

ceeds by two-electron mechanism that involves nucleophilic substitution of ligands for ozone and moving two electrons from the metal ion to ozone.

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,

А.Е. ВАСЮКОВ, д-р хим. наук, проф., НУГОУ, Харьков,

Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,

В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП,
Харьков,

А.М. КАСИМОВ, д-р техн. наук, зав. лабораторией, УкрНИИЭП,
Харьков,

А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, ст. науч. сотруд., УкрНИИЭП, Харьков,

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА

Исследован "тепlostойкий наполнитель «Премикс»" (ТНП), ввезенный из Венгрии в 1995 – 2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, задекларированной как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Изучен состав водной вытяжки ТНП, поступление которой может нарушить нормативы качества воды поверхностных водных объектов рыбохозяйственного и коммунально-бытового водопользования. Попадание ТНП в грунт создает риск отдаленных во времени локальных превышений ПДК химических веществ. Пылевая фракция ТНП содержит асбестоформы и может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов. ТНП классифицируется европейским кодом EWC 16-03-03*.

Ключевые слова : ввоз отходов, промышленные отходы, экологическое воздействие.

Общая задача исследования и ее актуальность. В данной работе рассматривается экологическая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (тепlostойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача исследования указана в [1].

Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1 – 5]. Там же описан объект и предыдущие части исследований, в которых изучались: физические, дисперсные, морфометрические, химические характеристики ТНП как сыпучей смеси твердых веществ; включения специфических веществ (абразивов и др.); наличие некоторых технологических признаков (следов механической обработки на частицах, связанных композиций разнородных частиц и др.); кластеризация проб по содержанию черных и цветных металлов и технологическая пригодность ТНП для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей. Сделан вывод о принадлежности значительной части массы ТНП к отходам производства изделий из фенопластов, отходам процессов шлифования и вторичному сырью.

Цель и задачи исследования. К основным целям данной работы относятся: изучение свойств ТНП, как возможного источника вредного влияния на объекты окружающей природной среды; оценка потенциальной экологической опасности ТНП в местах его временного хранения. Для этого решаются следующие задачи: изучение состава и свойств водной вытяжки проб ТНП; определение экологически опасных включений в ТНП и его принадлежности к опасным отходам; категоризация ТНП как отходов.

Объект и предмет исследования. Предположительно достоверные (и подлежащие верификации в данном комплексе исследований) источники происхождения ТНП и его производственного назначения приведены в [1 – 2]. Пробы ТНП отбирались в местах временного хранения. Территориальная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Объектами данной части общего комплекса исследований являются пробы ТНП, предметами исследования: характеристики состава и свойств водной вытяжки проб ТНП, показатели наличия в ней специфических опасных веществ; установленные в соответствующих документах характеристики опасности отходов и классификационные признаки.

Особое значение имеет получение ответа на вопрос «создает или может создать вещество отходов опасность для окружающей среды». Ответ на первую часть вопроса связан с актуальной (фактически созданной) опасностью и требует проведения специальных продолжительных и трудоемких мониторинговых наблюдений. Как видно из [6], определение актуальной опасности не принадлежит кругу задач материаловедческой и подобных экспертиз ис-

точников экологического воздействия. Поэтому содержанием данной работы является изучение потенциальной экологической опасности.

Общий состав и свойства водной вытяжки ТНП. Помимо засорения главные виды возможного негативного влияния ТНП на окружающую природную среду (загрязнения водных объектов и земли) определяются свойствами водной вытяжки. Водные вытяжки проб ТНП готовились на основании [7]. При этом установлено, что водно-вещественная смесь (суспензия) обладает выраженными стратификационными свойствами: плотный верхний слой образуется всплывающими несмачиваемыми частицами, четко отделенными от осадка. Толщина всплывающего и осаждаемого слоев для различных проб значительно варьирует. Приготовление вытяжек продемонстрировало значительное водопоглощение ТНП: после заливания 20 г вещества 100 см³ дистиллированной воды и перемешивания в течение 20 мин с дальнейшей фильтрацией смеси через фильтр типа «белая лента» получалось 60 – 70 см³ жидкой фазы. Остальные 30 – 40 см³ оставались в составе вещества на фильтре. Визуально это вещество увеличивалось в объеме, набухало.

Результаты исследования растворенного вещества (РВ) вытяжки приведены в табл. 1.

Таблица 1 – РВ в водных вытяжках проб ТНП и потери при прокаливании

Номер пробы	Содержание сухого остатка (С)		Содержание прокаленного остатка и потери				
	для 105 °С		для 400 °С (П ₁)		для 800 °С (П ₂)		П ₂ – П ₁
	мг/дм ³	% массы	мг/дм ³	% потерь	мг/дм ³	% потерь	%
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	476	0,238	248	48	58	88	40
1.2	1380	0,69	866	37	220	84	47
1.3	2860	1,43	856	70	284	90	20
1.4	300	0,15	189	37	67	88	51
1.5	1955	0,978	502	74	206	89	15
1.6	636	0,318	545	14	49	92	78
1.7	566	0,283	442	22	389	31	9
1.8	516	0,258	456	12	375	27	15
2.1	1570	0,785	1118	29	959	39	10
2.2	572	0,286	308	46	278	51	5
2.3	578	0,289	444	23	330	43	20
2.4	610	0,305	458	25	316	48	23
2.5	566	0,283	470	17	366	35	18

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
2.6	660	0,33	406	38	294	55	17
2.7	1080	0,54	770	28	572	47	19
2.8	660	0,33	588	11	266	60	49
3.1	800	0,4	654	18	474	41	23
3.2	854	0,427	644	25	356	52	27
3.3	892	0,446	646	28	432	52	24
3.4	526	0,263	481	8	464	12	4
3.5	1058	0,529	588	44	376	64	20
3.6	7302	3,651	792	89	510	93	4
4.1	484	0,242	320	34	180	63	29
4.2	520	0,26	280	46	177	66	20
4.3	508	0,254	380	25	234	54	29
4.4	652	0,326	460	29	380	42	13
4.5	684	0,342	520	24	457	34	10
4.6	788	0,394	540	21	345	66	45
5.1	11374	5,687	742	93	328	97	4
5.2	1862	0,931	806	54	360	81	27
5.3	1483	0,742	312	79	126	92	13
6.1	326	0,163	100	69	10	93	24
6.2	664	0,332	301	55	21	93	38
6.3	321	0,161	85	74	5	98	24
7.1	327	0,164	114	65	51	84	19
7.2	765	0,383	386	50	277	64	14
7.3	210	0,105	42	80	24	89	9
7.4	741	0,371	455	39	345	54	13
7.5	688	0,344	322	53	244	63	10
7.6	296	0,148	84	72	19	94	22

Основные статистические характеристики содержатся в табл. 2.

