

УДК 693.814.791(075)

Ю.С. ПРОЙДАК, д.т.н., профессор, проректор по научной работе,
Л.В. КАМКИНА, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Я.В. СТОВБА, к.т.н., ассистент кафедры, **В.В. ПЕРЕСКОКА**, аспирант кафедры
Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск
А.Н. САВЬЮК, технический директор, **И.В. ДЕРЕВЯНЧЕНКО**, начальник отдела
ОАО «Молдавский металлургический завод», г. Рыбница (ПМР)
Н.А. ЕМЕЦ, к.т.н., заведующий отделом
Институт природопользования и экологии НАН Украины, г. Днепропетровск
А.А. ШЕВЧЕНКО, д.мед.н., заведующий кафедрой
Днепропетровская государственная медицинская академия, г. Днепропетровск

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КЛАССА ОПАСНОСТИ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ЦЕХА ОАО «МОЛДАВСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

На основании комплексных экспериментальных исследований железосодержащих отходов электросталеплавильного цеха (ЭСПЦ), выполненных в соответствии с СанПиН МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1386-09 по сокращенной схеме, установлен класс опасности свежей и лежалой пыли газоочистки ЭСПЦ для среды обитания и здоровья человека.

пыль электрофильтров газоочистки электросталеплавильного цеха, класс опасности, фитотоксичность

Пыль ЭСПЦ характеризуется высокой дисперсностью и содержанием тяжелых металлов, что дает основание считать ее одним из небезопасных отходов, которые запрещено вывозить в отвалы без предварительной обработки – окомкования и стабилизации химического состава для гарантированного отсутствия выщелачивания вредных примесей при контакте с атмосферными осадками и почвенными водами [1, 2].

Кроме того, накопление в отходах щелочей и тяжелых металлов (в основном, цинка и свинца) исключает прямой возврат пыли в сталеплавильный агрегат, поскольку это может ухудшить условия его работы. Цинк, содержание которого в пыли ЭСПЦ может достигать 20 % и более, является весьма ценным элементом, широко используемым в современной промышленности. Рост производства оцинкованного листа для автомобилестроения и использование конструкционных материа-



лов с коррозионной защитой приводят к увеличению отходов, возвращающихся в переплав в виде скрапа, что в ближайшем будущем обострит проблему утилизации сталеплавильных пылей.

На площадке хранения свежей и лежалой пыли (шлама) электрофильтров газоочистки ОАО «Молдавский металлургический завод» (ОАО «ММЗ») скопилось значительное количество отходов, содержащих ценные металлы. Их извлечение при переработке обеспечивает возврат в производство ценных металлов и одновременно способствует снижению загрязнения окружающей среды, так как при этом сокращаются выбросы в отвалы и предотвращается ущерб окружающей среде и здоровью людей.

Экспериментальные исследования промышленных отходов ОАО «ММЗ» с целью определения их класса опасности в соответствии с нормативным документом СанПин МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1386-09 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления» проводились по сокращенной схеме, обязательной во всех подобных экспериментальных исследованиях. Кроме того, только на основании результатов экспериментального метода может быть согласовано отнесение отхода к IV классу опасности (малоопасные). Результаты, полученные по сокращенной схеме, позволяют в относительно короткий срок оценить токсичность отхода, выявить лимитирующие пути его воздействия на среду и человека, определить направление дальнейших исследований [3].

Экспериментальная оценка степени опасности отхода базируется на принципиальных положениях методов гигиенического нормирования химических загрязнений среды обитания человека (почва, вода, воздух и др.) и включает методы, допущенные в целях государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

Использованный в проведенных исследованиях экспериментальный метод позволяет определить класс

опасности отхода как единого целого – с учетом комбинированного, комплексного действия его компонентов и продуктов их трансформации на здоровье человека и среду его обитания.

