, $Pb(VO_3)_2$, $4PbO{\cdot}V_2O_5$, $Pb_3(VO_4)_2$, $PbCrO_4$, $PbCr_2O_7$, $SrCrO_4$, $SrCr_2O_7$, $Sr(VO_3)_2$, $Ni_2V_2O_7$.

Територія для дослідження вибрана з урахуванням наявності різних ландшафтних комплексів, різноманітних ґрунтів і різних видів їх використання, а також відстані від об’єкту забруднення – Зміївської ТЕС.

Оскільки викиди ТЕС, що працює на твердому паливі, вміщують різноманітні ВМ, для досліджень були вибрані найбільш шкідливі, які є біологічно активними або належать до токсичних забруднювачів різного класу небезпеки: 1-й – Pb, Zn, Cd; 2-й – Co, Ni, Cu, Cr; 3-й – V, Sr [2, 3].

Кожний елемент у певних ґрунтових умовах утворює конкретні хімічні форми, що обумовлює їх рухливість або акумулювання у ґрунтах. Рухливі форми сприяють надходженню забруднювачів у рослини і пересуванню далі по харчовому ланцюгу. З перелічених елементів Cr і V є рухливими у вигляді кисневмісних аніонів, а саме: залишків хромової кислоти і біхромат-іонів, ванадієвих кислот (мета-, орто- і пірованадатів), а також VO^{2+}, що і є формою надходження ванадію у рослини.

Рухливість ВМ визначається у будь-якому ґрунті значенням pH, оскільки катіонні форми більш рухливі у кислому середовищі, а аніоногени – у ґрунтах з підвищеним значенням pH. Тому цілком справедливо, що при переході з одного середовища в інше при дослідженні поведінки ВМ у ґрунтах важливим чинником є особисті хімічні властивості даного елементу. У цьому аспекті розглянуто залежність pH від макроскладу ґрунтів і вплив деяких ВМ на pH

середовища (табл. 1). Найбільший коефіцієнт кореляції між pH ґрунту і мікроелементами спостерігається для Fe, Al, Si.

Таблиця 1 – Вплив складу ґрунтів на формування pH середовища

Фація	Місце відбору зразка	pH	Fe	Si	Al	Zr
№ 3	Кучугури борової тераси	4,97	2,5	28	0,5	0,05
№ 2	Високі заплави біля борової тераси	6,6	2,5	30	0,7	0,05
№ 4	Вирівняні ділянки центральної заплави	7,2	3,5	33	7,0	0,30
№ 6	Заболочені ділянки прируслової тераси	7,6	3,5	33	6,0	0,15
№ 5	Знижені ділянки центральної заплави	7,8	3,5	33	6,5	0,50
№ 1	Центральні заплави	7,9	3,5	33	7,0	0,20

Аналіз отриманих даних щодо вмісту ВМ у ґрунтах на території впливу викидів Зміївської ТЕС показав, що найбільш розповсюдженими забруднювачами території району є Cu, Sr, Co, V, Cr (табл. 2). Рівень забруднення визначався при порівняння отриманих результатів вмісту елементів з кларковими значеннями для ґрунтів.

Таблиця 2 – Вміст важких металів у ґрунтах на території дії викидів ТЕС, мг/кг

Номер точки	Місце відбору зразка	Cd (5)*	Cu (23)*	Sr (130)*	Co (16)*	Zn (51)*	V (16)*	Ni (23)*	Cr (47)*	Pb (10)*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Збірний зразок м. Комсомольське	< 5	35	300	8	140	60	4	200	35
2	300-500 м від ТЕС	< 3	10	200	30	20	280	30	100	30
3	Городи біля м. Комсомольське	< 3	20	100	30	30	300	40	10	30
4	Поле ст. Овочева	< 3	20	200	30	30	300	30	80	20
5	Поля с. Благодатне	< 3	30	50	30	100	300	50	100	30
6	Поля хоз. Шебелінське	< 3	20	100	30	50	280	30	100	30
7	Дім відпочинку (> 8 км)**: фація високої заплави	3	14	50	5	12	20	6	14	12
	фація прируслової заплави	4	25	250	16	35	100	30	90	14
	фація вершинної частини кучугури	3	30	100	6	30	50	15	25	10

