

**УДК 504.064.4; 658.567****В.И. УБЕРМАН**, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП), г. Харьков

**А.Е. ВАСЮКОВ**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой

Национальный университет гражданской обороны Украины (НУГОУ), г. Харьков

**Л.А. ПОЛОСУХИНА**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник,**В.В. КАРТАШЕВ**, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, **А.Н. АЛЕКСАНДРОВ**, старший научный сотрудник

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП), г. Харьков

**Л.А. ВАСЬКОВЕЦ**, канд. биол. наук, доцент

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## СОСТАВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОСТОЙКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ «ПРЕМИКС»

Изложены основные результаты экспериментального исследования так называемого теплостойкого наполнителя «Премикс» [ТНП], ввезенного в южную часть Закарпатской области из Венгрии в 1995–2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, задекларированной как сырье для изготовления тормозных колодок. Определены физические, органолептические, дисперсные и морфометрические характеристики этого наполнителя, его химический состав и экологические свойства. Доказана возможность использования ТНП для заявленной цели.

**Ключевые слова:** промышленные отходы, экспертиза отходов, экологическое воздействие.

Борьба с многочисленными случаями проблемного ввоза в Украину и накопления на ее территории опасных отходов и сырья признана европейскими организациями приоритетом экологической деятельности. Определение принадлежности ввозимых из-за границы веществ к материалам либо опасным отходам и разработка соответствующих методик является важной и актуальной задачей. Жесткость экологического законодательства, действующего на территории Европейского союза, и ограниченные возможности украинской таможенной службы по предотвращению нежелательных трансграничных перевозок создают у субъектов производства сопредельных государств мотивацию к простейшим и наиболее дешевым способам удаления отходов со своих предприятий. В общем виде данная проблема не разрешима ввиду постоянного развития современных технологий, огромного разнообразия ввозимых веществ, их состава, свойств и других характеристик. Поэтому в случаях, имеющих большое общественное значение, целесообразно разрабатывать и применять специальные методики, предназначенные для конкретных целей.

В данной работе рассматривается наиболее известный и получивший значительный общественный резонанс случай железнодорожного ввоза в 1995–2005 гг. из Венгрии на территорию южной части Закарпатской об-

ласти Украины более 4 тыс. т минерального материала (поставщик – ОАО CAROFLEX) – теплостойкого наполнителя «Премикс» (ТНП), предназначенного для использования в технологиях изготовления систем торможения. Общей задачей исследований, проведенных авторами, являлась разработка комплексной методики определения производственного происхождения сыпучих смесей мелкодисперсных разнородных твердых частиц, подобных ТНП, их принадлежности к отходам, возможного использования и оценки экологической опасности. Такая методика должна обеспечивать выявление всех признаков, предусмотренных экологическим и смежными законодательствами, иметь арбитражный характер.

История появления ТНП и последующие события вокруг него отражены в [1–3] и широко освещались печатными и электронными СМИ. Изучение ТНП проводилось институтами АМН и МОЗ Украины в 2002 и 2004 гг., но оно ограничилось аспектами медико-экологической безопасности. На основании результатов этих исследований был сделан вывод о принадлежности ТНП к отходам первого класса опасности. Это мнение получило распространение и вызвало беспокойство как местного населения, так и всей украинской общественности.

Следует отметить, что отдельные характеристики и свойства ТНП определялись центральными лабо-

раториями государственных служб, при этом исследования не были системными и их результаты не имели научного характера. В связи с отсутствием методики и опыта экспертного исследования подобных веществ нерешенными или не полностью решенными оставались практически все задачи, связанные с подтверждением технологического происхождения ТНП, определением его характеристик, возможных областей использования и экологической опасности. Наиболее полный комплекс исследований выполнен авторами [4]. Основной целью данной работы явилось экспертное определение признаков, позволяющих отнести ввезенный ТНП к заявленному технологическому источнику, сделать заключение о его пригодности для использования в качестве материала для определенного производства. Рабочей гипотезой служили утверждения импортера (предприятия-потребителя), производителя и поставщика о том, что ТНП является наполнителем для изготовления тормозных колодок и резинотехнических изделий.