На рис. 1 приведены эмпирические распределения значений процентных показателей из столбцов 3, 5, 7, 8 табл. 1, а на рис. 2 – графические оценки нормальности соответствующих распределений.

Из приведенных данных следует, что в водный раствор переходит небольшое количество, в среднем около 0,6 % массы ТНП. Можно также утверждать, что значительную часть в растворе (в среднем 65 % массы сухого остатка) составляют органические вещества (ОВ).

Статистические распределения показателей проб, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о следующем. По величине *C* большинство проб имеют узкий диапазон значений (до 1 % массы), а для небольшого количества проб

наблюдаются существенные увеличения растворимости и содержания сухого остатка.

Таблица 2 – Статистические характеристики РВ в водных вытяжках проб ТНП

Описательные статистики	Сухой остаток	Прокаленный остаток и потери при прокаливании		
	105 °С, % массы	400 °С (Π_1), % потерь	800 °С (Π_2), % потерь	$\Pi_2 - \Pi_1$, %
Минимальное	0,10500	8,00000	12,00000	4,00000
Среднее	0,614	42,625	65,200	22,525
Максимальное	5,68700	93,00000	98,00000	78,00000
Доверит. значен. (- 95,0 %)	0,293	35,128	57,667	17,639
Доверит. значен. (+ 95,0 %)	0,935	50,122	72,733	27,411
Триммиров.среднее 5,0 %	0,416	41,778	65,944	21,222
Варианса (дисперсия)	1,009	549,522	554,779	233,384
Станд. отклонение (СО)	1,005	23,442	23,554	15,277
Довер. значен. СО (- 95,0 %)	0,823	19,203	19,294	12,514
Довер. значен. СО (+ 95,0 %)	1,290	30,100	30,244	19,616
Коэффициент вариации	163,640	54,996	36,125	67,822
Стандартная ошибка	0,159	3,706	3,724	2,415

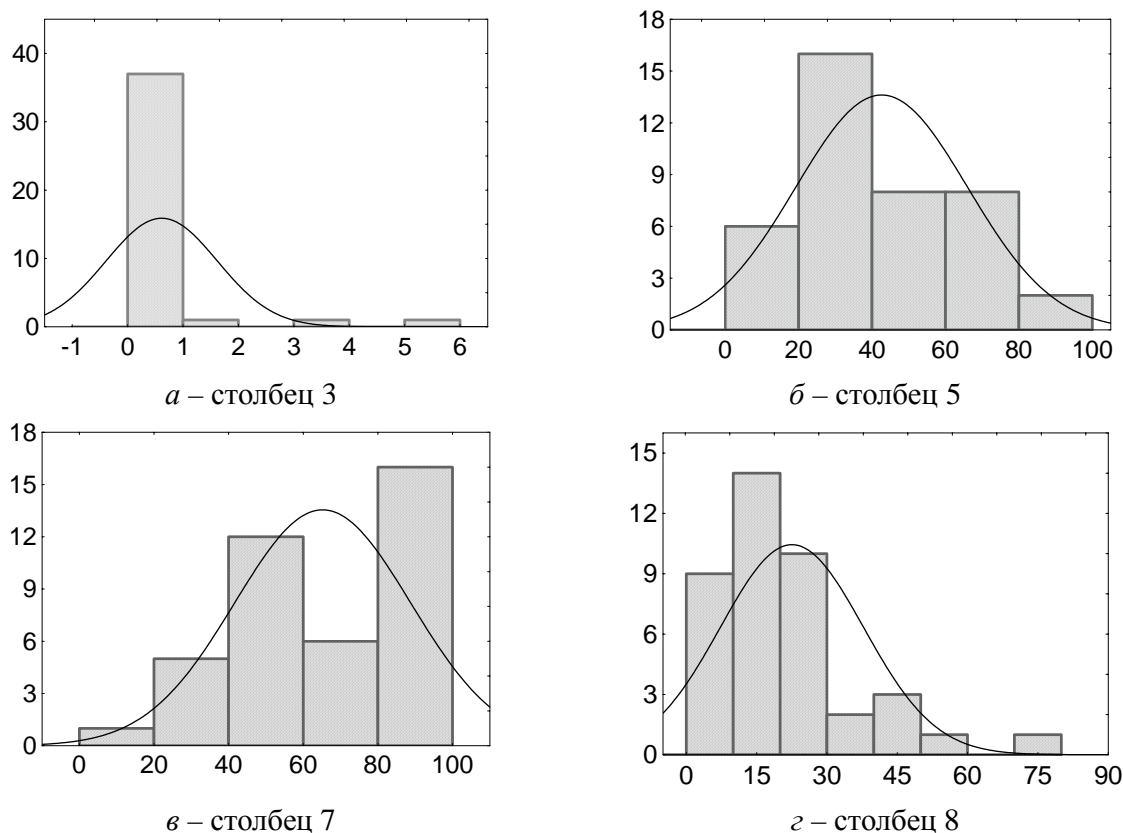


Рис. 1 – Распределения количества проб ТНП в зависимости от значений величин из табл. 1: *a* – % массы плотного осадка; *б* – % потерь; *в* – % потерь; *г* – разность % потерь.

Содержание легко удаляемых ОВ (Π_1) изменяется в широком диапазоне значений (до 100 % массы), а преимущественная частота встречаемости в пробах находится в интервале значений 20 – 40 %.