ISSN 2307-7239

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	с. Гинєївка (> 11 км): фація зниженої ділянки заплави	4	30	300	10	27	70	40	100	17
	фація вирівняної ділянки заплави	4	50	50	8	50	70	30	100	10
	фація заболоченого старичного зниження	4	50	80	7	50	32	27	70	14
9	с. Зідьки (> 13 км), пісок	< 5	6	30	2,5	90	7	4	10	6
10	с. Таранівка, 70 км від ж/д	< 5	16	100	4	50	30	7	30	50
11	м. Зміїв, (> 15 км), збірний зразок	< 5	20	30	2,5	140	10	6	20	9
12	с. Борова (> 25 км)	< 5	20	110	8	50	80	12	70	14

* – кларкові значення вмісту ВМ у ґрунтах території дослідження [4];

** – відстань від джерел викиду.

Таким чином, найбільш забрудненими є території, які розташовані у радіусі 10 км від ТЕС. Це співпадає з дослідженнями на інших об’єктах (природні територіальні комплекси р. Сіверський Донець, урболандшафти міст і селищ) [5, 6].

Для визначення ступеня забрудненості використовували коефіцієнт концентрації забруднення ґрунту

$$К_с = \frac{C}{C_{ср}} \text{ або } К_с = \frac{C}{ГДК}, \quad (1)$$

де C – загальний вміст забруднюючих речовин;

$C_{ср}$ – середній фоновий вміст забруднюючих речовин;

ГДК – гранично допустима концентрація забруднюючих речовин.

Відповідно до отриманих результатів (табл. 2) і розрахованим значенням коефіцієнта концентрування $К_с$ відносно ГДК поблизу ТЕС всі ґрунти відносяться до сильнозабруднених. У наведеному ряді вказаний розкид значень Кс, а в дужках значення Кс на відстані 10 км від Зміївської ТЕС: V 0,05-2 (0,13); Co 0,5-6 (1); Cu 2-16,7 (4,7); Ni 1-12,5 (1,5); Pb 0,2-1,6 (0,38); $Pb_{рухлив.}$ 1-8,3 (2); Cr 1,7-33,3 (0,43); Zn 0,5-6 (0,52). Таким чином, на відстані 10 км ґрунт є сильнозабрудненим за міддю та рухливою формою свинцю. За Co і Ni він є середньозабрудненим, за іншими металами рівень забруднення ще менший. Однак сумарний рівень забруднення на відстані 10 км дуже великий.

На надходження ВМ у рослинні тканини впливають pH, окислювально-відновні умови, конкуренція між катіонами, гідроліз, утворення нерозчинних солей [7].

На основі отриманих даних проведено аналіз залежності між pH середовища і вмістом макро- і мікроелементів у ґрунтах (табл. 3).

ISSN 2307-7239

Таблиця 3 – Залежність між pH середовища і вмістом у ґрунтах макро- і мікроелементів, мг/кг

Номер точки	Місце відбору зразка	pH	Al	Si	Sr	Zr	Cr	Zn
1	Поле с. Благодатне	6,06	6,5	32	50	30	100	100
7	Городи за м. Комсомольське (північ)	6,20	2,2	32	100	100	100	30
2	Поле с. Благодатне	6,30	6,5	32	50	30	95	100
4	Поле госп. Шебелінське	7,04	3,8	33	100	500	100	50
9	Городи вздовж траси на м. Комсомольське	7,20	2,2	34	200	200	100	20
3	Поле госп. Шебелінське	7,30	3,8	33	100	30	100	50
6	Поле ст. Овочева	7,33	3,8	32	200	300	80	30
5	Поле ст. Овочева	7,40	3,8	32	200	300	80	30
8	Центр м. Комсомольське	7,50	2,2	32	100	100	100	30
10	300 м від ТЕС м. Комсомольське	7,73	2,2	34	200	200	100	20

В залежності від pH (табл. 3) найбільше змінюється концентрація Al. Спостерігається стійке зниження його концентрації з ростом pH, коефіцієнт кореляції від pH 0,6-0,9. Високий коефіцієнт кореляції від pH для Si. Для інших елементів (Sr, Zr, Cr) кореляція не виявлена, або простежується нечітко (Zn). В останньому випадку можна відзначити тенденцію до зменшення C_{Zn} з ростом лужності середовища. Ця тенденція подібна до зміни змісту іншого амфотерного метала – Al.