Товаросопроводительная документация ТНП включала: сертификат на вещество «теплостойкий наполнитель «Премикс», сертификат качества на продукт «Премикс» для резиновой промышленности и производства тормозов. Дополнительно использовалась документация производителя – общий состав шлифовального порошка тормозной накладки (основной детали колодки) и технологическое описание производства вещества «Премикс». Главный украинский потребитель ТНП – Белоцерковское арендное предприятие асbestosовых технических изделий (БАПАТИ) – имел документ (ТУ У 6-05495578.012-95, группа Л 65) на «импортную шлифовальную пыль безасbestosвых отходов тормозных колодок» с требованием входного контроля наполнителя для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей. Значительная часть импортированной массы ТНП складировалась поставщиком на территории различных предприятий Береговского района и осталась невостребованной потребителями. Размещение ТНП менялось, что сопровождалось повреждением исходной упаковки и засорением наполнителя. Одна часть ТНП удалялась из пунктов завоза на площадки временного хранения в металлических контейнерах, другая – содержалась в мешках типа big bag в открытых вагонах на двух железнодорожных станциях. В 2008 г. остаточная масса «Премикса» составляла 1448 т, которые находились в десяти местах временного хранения. Для всестороннего анализа объекта с помощью физических, химических, материаловедческих и экологических исследований авторами были отобраны 44 пробы из различных незасоренных контейнеров и вагонов.

## **Физические, органолептические, дисперсные и морфометрические характеристики ТНП как смеси твердых веществ**

Радиоэкологическими исследованиями определено, что по мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения ТНП имеет более низкую активность в местах хранения, чем природные радионуклиды в грунте, и частично экранирует активность последних. Исключением стала одна точка вблизи контейнера, где фиксировалась МЭД на уровне 0,13–0,15 мкЗв/час. Значительная часть ТНП в местах хранения была засорена в результате перемещений, что исключало его использование для заявленных целей.

Визуальные характеристики проб ТНП очень разнообразны: энтропия распределения по семи основным цветовым градациям составляет 88 % максимальной (рис. 1), преобладающая фракция морфологически принадлежит шести главным группам (включая крупные твердые фрагменты), структурные фракции проб содержат восемь основных видов включений.

Величина насыпной плотности проб ( $D_{\text{средн}} = 0,580 \pm 0,0502 \text{ г/см}^3$ ) не соответствует требованию к ТНП как к материалу, не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения. Последнее объясняется отсутствием единого источника технологического происхождения ТНП. По дисперсным характеристикам ТНП является смесью макро- и микропылевых компонентов различных размеров. Частицы ТНП имеют широкий спектр градаций по размерам и достаточно равномерно распределены: 37 % массы – в интервале 40–90 мкм, 12–18 % – в интервалах 1000–90 и < 40 мкм. Пылевая фракция ТНП с высокой вероятностью имеет медианный размер частиц (< 90 мкм). С достоверностью 95 % можно утверждать, что установленные для материала технологические требования к массе наиболее крупной и мелких градаций пылевой фракции в ТНП соблюдаются не полностью: лишь 29 % проб удовлетворяют требованиям к материалу, в качестве которого ТНП ввозился в Украину.

## **Химический состав и свойства**

В исходной документации наполнитель «Премикс» описывается как мелкодисперсная смесь твердых тел из 35 природных и техногенных, органических и минеральных компонентов как с точечными, так и с широкими диапазонами возможного содержания. В данном исследовании установлено: 92,5 % проб включают неминерализуемые вещества в количестве 20–60 % массы, 97,5 % проб содержат в массе неминерализуемых веществ 40–100 % легко- и до 60 % трудноразлагаемых компонентов. ТНП нельзя отнести ни к теплостойким (даже для среднего режима трения), ни к преимущественно мине-