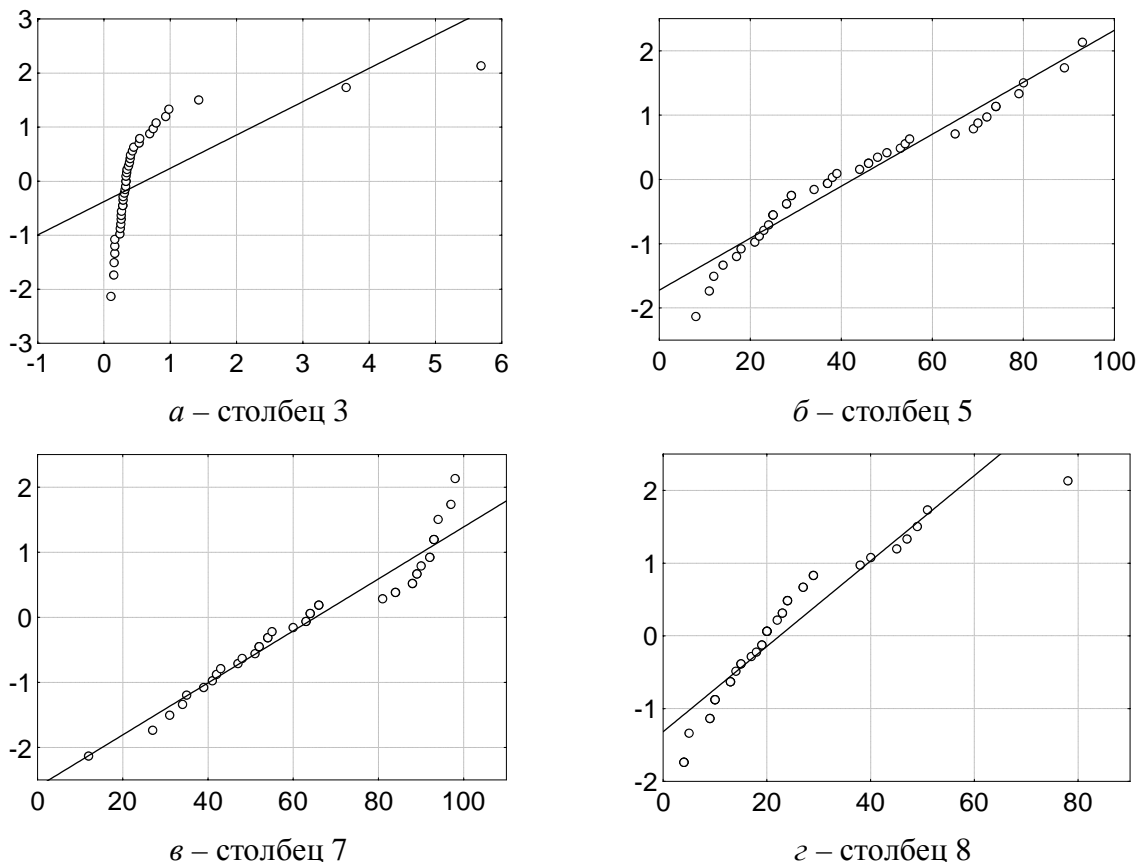


Рис. 2 – Оценка нормальности распределений количества проб ТНП в зависимости от значений величин из табл. 1: a – % массы плотного осадка; b – % потерь; v – % потерь; z – разность % потерь: ось абсцисс – величина, прямая – соответствует нормальному распределению, кружки – пробам.

Содержание трудно удаляемых ОВ (Π_2) также изменяется в широком диапазоне (до 100 % массы), однако большие значения масс наблюдаются в большем количестве проб. Распределение разности масс трудно и легко удаляемых ОВ ($\Pi_2 - \Pi_1$) сконцентрировано в диапазоне малых масс (до 30 %), а большие разности (до 75 % массы) представлены малым количеством проб. Результаты сравнения эмпирических распределений $P_S(w)$, где $S = C, \Pi_1, \Pi_2, \Pi_2 - \Pi_1$, с ожидаемыми нормальными распределениями приведены на рис. 2.

На основании статистического теста (Шапиро – Уилкс, значимость W -статистики $p > 0,99$) гипотеза о нормальности $P_S(w)$ должна быть отвергнута, т.к. имеет место: для $P_C(w)$ $W = 0,42791$, $p = 0,00000$; для $P_{\Pi_1}(w)$ $W = 0,93985$, $p = 0,03417$; для $P_{\Pi_2}(w)$ $W = 0,92814$, $p = 0,01401$; для $P_{\Pi_2-\Pi_1}(w)$ $W = 0,86789$, $p = 0,00025$. Из полученных результатов следует: пробы ТНП

достаточно разнородны по характеристикам РВ в водной вытяжке; $P_S(w)$ не регулируются вероятностным механизмом нормального распределения.

Такие особенности растворимости вещества и его водной вытяжки объясняются различными технологическими источниками происхождения ТНП.

Специфические вещества в водной вытяжке ТНП. Экологическое значение имеют результаты о том, что в состав водной вытяжки ТНП переходит незначительная часть (в среднем до 1 %) массы вещества проб, которое должно быть отнесено к малорастворимым. В водной вытяжке присутствует значительное количество легко (в среднем около 43 % масс.) и трудно (в среднем около 22 % масс.) удаляемых ОВ.

На основании их содержания можно сделать вывод о том, что растворимые органические компоненты в пробах ТНП принадлежат различным источникам.

РВ в водной вытяжке изучались более подробно. Жидкая фаза водной вытяжки ТНП после её приготовления приобретала разноцветное окрашивание: от желтого до малинового. Цветность и основные гидрохимические показатели водной вытяжки проб приводятся в табл. 3, а их статистические характеристики – в табл. 4.

Из этих данных видно, что вытяжка имеет высокую цветность (в среднем 289 град.), щелочную реакцию (в среднем 9,40 ед. рН), содержит значительное количество азотных соединений (в среднем 11,5 мг/дм³ по N) и ОВ (среднее значение ХПК 174 мг/дм³), из которых около 10 % легко окисляемых (среднее значение БПК₅ 19,5 мг/дм³).

Эти результаты корреспондируются с данными из табл. 1 и уточняют их. В частности, подтверждаются результаты о содержании ОВ.

Другие гидрохимические показатели водной вытяжки ТНП приводятся в табл. 5. На основании полученных данных вытяжка должна быть классифицирована как вода смешанного типа, с умеренным содержанием хлоридов и сульфатов.