Існує кілька підходів, що забезпечують зниження рівня забруднення ґрунтів ВМ:

– зменшення об’ємів викидів;

– забезпечення використання золошлакових відходів;

– забезпеченням дискримінації ВМ у ґрунті.

Перший підхід. Основна кількість ВМ надходить у навколишнє середовище із продуктами згоряння. Намічена реконструкція блоку № 1 дозволить знизити його вплив на навколишнє середовище, підвищити економічність і надійність роботи. Планується реконструкція топкової камери з відкритої в "плечову" з газощільними екранами, прямоточними пальниками та крутонахиленою холодною лійкою. При цьому потужність зростає на 14 %, а паропродуктивність на 10 % при забезпеченні високої екологічності процесу згоряння. Викиди золи знизяться в 27 разів.

Гази, що відходять, очищаються в скруберах Вентурі, звідки попадають у колектор чистого газу, димосос і, нарешті, у димар. Це приводить до щорічного викиду близько 84 тис. т золи, що становить ~ 37 % від усього об’єму викидів в атмосферу. Максимальна концентрація часток пилу у викидах котлоагрегату № 1 становить 41,8 г/м^3. Для поліпшення ситуації пропонується замінити скрубери Вентурі на електрофільтри. Пилові частки продуктів згоряння добре іонізуються і проводять струм. Ефективність очистки (η) запиленого газового потоку в електрофільтрах можна оцінити за формулою Дейга

$$\eta = 1 - e^{-W_e \cdot F_{пит}}, \qquad (2)$$

де W_e – швидкість руху часток в електрополі, м/с;

ISSN 2307-7239

$F_{пит}$ – питома поверхня осаджувальних електродів, що дорівнює відношенню поверхні осаджувальних елементів до витрати газів, що очищають, $м^2 \cdot с/м^3$.

У загальному випадку η електрофільтрів змінюється від 95 % до 99 %. Для скруберів Вентурі від 70 % до 99 %. Таким чином, електрофільтр може забезпечити більш стійку високу ефективність утримання пилових частинок.

Другий підхід. Золошлакові відходи Зміївської ТЕС надходять у золовідвал, що на цей момент заповнений на 95,8 %. Надходження ВМ у ґрунт із золовідвалу можливо при його запиленні та із зливовим стоком при вилуговуванні ВМ зі шлаків і змиванні високодисперсних фракцій зол. Місцем остаточного накопичення ВМ золошлаків є ґрунт.

Так як будівництво нового золовідвалу та реконструкція старого найближчим часом не передбачені, то проблему накопичення відходів необхідно вирішити шляхом їх утилізації в інших галузях промисловості. Найбільш доцільною є утилізація золошлаків у виробництві цементу. Золи ТЕС складаються в основному з SiO_2 та Al_2O_3. Вміст у них CaO не перевищує 5 %. Через подібність хіміко-мінералогічних характеристик паливних і доменних шлаків не доводиться очікувати принципових розходжень у протіканні процесів виробництва і твердіння цементу, що містить золошлак. Склад використовуваних при виробництві цементу золошлакових відходів повинен відповідати встановленим вимогам [8].

Паливні золи та шлаки використовуються як активні добавки до цементу і як компоненти цементної сировинної суміші. Бетони на основі золошлаків характеризуються скороченням циклу пропарювання виробів удвічі. Вироби з додаванням золи морозостійкі, краще протистоять агресивному середовищу. Паливний гранульований шлак може розглядатися як менш водопоглинальна добавка до цементу у порівнянні з доменним. Золу використовують як мінеральну добавку в асфальтобетон і замість піску в керамзитобетоні.