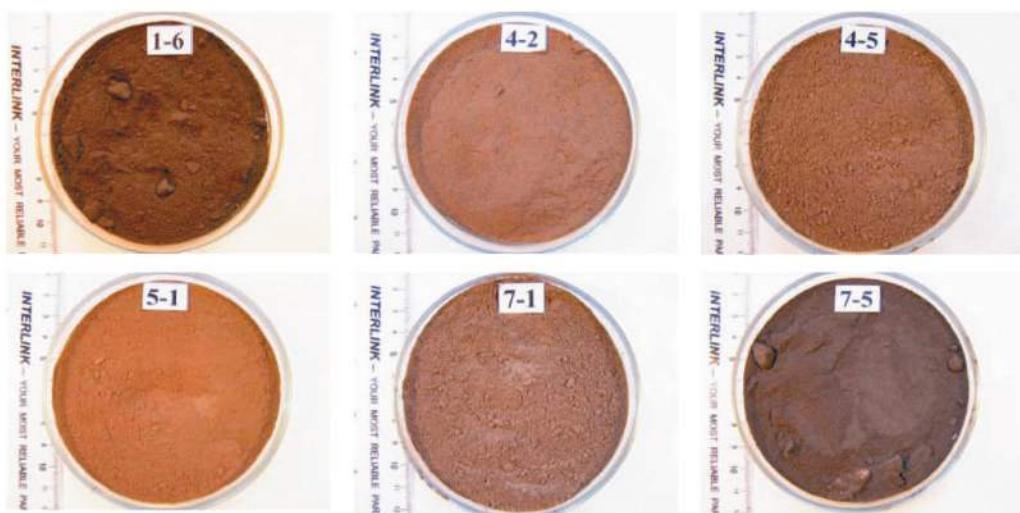


Рисунок 1 – Вид некоторых проб ТНП

ральным веществам. Можно утверждать об отсутствии единого, устойчивого технологического источника поступления в пробы неминерализуемых веществ.

Пробы ТНП содержат значительную (10–20 %) массу углерода, который удаляется при прокаливании. Методом газовой хроматографии обнаружено, что органическая компонента ТНП (26,4–34,4 % мас.) имеет сложную природу, которая указывает на возможность получения наполнителя при производстве пластмассовых либо резинотехнических изделий. В 72,5 % проб при нагревании до 85 °C определяется от трех до шести органических веществ (ОВ) из 40 идентифицированных. Присутствуют фенол, его соединения и хлороформ, свидетельствующие о содержании фенолоальдегидных материалов и фторопластов. При нагревании до 140 °C во всех пробах обнаружено 80 ОВ, что свидетельствует о широком спектре пластических масс, включающем обычные и термопластичные (новолачные) фенолоальдегидные, резольные, фурановые и другие смолы, а также их смеси. Производственное происхождение ОВ подтверждается их принадлежностью к небольшому количеству классификационных единиц.

#### Содержание металлов

Методом кристаллодифракционной рентгенофлуоресцентной спектрометрии характеристического излучения определено, что концентрации металлов Fe, Cu и Cr в ТНП близки к указанным в документах производителя и поставщика. Обнаружены также металлы Zn, Mn, Pb и Ti, прямая информация о которых в документации отсутствует. Наличие Ti свидетельствует либо об отходах металлообрабатывающего производства, либо об абразивных материалах (карбид TiC). Наибольшее среднее содержание (106,5 г/кг) имеет Fe, на порядок меньшее – у Cr, Cu, Zn. Содержание металлов (кроме Mn и Ti) в пробах не регули-

руется вероятностным механизмом нормального распределения, что свидетельствует об отсутствии единого технологического источника их поступления в пробы.

Суммарное содержание семи указанных металлов характеризуется интервалом 53–337 г/кг со средним значением 157 г/кг. Корреляции между металлами указывают на наличие в пробах частиц (опилок, стружек) сталей и цветных сплавов.  $\text{Mean}(\text{Zn})/\text{Mean}(\text{Cu})=0,51$ , что свидетельствует о присутствии сплавов на основе меди и цинка. Наибольшую корреляцию с насыпной плотностью проб имеют Zn ( $r=0,643$ ), Cu и Ti, т.е. вариабельность массы проб можно частично связать с этими металлами. В пробах представлены легкие элементы Na, Mg, Al, Si, S, содержание которых слабо варьирует и в целом соответствует документации.

#### Специфические включения и признаки

Разработана система из шестнадцати основных и пяти дополнительных диагностических (критериальных) признаков для определения технологического происхождения ТНП, включающая главные свойства и особенности отходов, образующихся на всех вероятных процессах изготовления тормозных накладок у производителя ТНП ОАО CAROFLEX (рис. 2). К определяющим в системе относятся семь основных признаков, которые связаны с наличием в массе проб ТНП абразивов (рис. 3), металлических частиц со следами шлифования (царапинами) (рис. 4), а также с включением в массу ТНП недостаточно измельченных макрофрагментов бракованых тормозных накладок и остатков исходной бумажной упаковки. Предложенные признаки легко распознаются простыми и убедительными методами исследования (световая микроскопия). Доказано наличие у ТНП всех решающих признаков, свидетельствующих о принадлежности к производственным отходам.