Для экспериментальной оценки опасности свежей и лежалой пыли ЭСПЦ ОАО «ММЗ» были выполнены оценки:

- водно-миграционной опасности компонентов отходов;
- влияния отходов на биологическую активность почвы (методом измерения окислительно-восстановительного потенциала);
- токсичности отходов методами биотестирования на гидробионтах и в фитотесте;
- острой токсичности экстракта отходов при пероральном введении белым крысам.

Ввиду отсутствия в отходах летучих компонентов оценка отходов по воздушно-миграционной опасности не проводилась.

В общем виде схема эколого-гигиенической оценки отходов производства представлена в табл. 1.

Оценка водно-миграционной опасности компонентов отходов выполнена на основании изучения растворимости отдельных компонентов в дистиллированной воде и буферном растворе. Расчет величины ориентировочного водно-миграционного показателя проводился по результатам химического анализа буферного экстракта отходов (ОВМП_б) и водного экстракта (ОВМП_в) с учетом предельно допустимой концентрации содержания данного компонента в воде водоемов.

Оценку влияния отхода на биологическую активность почвы выполняли путем измерения ее окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) до и после обработки экстрактом, полученным из отходов. В качестве почвенной модели использовали чернозем малогумусный среднесмытый на лессе. Для измерения ОВП применяли стандартный рН-метр с комбинированными электродами для рН-метрии и для измерения ОВП.

Таблица 1 – Схема эколого-гигиенической оценки железосодержащих отходов

Исследование	Этап	Задачи этапа	Гигиенические показатели
Санитарно-химическое	Предварительный Оценка водно-миграционной опасности	Анализ химического состава Выбор приоритетных вредных веществ Изучение вымывания атмосферными осадками с естественным уровнем рН (имитатор – дистиллированная вода), закисленными осадками (имитатор 0,01 М Н ₂ SO ₄), почвенными водами (имитатор – ацетат-аммонийный буферный раствор)	ПДК _п , ПДК _{а.в.г} , ПДК _{в.в.г} , ПДК _{в.в}
Эколого-токсикологическое	Фитотоксический Гидробиологический Токсикологический	Оценка воздействия на высшие растения Оценка воздействия на гидробионты Оценка воздействия на теплокровных животных	МНД – максимально недействующая доза (разведение)

Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Изменение окислительно-восстановительного потенциала черноземной почвы при ее обработке экстрактом пыли электрофильтров в эксперименте

Проба почвы	ОВП, мВ (с учетом потенциала вспомогательного электрода)			
	до обработки	после обработки	разница	изменение, %
№ 1	410,0	320,0	90,0	22,0
№ 2	405,0	340,0	65,0	16,0
№ 3	412,0	310,0	98,0	25,0
контроль	405,0	400,0	5,0	1,8

Токсичность экстракта пыли для гидробионтов изучалась на однородных рыбах вида гуппи (*Poecilia reticulata* Peters) [4]. Для эксперимента использовались рыбы в возрасте 1–2 недель. Пригодность гуппи к тестированию определялась по диапазону их реакции на раствор калия хромовокислого ($K_2Cr_2O_7$), который находится в пределах 106–175 мг/дм³ и может вызвать гибель 50 % особей.

Тестирование проводилось со свежеприготовленным экстрактом отходов. Температура в помещении поддерживалась на уровне 25 °С, температура воды – 23 °С. Достаточная концентрация растворенного кислорода в воде на уровне 8–10 мг/дм³ поддерживалась периодическим продуванием ее воздухом при помощи аквариумного микрокомпрессора.

Готовились три параллельные серии опытов по 10 экземпляров гуппи в каждой емкости с объемом 2,0 дм³

для разведения экстракта 1:50 и 1:500. Контролем служили группы из 10 рыб, помещенные в водопроводную отстоянную воду (в течение эксперимента рыб не кормили), результаты учитывались через 96 часов. Среднеарифметическое количество погибших в опыте рыб относительно контроля рассчитывалось по формуле: $A = (X_x - X_o / X_o) \cdot 100$ %, где А – количество погибших рыб в опыте относительно контроля; X_x – среднеарифметическое количество живых рыб в контроле, экземпляры; X_o – среднеарифметическое количество живых рыб в опыте, экземпляры (табл. 3).