Результаты определений водорастворимых нефтепродуктов в водной вытяжке ТНП приведены в табл. 6. По этому показателю вытяжка близка к промышленным сточным водам.

Результаты определений водорастворимых нефтепродуктов в водной вытяжке ТНП приведены в табл. 6.

По этому показателю вытяжка близка к промышленным сточным водам. Наличие в составе ТНП фенопластов подтверждается определениями сво-

Таблица 3 – Гидрохимические характеристики ВВ проб ТНП

Номер пробы	Цветность, град.	рН, ед.	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$, мг/дм ³	NO_2^- , мг/дм ³	NO_3^- , мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³
1.1	190	9,46	20	0,10	3,0	28	128
1.2	128	9,48	17	0,03	1,9	–	–
1.3	2730	12,28	16	0,73	45	–	–
1.4	169	9,04	30	0,08	24	–	–
1.5	267	9,31	27	0,14	0,5	–	–
1.6	115	9,32	14	0,03	0,5	–	–
1.7	107	8,53	11	0,27	1,6	–	–
1.8	85	9,44	18	0,04	–	–	–
2.1	630	9,37	15	0,03	–	–	–
2.2	463	9,23	20	0,10	–	–	–
2.3	169	9,10	24	0,15	–	–	–
2.4	74	9,03	20	9,11	–	–	–
2.5	255	8,84	15	0,09	–	–	–
2.6	320	9,60	12	0,09	–	–	–
2.7	199	9,15	10	0,18	–	–	–
2.8	380	9,33	8,0	0,10	–	–	–
3.1	170	9,23	10	0,20	–	–	–
3.2	253	9,45	17	0,08	–	–	–
3.3	211	9,92	0,8	0,03	–	–	–
3.4	213	9,45	14	0,05	–	–	–
3.5	126	9,92	27	0,17	–	–	–
3.6	305	9,44	13	0,10	–	–	–
4.1	156	10,98	12	0,10	21	22	408
4.2	116	9,40	6,0	0,08	0,5	16	220
4.3	245	9,43	3,8	0,04	–	–	–
4.4	501	9,04	8,1	0,08	–	–	–
4.5	234	9,55	10	0,05	–	–	–
4.6	180	9,54	15	0,14	–	–	–
5.1	230	8,98	18	0,20	–	–	–
5.2	105	9,40	21	0,20	–	–	–
5.3	308	9,60	16	0,03	–	–	–
6.1	231	9,03	13	0,03	1,9	12	50
6.2	126	9,38	14	0,08	1,6	18	130
6.3	245	9,64	24	0,27	35	21	110
7.1	106	9,08	27	0,20	–	–	–
7.2	406	9,70	7,2	0,05	–	–	–
7.3	183	9,45	5,4	0,08	–	–	–
7.4	266	9,84	6,0	0,08	–	–	–
7.5	145	9,64	12	0,10	–	–	–
7.6	209	9,89	10	0,12	–	–	–

Таблица 4 – Статистические характеристики гидрохимических показателей ВВ проб ТНП

Описательные статистики	Цветн., град.	рН, ед.	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$, мг/дм ³	NO_2 , мг/дм ³	NO_3 , мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³
Минимальное	74,0	8,530	0,800	0,030	0,5	12	50
Среднее	288,8	9,487	14,683	0,346	11,375	19,5	174,3
Максимальное	2730	12,280	30,000	9,110	45	28	408
Доверит. знач. (– 95,0 %)	156,6	9,296	12,482	-0,110	–	–	–
Доверит. знач. (+ 95,0 %)	420,9	9,678	16,883	0,802	–	–	–
Триммиров.средн. 5,0 %	223,1	9,413	14,603	0,109	–	–	–
Варианса (дисперсия)	170743	0,357	47,350	2,034	–	–	–
Станд. отклонение (СО)	413,2	0,597	6,881	1,426	–	–	–
Доверит. значен. СО (– 95,0 %)	338,5	0,489	5,637	1,168	–	–	–
Доверит. значен. СО (+ 95,0 %)	530,6	0,767	8,836	1,831	–	–	–
Козф. вариации	143,1	6,298	46,866	412,48	–	–	–
Стандартная ошибка	65,3	0,094	1,088	0,225	–	–	–

Таблица 5 – Содержание главных ионов в ВВ некоторых проб ТНП

Номер пробы	Щелочн., ммоль/дм ³	HCO_3 , мг/дм ³	Cl, мг/дм ³	SO_4^{2-} , мг/дм ³	Ca^{2+} , мг/дм ³	Mg^{2+} , мг/дм ³	Жестк., ммоль/дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8
1.1	2,1	128	23	54	16	75	7,0
1.2	1,8	110	44	56	20	92	8,6
1.3	2,0	122	33	43	802	2	40,1
1.4	–	–	–	–	42	81	8,7
1.5	–	–	–	–	58	38	6,0
1.6	–	–	–	–	22	132	12,0
1.7	–	–	–	–	43	66	7,5
1.8	–	–	–	–	20	69	6,6
2.2	4,4	268	39	34	21	90	8,5
2.6	3,2	195	33	76	46	16	3,6
3.1	3,5	214	18	91	–	–	–
3.2	3,3	201	8	81	–	–	–
3.3	5,2	317	15	42	–	–	–
3.6	2,3	140	23	87	22	78	7,4
4.1	4,1	250	14	45	–	–	–
4.2	2,8	171	21	37	–	–	–
4.3	2,0	122	45	36	–	–	–
4.4	2,3	140	25	65	–	–	–
4.5	0,9	55	44	34	34	66	7,2

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8
5.3	1,6	98	14	78	28	72	7,4
6.1	3,0	183	41	61	44	58	7,0
7.2	2,8	171	36	43	56	24	4,8
Миним.	0,9	55	8	34	16	2	3,6
Средн.	2,782	169,706	28,000	56,647	84,933	63,933	9,493
Максим.	5,2	317	45	91	802	132	40,1

бодного фенола в водной вытяжке, табл. 7, а наличии в составе ТНП фторопластов – результатами определения флюоридов (фторидов) в водной вытяжке (табл. 8).