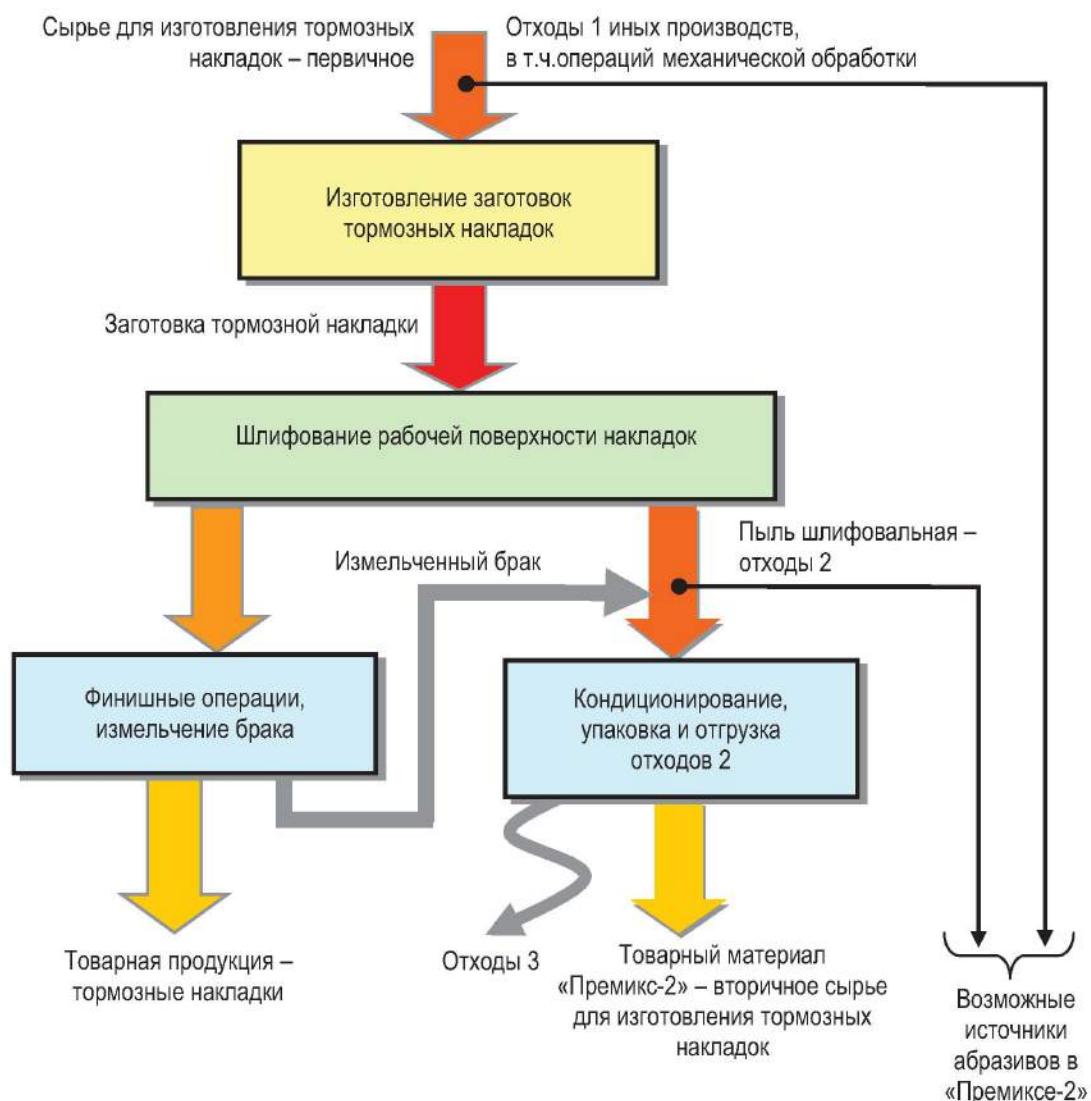


Рисунок 2 – Укрупненная схема материальных потоков при производстве тормозных накладок на предприятии ОАО CAROFLEX (Венгрия)