Токсичность экстракта отходов также изучалась еще на одном тест-организме – ракообразных вида дафнии (*Daphnia magna* Straus). Согласно КНД 211.1.4.054-97, методика эксперимента основана на определении изменений выживаемости *Daphnia magna* Straus при воздействии токсических веществ, содержащихся в тестируемой воде, по сравнению с контролем.

Согласно СанПиН МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1386-09 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления», оценка опасности отхода по фитотоксическому действию проводится экспресс-методом на проращивание семян. В качестве индикаторов токсичности используются семена сельскохозяйственных растений. Наиболее адекватными тест-растениями являются овес (в данном случае использовался сорт «Скакун») и ячмень. Фитотоксическое действие считается доказанным, если в эксперименте зафиксирован фитотоксический эффект – статистически достоверное ($p < 0,05$) торможение роста корней проростков растений под влиянием водного экстракта отходов

Таблица 3 – Определение острой летальной токсичности водных вытяжек лежалой пыли электрофильтров для гидробионтов

Емкость	Кратность разбавления экстракта	Параллельные измерения	Концентрация растворенного кислорода, мг/л	Количество живых рыб, экземпляры	Среднеарифметическое количество живых рыб, экземпляры	Количество погибших рыб относительно контроля, %
Контроль	Без экстракта	1	8	9	9,7	–
		2	8	10		
		3	7	10		
1	1: 50	1	9	9	8,7	10,3
		2	8	9		
		3	9	8		
2	1: 500	1	8	9	9,3	4,1
		2	8	9		
		3	8	10		
3	1: 1000	1	7	10	9,7	0
		2	6	9		
		3	7	10		
4	1: 10000	1	7	10	9,7	0
		2	7	10		
		3	8	9		



(табл. 4). Показателем фитотоксической опасности отходов является среднееэффективное разведение экстракта (ER50), вызывающее торможение роста корней на 50 %, класс опасности отходов по ER50 устанавливается по соответствующим критериям.

Для проращивания семян использовался метод песчаных культур. С этой целью к структурному скелету модельного почвенного эталона (МПЭ) добавлялась питательная смесь Прянишникова (г/кг): NH_4NO_3 – 0,24; CaHPO_4 – 0,172; MgSO_4 – 0,6; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,344; KCl – 0,16; FeCl_3 – 0,025. В качестве структурного скелета МПЭ брался среднезернистый карьерный песок, просеянный через сито с диаметром отверстий 2 мм, промытый от включений, органических и минеральных соединений и доведенный до воздушно-сухого состояния. Принцип теста на проращивание основан на наличии зависимости между концентрацией вещества в почве и степенью воздействия на биотест. Для проведения опыта использовались чашки Петри, заполненные 50 г песка, доведенного до полной влагоемкости. В каждую чашку, заполненную почвой, вносился экстракт, разведенный дистиллированной водой 1:5, после чего засеивалось по 30 семян с последующим термостатированием при $t^\circ +23$ °C в течение 7 суток. Результаты опыта учитывались на 3 и 7 сутки. Показателями воздействия считались всхожесть семян в процентах по отношению к контролю и длина корней проростков, выраженная в процентах торможения их развития относительно контроля. Для оценки достоверности расхождений между опытными и контрольными образцами использовался критерий Стьюдента (p_i).

Оценка острой токсичности экстракта пыли ЭСПЦ проводилась по его токсическому действию на теплокровных животных – белых крыс. Эксперимент прово-

дился путем определения LD_{50} (медианной смертельной дозы, приводящей к гибели 50 % животных) при однократном введении экстракта лежалой пыли белым крысам.