Полученные в [3] данные о высоком содержании металлов в пробах ТНП требуют проверки фактических возможностей перехода металлов в водную вытяжку и оценки возможных интервалов их концентраций. Результаты, приведенные в табл. 9, убедительно свидетельствуют о возможности указанного перехода и образования довольно высоких концентраций некоторых тяжелых металлов в водной вытяжке ТНП в лабораторных условиях.

Таблица 6 – Растворенные нефтепродукты в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация, мг/дм ³	На массу вещества, мг/кг
1.1	6,6	33
1.4	380	1900
1.5	1970	9850
2.1	158	790
2.3	1220	6100
3.1	440	2200
4.1	68	340
5.1	56	280
6.1	24	120
7.1	28	140
7.2	152	760
7.5	140	700
Мин.	6,6	33
Средн.	386,883	1934,417
Макс.	1970	9850

Таблица 7 – Свободный фенол в ВВ ТНП, мг/дм³

Номер пробы	Холодной (22 °С)	Горячей (100 °С)
4.1	2,4	3,4
4.2	2,2	3,2

Полученные в [3] данные о высоком содержании металлов в пробах ТНП требуют проверки фактических возможностей перехода металлов в водную вытяжку и оценки возможных интервалов их концентраций. Результаты, приведенные в табл. 9, убедительно свидетельствуют о возможности указанного перехода и образования довольно высоких концентраций некоторых тяжелых металлов в водной вытяжке ТНП в лабораторных условиях.

Таблица 8 – Фториды в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация, мг/дм ³	На массу вещества, мг/кг
1.1	33,0	165
2.1	26,8	134
3.1	53,6	268
4.1	34,6	173
5.1	2,9	14,5
6.1	15,1	75,5
6.3	12,1	60,5
7.1	2,5	12,5
7.2	57,0	285
Средн.	26,4	132,0

Таблица 9 – Содержание тяжелых металлов в ВВ ТНП

Номер пробы	Концентрация ионов металлов, мг/дм ³				
	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Fe _{общ}
1	2	3	4	5	6
1.1	0,56	0,012	< 0,05	0,21	2,8
1.3	0,52	1,1	0,12	0,84	–
1.5	0,44	0,018	< 0,05	0,035	3,0
2.1	1,5	0,10	0,08	1,8	–
2.2	0,047	0,034	< 0,05	0,10	–
2.7	1,34	0,05	< 0,05	0,25	–
3.1	0,76	0,15	0,07	0,16	5,0
4.5	0,70	< 0,01	< 0,05	0,88	2,3
5.2	0,35	0,05	< 0,05	0,65	–
7.2	0,88	0,23	< 0,05	0,35	–
7.3	0,56	0,33	< 0,05	0,95	–
Средн.	0,70	0,19	< 0,05	0,56	3,3
Макс.	1,5	1,1	0,12	1,8	5,0

Возможное влияние ТНП на объекты окружающей природной среды. Оценка фактического воздействия ТНП на окружающую среду не явля-

лась целью данной работы. Влияние ТНП на природные объекты определяется, в частности, возможными путями распространения как самого вещества ТНП, так и его производных. Воздействие на: *водные объекты* через смывание и вымывание под действием атмосферных вод, затопление и подтопление мест хранения; *земли* в результате потерь при ненадлежащем хранении и обращении, впитывании с атмосферной и грунтовой водой; *атмосферный воздух* в пределах населенных пунктов от переноса под влиянием ветрового воздействия на рассыпанный материал, раскрытые мешки и контейнеры, пыление при погрузочно-разгрузочных работах.

Оценка опасности ТНП для водных объектов рыбохозяйственного водопользования является критически важной с экологических позиций, т.к. территория Береговского района Закарпатской области (район временного хранения ТНП) обладает развитой осушительно-увлажнительной системой и периодически подвергается вредному действию вод. Поступая в водные объекты, водная вытяжка (ВВ) ТНП может негативно влиять на рыбохозяйственную состояние, оценка приведена в табл. 10. Наибольший потенциал такого негативного воздействия имеют щелочные свойства вытяжки ТНП, содержание легко окисляемых ОВ, азота аммония и аммиака, нефтепродуктов, фенола, фторидов, ионов тяжелых металлов (кроме свинца и кадмия).

Следует иметь в виду, что вероятные поступления вытяжки ТНП в водные объекты будут иметь неорганизованный характер и происходить со значительным разбавлением. Наибольшую опасность могут представлять отдельные скопления вытяжки и их залповые поступления в водные объекты.

Эту опасность можно устранить путем обеспечения кратностей разбавления, приведенных в столбце 7 табл. 10.

Гарантированно обеспечить высокие кратности невозможно, поэтому для предотвращения и уменьшения указанного риска необходимы специальные меры, направленные на экологически безопасное хранение ТНП, недопущение его контакта с атмосферными осадками, с водой при подтоплениях и затоплениях, предотвращение прямого поступления вещества ТНП в водные объекты.

Следует иметь в виду, что вероятные поступления вытяжки ТНП в водные объекты будут иметь неорганизованный характер и происходить со значительным разбавлением. Наибольшую опасность могут представлять отдельные скопления вытяжки и их залповые поступления в водные объекты. Эту опасность можно устранить путем обеспечения кратностей разбавления,

приведенных в столбце 7 табл. 10. Гарантированно обеспечить высокие кратности невозможно, поэтому для предотвращения и уменьшения указанного риска необходимы специальные меры, направленные на экологически безопасное хранение ТНП, недопущение его контакта с атмосферными осадками, с водой при подтоплениях и затоплениях, предотвращение прямого поступления вещества ТНП в водные объекты.