Третій підхід. Дискримінація важких металів у ґрунті полягає в інактивації ВМ, в ослабленні їхньої атаки на живі організми, у зменшенні їхнього вмісту в сільськогосподарських культурах. До прийомів детоксикації надлишку ВМ у ґрунті відносяться внесення вапна і застосування органічних добрив.

При вапнуванні ґрунту надходження ВМ у рослини зменшується. Цьому може бути кілька пояснень:

1) внаслідок зростання pH важкі метали випадають із ґрунтового розчину в осад у виді гідроксидів, карбонатів і фосфатів;

2) у результаті зростання pH і вмісту в ґрунті Ca^{2+} зменшується здатність коренів рослин до поглинання ряду важких металів, зокрема Pb;

3) вапнування сприяє утворенню комплексів органічних речовин ґрунту з важкими металами [9].

Висновки. В результаті проведених досліджень рівня забруднення ґрунтів поблизу Зміївської ТЕС важкими металами встановлено, що:

– найбільш забрудненою є територія, розташована від джерела викиду в радіусі 10 км;

– найбільш поширеними забруднювачами є Cu, Sr, Co, V, Cr, що вважаємо цілком закономірним: V, Cr є аніоногенами, кислотні залишки утворюються в слабо лужних ґрунтах і з ВМ утворюють нерозчинні або малорозчинні сполуки, що проводить до їх накопичення. Це стосується Cu, Sr, Co;

– визначені кореляційні залежності між pH і макро- і мікрокомпонентами в різних ґрунтах. Найбільший коефіцієнт кореляції є між pH і Si, Al (0,6–0,9), вміст яких змінюється в залежності від місця відбору зразків ґрунту;

– для мікроелементів простежується залежність між pH і вмістом у ґрунтах Sr, Zn, що пов’язано зі зменшенням рухомості цих елементів у слаболужних і нейтральних ґрунтах;

– при наявності в ґрунті V і Cr утворюються такі сполуки: $SrCrO_4$, $SrCr_2O_7$, $Sr(VO_3)_2$, $Zn_2V_2O_7$, $Zn_3(VO_4)_2$, $Zn(VO_3)_2$.

Для зниження рівня забруднення ґрунтів поблизу Зміївської ТЕС ВМ запропоновано: провести реконструкцію котлоагрегату, у результаті чого викиди зольного пилу, що містить ВМ, знизяться в 27 разів; установити електрофільтр для вловлювання золи з газів, що відходять; використовувати золошлакові відходи у виробництві портландцементу; періодично проводити вапнування ґрунтів на території поблизу Зміївської ТЕС з метою дискримінації ВМ.

Перелік посилань:

1. Платонов А.П. Основы общей и инженерной экологии / А.П. Платонов, В.А. Платонов. – Ростов Н/Д: Феникс, 2002. – 352 с.

2. СанПиН 42-128-4433-87. Предельно допустимые концентрации химических соединений в почве: Утв. М-вом здравоохранения СССР. – М., 1987. – 54 с.

3. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – Введ. 01.01.84.

4. Почвы Украины и повышение их плодородия. – Киев: Урожай, 1988. – Т.1. – 292 с. – (ВАСХНИЛ. Юж. от-ние Ин-та почвоведения и агрохимии им. А.Н. Соколовского).

5. Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем / Под ред. М.А. Глазовской. – М.: Наука, 1981. – 256 с.

6. Дончева А.В. Ландшафтная индикация загрязнения природной среды / А.В. Дончева, Л.К. Козакова, В.Н. Калуцков. – М.: Экология, 1992. – 256 с.

7. Пендиас Кобата. Микроэлементы в почвах и растениях / Пендиас Кобата, Алина Пендиас Хенрик. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

8. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента / Л.Я. Гольдштейн. – Л.: Стройиздат, 1985. – 160 с.

9. Lagerwerff J.V. Lead, mercury, and, admium as environmental contaminants / J.V. Lagerwerff // Micronutrients in Agriculture. – 1972. – Madison, USA: Soil Sci. Soc. Am. Inc. – P. 593-636.