Исследование токсичности водных экстрактов отходов проводилось на белых крысах-самцах линии «Вистар» в возрасте 2,5–3 месяца и массой 150–250 г. Водные экстракты отходов вводились через градуированный зонд в желудок однократно в дозах 1000, 2000, 3000, 5000 и 10000 мг/кг. Животным контрольной группы в желудок вводился эквивалентный объем дистиллированной воды. После введения экстрактов животные находились под наблюдением в течение 3-х недель. Учитывалось общее поведение животных, окраска слизистых, мышечный тонус, частота и характер дыхания, реакция на экстероцептивные раздражения. Расчет доз LD_{16} , LD_{50} и LD_8 осуществлялся по методу Литчфилда и Уилкоксона. Результаты экспериментов оценивались с применением t-критерия Стьюдента. Результаты эксперимента по определению гибели животных при внутрижелудочном введении 100 % водного экстракта образцов в дозе 1000 и 10000 мг/кг приведены в табл. 5, 6.

После соответствующей переработки и извлечения максимального количества полезных элементов, а также при соблюдении определенных условий промышленные отходы можно складировать и захоронять на свалках и полигонах твердых бытовых отходов (ТБО). Складирование ТБО на грунт возможно при условиях, обеспечивающих защиту от загрязнения атмосферы, почвы, поверхностных вод и препятствующих распространению болезнетворных микроорганизмов.

Степень загрязненности как сточных вод, так и водоемов органическими веществами, содержащимися в растворенном виде и в виде неоседающих взвешен-

Таблица 4 – Биологический тест на проращивание овса «Скакун» и ячменя

Сорт зерна	Опытные образцы			Контрольные образцы			Достоверность	
	$M \pm m$	Max-min	25–75 % доверительный интервал	$M \pm m$	Max-min	25–75 % доверительный интервал	% отклонения по отношению к контролю	t-критерий Стьюдента (p_i)
100 % водный экстракт пыли электрофильтров с верхней части отвала								
овес	3,7±0,2	2–5	0,051–0,186	6,5±0,2	5–8	0,056–0,210	- 44	< 0,001*
ячмень	2,3±0,2	1–4	0,062–0,231	4,3±0,2	3–6	0,071–0,253	- 47,04	< 0,001*
Раствор экстракта пыли электрофильтров с верхней части отвала, в разведении 1:1								
овес	4,5±0,1	3,7–5,1	0,031–0,115	6,5±0,2	5–8	0,056–0,210	- 31,90	< 0,001*
ячмень	2,7±0,1	2–4,1	0,041–0,147	4,3±0,2	3–6	0,071–0,253	-37,13	< 0,001*
100 % водный экстракт пыли электрофильтров с нижней части отвала								
овес	5,5±0,4	1,5–8,5	0,114–0,310	9,6±0,3	7–12	0,121–0,440	-42,57	< 0,001*
ячмень	3,3±0,7	0–11,5	0,166–0,598	11,0±0,5	6–15	0,255–0,921	-70,26	< 0,001*
Раствор экстракта пыли электрофильтров с нижней части отвала, в разведении 1:1								
овес	6,6±0,2	5,2–8,5	0,063–0,231	9,6±0,3	7–12	0,114–0,410	-31,7	< 0,001*
ячмень	8±0,3	6,5–11,5	0,088–0,317	11,0±0,5	6–15	0,255–0,921	-27,4	< 0,001*

* – достоверные различия средней длины корней в исследованных образцах по отношению к «контролю» ($p < 0,001$)

Таблица 5 – Динамика гибели животных при внутрижелудочном введении 100 % водного экстракта образцов в дозе 1000 мг/кг

Материал	Кол-во животных	Сроки наблюдений / Количество погибших животных												Всего	
		12 час	24 час	2	3 сут	4	5	6	7–10	11–13	14–16	17–19	20–21		
Контроль	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Экстракт «В»	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Экстракт «Н»	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 6 – Динамика гибели животных при внутрижелудочном введении 100 % водного экстракта образцов в дозе 10 000 мг/кг