Таблица 10 – Потенциальное вредное воздействие ВВ ТНП на рыбохозяйственное состояние поверхностных водных объектов

№	Показатель	Доп. уровень либо ПДК _{р/х} , мг/дм ³	Фактические концентрации, г/дм ³			СКР	СНВ
			мин.	средн.	макс.		
1	pH, ед.	6,5 – 8,5	8,530	9,487	12,280	1,12	3
2	HCO ₃	–	55	169,71	317	–	–
3	Cl	300	8	28,000	45	0	0
4	SO ₄ ²⁻	100	34	56,647	91	0	0
5	Ca ²⁺	180	16	84,933	802	4,5	1
6	Mg ²⁺	40	2	63,933	132	1,6	2
7	БПК ₅	БПК _{полн.} 3	12	19,5	28	6,5	3
8	XПК	–	50	174,3	408	–	–
9	NH ₄ ⁺ + NH ₃	0,5	0,800	14,683	30,000	29,4	3
10	NO ₂	0,08	0,030	0,346	9,110	4,33	2
11	NO ₃	40	0,5	11,375	45	1,13	1
12	Нефтепрод.	0,05	6,6	386,88	1970	7738	3
13	Фенол	0,001	–	3,3	–	3300	3
14	Фториды	< 0,75	2,5	26,4	57,0	35,2	3
15	Cu ⁺²	+ 0,001	0,047	0,70	1,5	700	3
16	Pb ⁺²	0,1	< 0,01	0,19	1,1	1,9	2
17	Cd ⁺²	0,005	< 0,05	< 0,05	0,12	24	1 – 3
18	Zn ⁺²	0,01	0,035	0,56	1,8	5,6	3
19	Fe _{общ}	0,1	2,3	3,3	5,0	33	3

Обозначения: СКР – средняя кратность разбавления определяется для величины средней фактической концентрации; СНВ – степень неблагоприятного воздействия определяется шкалой: «–» определение не выполняется; **0** – значение в столбце 3 ≥ «макс.» в столбце 6; **1** – значение в столбце 3 ≥ «средн.» в столбце 5 и < «макс.» в столбце 6; **2** – значение в столбце 3 ≥ «мин.» в столбце 4 и < «средн.» в столбце 5; **3** – значение в столбце 3 < «мин.» в столбце 4.

Места временного хранения ТНП расположены вблизи либо в пределах населенных пунктов, что требует оценки опасности для водных объектов в пунктах хозяйственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования. Поступая в водные объекты, ВВ ТНП может приводить к нарушению санитарных норм охраны поверхностных вод. Результаты оценки приведены в

табл. 11. Как и в рыбохозяйственном случае использования случае выполнение установленных требований и ПДК под влиянием ВВ может нарушаться. Наибольшую степень негативного воздействия можно ожидать от щелочных свойств вытяжки ТНП, легко и трудно окисляемых ОВ, азота аммония и аммиака, нефтепродуктов, фенола, фторидов, ионов кадмия и железа.

Таблица 11 – Потенциальное вредное воздействие ВВ ТНП на состояние водных объектов коммунально-бытового водопользования

№	Показатель	Доп. уровень либо ПДК _{к-б.} , мг/дм ³	Фактические концентрации, мг/дм ³			СКР	СНВ
			мин.	средн.	макс.		
1	рН, ед.	6,5 – 8,5	8,530	9,487	12,280	1,12	3
2	НСО ₃	–	55	169,71	317	–	–
3	Сl ⁻	350	8	28,000	45	0	0
4	SO ₄ ²⁻	500	34	56,647	91	0	0
5	Ca ²⁺	–	16	84,933	802	–	–
6	Mg ²⁺	–	2	63,933	132	–	–
7	БПК ₅	БПК _{полн.} 6	12	19,5	28	3,3	3
8	ХПК	30	50	174,3	408	5,8	3
9	NH ₄ ⁺ + NH ₃	2,0 по N	0,800	14,683	30,000	7,3	2
10	NO ₂ ⁻	3,3	0,030	0,346	9,110	2,8	1
11	NO ₃ ⁻	45	0,5	11,375	45	0	0
12	Нефтепрод.	0,3	6,6	386,88	1970	1290	3
13	Фенол	0,1	–	3,3	–	33	3
14	Фтор	1,5	2,5	26,4	57,0	17,6	3
15	Cu ⁺²	1,0	0,047	0,70	1,5	1,5	1
16	Pb ⁺²	0,03	< 0,01	0,19	1,1	6,3	2
17	Cd ⁺²	0,001	< 0,05	< 0,05	0,12	5	1 – 3
18	Zn ⁺²	1,0	0,035	0,56	1,8	1,8	1
19	Fe _{общ}	0,3	2,3	3,3	5,0	11	3

Обозначения: определяются как в табл. 10.

Из полученных данных следует, что ТНП может представлять опасность для качества воды в поверхностных водных объектах коммунально-бытового водопользования. Как и в случае рыбохозяйственного использования опасность можно устранить путем обеспечения кратностей разбавления ВВ ТНП, приведенных в столбце 7 табл. 11. Указанные кратности легко достигаются для всех показателей кроме растворенных нефтепродуктов, которые в данном случае представляют наибольшую потенциальную опасность для поверхностных водных объектов.

Негативное воздействие ТНП на землю путем её загрязнения в местах временного хранения невозможно оценить в рамках краткосрочных экспертных исследований источника загрязнения. Трудности связаны с формами нахождения веществ в ТНП и процессами их перехода в землю. Можно допустить, что рассыпание ТНП на поверхности земли либо его смешивание с землей (засорение), а также воздействие атмосферных и грунтовых вод, будет способствовать переходу многих, особенно водорастворимых, веществ из ТНП в землю. Очень грубо возможность загрязнения прогнозируется путем сравнения гигиенических нормативов допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в почве [8] с фактическими концентрациями соответствующих веществ в сыпучей смеси и ВВ. Соответствующее рассмотрение свидетельствует о значительных превышениях установленных ПДК фактическим содержанием в ТНП некоторых металлов, нефтепродуктов и фтора. Продолжительный контакт мелкодисперсного вещества ТНП с почвой в длительной перспективе может вызывать образование локальных загрязнений (пятен) по валовым показателям. Необходимо принять во внимание, что указанные компоненты связаны в матрицах веществ ТНП. Это означает, что процесс перехода в почву требует значительного времени. Значительные концентрации некоторых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe) и веществ (фтор) в ВВ свидетельствует о возможности их перехода в растворимую и подвижную формы в почве. Следовательно, опасность ТНП при продолжительном контакте с почвой определяется риском отдаленных во времени локальных нарушений нормативов допустимых концентраций химических веществ.