Материал	Кол-во животных	Сроки наблюдений / Количество погибших животных												Всего	
		12 час	24 час	2	3 сут	4	5	6	7–10	11–13	14–16	17–19	20–21		
Контроль	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Экстракт «В»	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Экстракт «Н»	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ных и коллоидных частиц, может быть определена по содержанию кислорода, потребляемого на биохимическое окисление этих веществ в процессе жизнедеятельности аэробных бактерий. Биохимическая потребность в кислороде обозначается БПК и численно выражается концентрацией кислорода в мг/л или г/м³. В некоторых случаях приходится исчислять суммарную БПК для всей массы органических загрязнений, сбрасываемых в водоем со сточными водами.

Промышленные отходы IV класса опасности, принимаемые без ограничений в количественном отношении и используемые в качестве изолирующего материала, характеризуются содержанием в водной вытяжке токсичных веществ на уровне фильтрата из твердых бытовых отходов (ТБО), а по интегрирующим показателям – БПК_{полн} и химической потребности в кислороде (ХПК) – не выше 300 мг/л имеют однородную структуру с размером фракций менее 250 мкм.

Твердые промышленные отходы IV класса опасности по согласованию с органами и учреждениями санитарно-эпидемиологической и коммунальной служб (СНиП 2.01.28-85) могут вывозиться на полигоны складирования городских бытовых отходов и применяться в качестве изолирующего инертного материала в средней и верхних частях карт полигона. Прием твердых промышленных отходов IV класса опасности на участок захоронения токсичных промышленных отходов допускается при соответствующем технико-экономическом обосновании.

Согласно СанПиН МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1038-08, промышленные отходы IV класса опасности, а также III (при-

нимаемые в ограниченном количестве – не более 30 % от массы ТБО и складированные совместно с бытовыми) характеризуются содержанием токсичных веществ в водной вытяжке на уровне фильтрата из ТБО и значениями БПК-20 и ХПК в пределах 3400–5000 мг/л. Показатель ХПК для пыли электрофильтров газоочистки ЭСПЦ составил 375,4 мг/л, что значительно меньше предельно допустимого.

ВЫВОДЫ

На основании комплексных экспериментальных исследований, выполненных в соответствии с СанПиН МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1386-09, установлен следующий класс опасности для окружающей среды и здоровья человека железосодержащих отходов (пыль электрофильтров газоочистки ЭСПЦ, железосодержащий шлам) ОАО «ММЗ»:

- по водно-миграционной опасности – IV класс (малоопасные отходы);
- по влиянию на биологическую активность почвы (изменение окислительно-восстановительного потенциала) – IV класс;
- по токсичности для растений в фитотесте – IV класс;
- по острой токсичности при пероральном введении белым крысам – IV класс;
- по токсичности для гидробионтов (биотестирование на рыбах вида гуппи и ракообразных вида дафнии) – IV класс.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel. European Commission. Draft February 2008.
2. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. European Commission. December 2001.
3. СанПин МЗ и СЗ ПМР 2.1.7.1386-09. Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления.
4. КНД 211.1.4.057-97. Методика визначення гострої летальної токсичності на рибах *Poecilia reticulata* Peters.

Поступила в редакцію 15.04.2010

На підставі комплексних експериментальних досліджень залізовмісних відходів електросталеплавильного цеху (ЕСПЦ), що виконані у відповідності з СанПин МЗ і СЗ ПМР 2.1.7.1386-09 за скороченою схемою, визначено клас безпеки свіжого та лежалого пилу газочистки ЕСПЦ для навколишнього середовища та здоров'я людини.

On the basis of comprehensive experimental studies of iron-containing wastes (dust of electrostatic cleaners of gas purification plant [EAF] JSC «Moldova Steel Works»), which have been done in accordance with SanPiN MZ and SZ PMR 2.1.7.1386-09 «Determining the hazard class of toxic production and consumption waste» under the reduced scheme, it was determined hazard class of fresh and stale dust of gas purification EAF for the environment and human health.