Влияние ТНП на атмосферный воздух населенных пунктов определяется вещественным составом сухой смеси (в частности, наличием опасных веществ), гранулометрическими характеристиками компонентов, расположением и размерами открытых мест (площадок) временного хранения относительно границ населенных пунктов (см. [1]). Риск возникает при переносе ТНП атмосферным воздухом из некоторых площадок, описанных в [1]. Вредное воздействие оказывает пылевая фракция ТНП (диспергированные частицы размером менее 850 мкм). Степень такого воздействия либо его опасность определяется нормативами, установленными в [9].

О присутствии опасных твердых веществах в составе ТНП необходимо указать следующее. Производителем и поставщиком неоднократно декларировалось и специально подчеркивалось отсутствие асбеста в составе ТНП. Однако в документации природоохранных органов страны-производителя

(Венгрия) указывалось о наличии асбеста, включенного в матрицу полимеров измельченных тормозных накладок, которые входят в состав ТНП вместе с отходами шлифования. Содержание асбеста в продукции, изготавливаемой из ТНП, регулируется законодательством об обеспечении санитарного и эпидемиологического благополучия населения и специальными требованиями получателей ТНП. В частности, документ [10] требует отсутствие асбеста в целевой продукции, использующей ТНП как вторичное сырье. При микроскопических исследованиях вещества проб, прокаленного и обработанного кислотами, в препаратах среди абразивов наблюдались волокнистые включения. Дальнейшие поиски асбеста основывались на методике [11].

После выполнения качественных (идентификационных) этапов методики почти во всех пробах были выявлены асбестоподобные (либо асбестоформы по принятой классификации): волокнистые структуры с соответствующими размерами и оптическими свойствами, имеющие криволинейную, волнистую форму и обычно указывающие на хризотиласбест.

В [9] установлены нормативы ПДК для концентрации следующих веществ, соответствующих составу ТНП: пыль асбестовая (с содержанием хризотиласбеста до 10 %) по асбесту; пыль неорганическая, содержащая двуокись кремния. Кроме того, в рассматриваемом случае может также нормироваться общая запыленность, которая создается местами хранения ТНП в воздушной среде окружающей жилой застройки. Оценка соблюдения указанных нормативов требует специального расчетного прогнозирования приземных концентраций загрязняющих веществ в районе каждой из 10 площадок временного хранения [1]. Без таких расчетов невозможно утверждать о превышении установленных нормативов ПДК для атмосферного воздуха. В данной работе можно лишь констатировать вероятность возникновения таких превышений при совпадении определенных неблагоприятных обстоятельств: открытая поверхность сыпучего вещества, сухая погода, сильный продолжительный ветер и его направление на жилье и др.

Экологическая опасность ТНП. Основными экологическими характеристиками отходов являются их категория (в соответствии с классификатором) и класс опасности. Из полученных результатов следует, что ТНП обладает следующим обобщенным составом, в % мас.: искусственные материалы (абразивы) 12 – 24, отходы металлических материалов 17, ОВ не более 26, остальное – минералы. Т.е. большинство составляют неорганические вещества, которые имеют эколого–производственный статус отходов. Некоторые из

этих веществ, в частности, асбестоподобные, определяются как опасные. Исходя из этого, исследованное вещество может быть отнесено к неорганическим отходам с европейским кодом EWC 16-03-03* (неорганические отходы, содержащие опасные вещества) [12]. Основные особенности этой категории отходов: остаточный характер относительно основного содержания классификатора, построенного по генетическим принципам; неопределенность производственного (технологического) происхождения отходов; неорганическая природа наибольшей массы включений; наличие опасных веществ.

В рамках данных исследований класс опасности по [13, 14] не должен и не может определяться. Причинами этого являются несоответствие субъекта классификации требованиям Закона Украины «Об отходах», невозможность выполнения требований нормативных документов к субъекту и объектам классификации.

В частности, отсутствуют: полная и достоверная информация венгерского производителя о технологических источниках образования ТНП и его вещественном составе; разработанная и внедрённая технология утилизации, обезвреживания либо обработки; полные определения (качественные и количественные) вещественного состава ТНП; и др.

На том же основании следует признать, что сделанное ранее в условиях чрезмерной настороженности и высокого общественного давления определение ТНП как отходов первого класса опасности – «чрезвычайно опасные» – не имеет легитимного обоснования. В конце 2010 г. появилась информация [15] о принадлежности ТНП к третьему классу опасности, на основании которой проводились работы по вывозу ТНП на территорию Польши для утилизации на предприятии SAP Industries – Veolia Environment Services / Hazardous waste Management (Dabrowa Gornicza).

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Основные виды воздействия ТНП на окружающую природную среду определяются его растворимостью в воде. ТНП обладает высоким влагопоглощением (30 – 40 %) и малой растворимостью: в ВВ переходит в среднем 0,6 % массы. ОВ составляют значительную часть сухого остатка ВВ (в среднем 65 % массы). ВВ содержит значительное количество легко (в среднем 43 % мас.) и трудно (в среднем 22 % мас.) удаляемых ОВ. Пробы ТНП разнородны по количественным показателям РВ в ВВ, которые не регулируются вероятностным механизмом нормального распределения, что объясняется различными техноло-

гическими источниками растворимых органических компонентов. ВВ имеет высокую цветность (в среднем 289 град.), щелочную реакцию (в среднем 9,40 ед. рН), содержит значительное количество азотных соединений (в среднем 11,5 мг/дм³ по N) и органических веществ (среднее значение ХПК 174 мг/дм³), из которых около 10 % легко окисляемых (среднее значение БПК₅ 19,5 мг/дм³). По водорастворимым нефтепродуктам ВВ близка к промышленным сточным водам (средняя концентрация 387 мг/дм³). Содержание в ВВ свободного фенола (2,2 – 3,4 мг/дм³) и фторидов (среднее 26,4 мг/дм³) подтверждает наличие в ТНП фено- и фторопластов. Из ТНП в состав ВВ переходит значительное количество металлов: средние концентрации $Cu^{+2} = 0,70$, $Pb^{+2} = 0,19$, $Zn^{+2} = 0,56$, $Fe_{общ} = 3,3$ мг/дм³.

ТНП, находящийся в местах организованного хранения, представляет малую экологическую опасность. ВВ ТНП при определенных режимах её поступления в поверхностные водные объекты может оказывать опасное воздействие на их рыбохозяйственное состояние и представлять опасность для качества воды в местах коммунально-бытового водопользования. Продолжительный контакт мелкодисперсного вещества ТНП с почвой в длительной перспективе может вызывать образование локальных загрязнений (пятен) по валовым показателям. Высокие концентрации некоторых металлов (Cu, Pb, Zn, Fe) и веществ (фтор) в ВВ свидетельствует о возможности их перехода в растворимую и подвижную формы в почве. Опасность ТНП при продолжительном контакте с почвой определяется риском отдаленных во времени локальных нарушений нормативов ПДК химических веществ. Пылевая фракция ТНП и наличие в нем асбестоподобных (либо асбестоформ) хризотилового типа может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов и создает риск нарушения нормативов ПДК при неблагоприятных обстоятельствах.

Исследованный ТНП может быть отнесен к неорганическим отходам с европейским кодом EWC 16-03-03* (неорганические отходы, содержащие опасные вещества). В рамках экспертных материаловедческих исследований ТНП класс опасности по гигиеническим требованиям не должен и не может определяться.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку общей методики экспертизы принадлежности класса сыпучих многокомпонентных смесей типа ТНП к отходам и оценки их экологической опасности.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХП». – № 46. – С. 88 – 99. 2. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – химический состав и свойства / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2010. – № 22. – С. 154 – 168. 3. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – содержание металлов / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2010. – № 52. – С. 102 – 116. 4. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – специфические включения и признаки / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – № 27. – С. 23 – 38. 5. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – распределения металлов, принадлежность ко вторичному сырью / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 32. – С. 34 – 49. 6. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах: справочник / В.О. Шефтель. – М.: Химия, 1991. – 544 с. 7. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки: ГОСТ 26423-85. – [Дейст. от 1986-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с. 8. Перечень предельнодопустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно – допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве: СанПиН 6229-91 – [Дейст. от 1991-19-11]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 6 с. 9. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами): ДСП-201-97 (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства охорони здоров'я № 30 від 23.02.2000). – [Чинний від 1997-09-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 10 с. 10. Єдині технічні приписи щодо офіційного затвердження легкових автомобілів стосовно гальмування: ЕЭК ООН № 13-Н-00: 1998, IDT): ДСТУ UN/ECE R 13-Н-00:2002. – К.: Держспоживстандарт України, 2002. – 54 с. 11. Polarized Light Microscopy of Asbestos – Method number ID-191, 21 October 1992 / Branch of Physical Measurement and Analysis, OSHA Salt Lake Technical Center, Salt Lake City, Utah. – U.S. Department of Labor. Occupational Safety & Health Administration. 200 Constitution Avenue, NW Washington, DC 20210. 12. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. – Johnstown Castle Estate, Ireland: The Environmental Protection Agency, 2002. – 45 p. 13. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: ДСанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 1997. – 28 с. 14. Система стандартів безпеки праці. Вредные вещества Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ 12.1.007-76. – [введ. 1977-01-01] – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 4 с. 15. Правительствоальный портал. Архив новостей. Новости министерств и ведомств. Минприроды: Закарпатская область очищена от смеси "Премикс" / Пресс-служба Минприроды. – Режим доступа : www.kmu.gov.ua/control/ru/publish/article?art_id...cat_id.

Поступила в редколлегию 22.10.12

УДК 504.064.4; 658.567

Теплостойкий наполнитель «Премикс» – экологическое воздействие и свойства / В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 105 – 124. – Бібліогр.: 15 назв.

Досліджено "теплостійкий наповнювач «Премікс»" (ТНП), ввезений з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, задекларованою як **ISSN 2079-0821**. Вісник НТУ «ХП». 2012. № 63 (969)

мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Вивчено склад водної витяжки ТНП, надходження якої може порушити нормативи якості води поверхневих водних об'єктів рибогосподарського та комунально-побутового водокористування. Попадання ТНП у ґрунт створює ризик віддалених у часі локальних перевищень ГДК хімічних речовин. Пилова фракція ТНП містить азбестоформи та може чинити шкідливий вплив на атмосферне повітря населених місць. ТНП як відходи класифікується за європейським кодом EWC 16-03-03*.

Ключові слова: ввезення відходів, промислові відходи, екологічний вплив.

Investigated the «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which was imported from Hungary during 1995 – 2005. TFP is dry mixture of small solid particles and it was declared in custom's documents as mineral substances for brake blocks manufacturing. Analysed the composition and properties of the aqueous extract of TFP, which as result of mixing into water flow may cause violations of the water quality standards for surface water fisheries and domestic water use. Mixing of TFP with the soil creates the risk for appearance of distant in time and of local exceedances of MACs of chemicals. TFP's dust fraction includes asbestoforms and may have harmful effects on the air of populated areas. TFP as industrial wastes is classified by European code EWC 16-03-03*.

Key words : wastes import, industrial wastes, environmental impact.

УДК 666.635

В.В. ЦОВМА, мол. наук. співроб., НТУ «ХП»

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ ВІДХОДІВ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

У статті досліджена можливість використання відходів флотації вугілля як основного сировинного компоненту мас при виготовленні будівельної кераміки. Встановлена можливість отримання кераміки архітектурно-фасадного призначення за ресурсозаощаджуючою технологією. Розглянуті додаткові способи мінімізації залишкового паливного компоненту відходів вуглезбагачення та мас на їх основі. Показана доцільність використання напівсухого способу пресування мас, що містять 80 % термічно оброблених відходів.

Ключові слова: відходи флотаційного збагачення вугілля, мінімізація паливного компоненту, термічна підготовка, напівсухе пресування, основний сировинний компонент, фасадна кераміка

Постановка проблеми. Питання ресурсозбереження для промисловості будівельних матеріалів є дуже актуальним, оскільки собівартість готової продукції напряму залежить від об'єму використання та вартості сировинних матеріалів. Особливого значення це питання набуває за умови дефіциту якісної керамічної сировини.

© В.В. Цовма, 2012