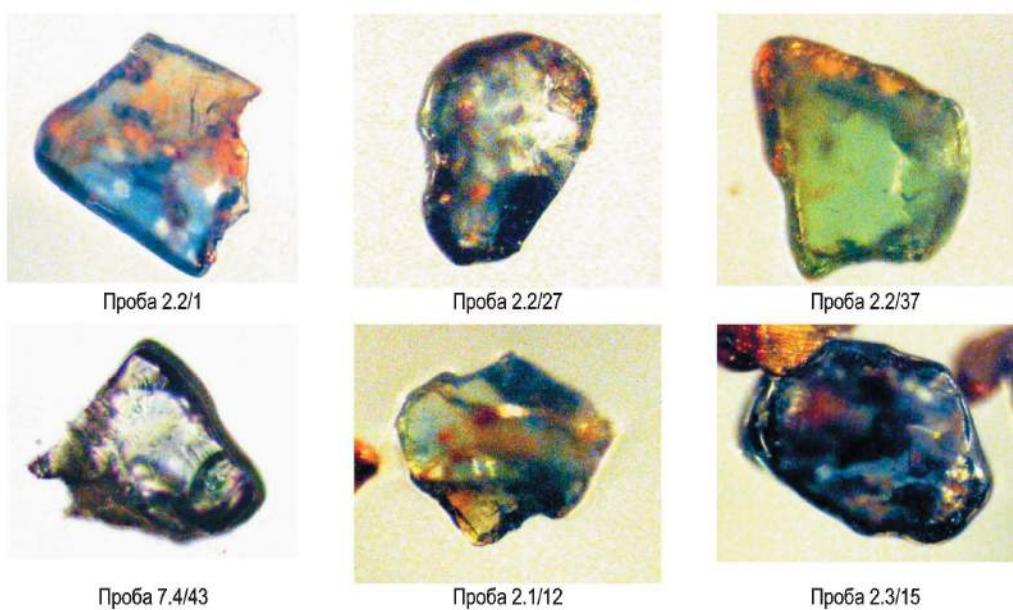
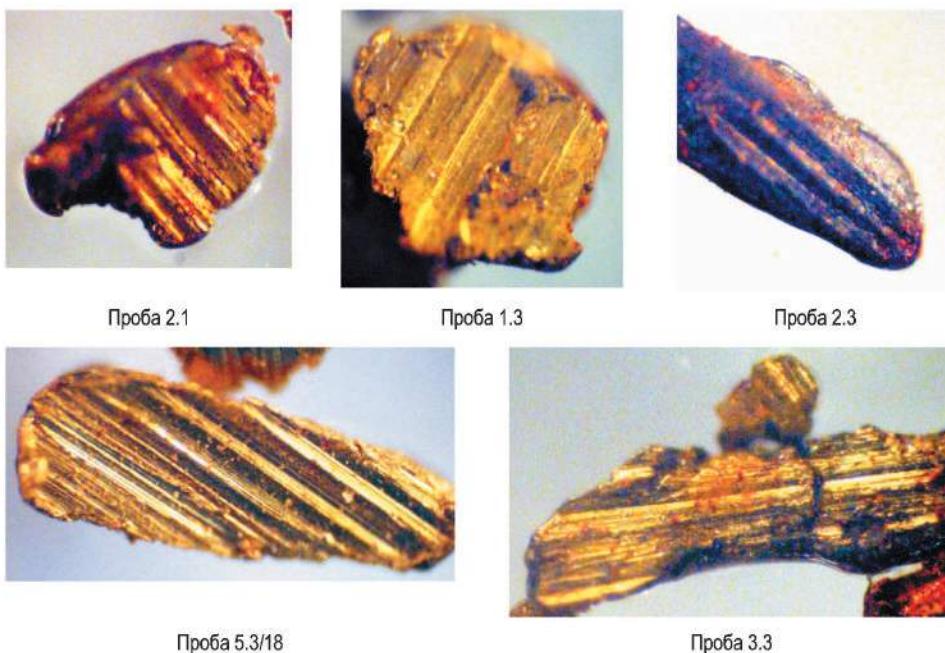


Рисунок 3 – Отработавшие абразивные зерна из некоторых проб ТНП (увеличение х600)



**Рисунок 4 – Шлифовальные царапины, борозды на металлических (латунь, медь, сталь) частицах из некоторых проб ТНП (увеличение x450–600)**

### Распределения металлов и принадлежность к вторичному сырью

Черные металлы присутствуют в ТНП в виде стружек, опилок, частиц различной формы, измельченных волокон круглого сечения, ленточных волокон. Статистическая обработка данных химических исследований содержания Fe, Cr, Mn, Ti в пробах ТНП свидетельствует о разделении всей массы ТНП на 3–5 кластеров, достоверно различающихся лишь отношением содержания Cr/Fe (изменяется в интервале 7,6–53,6 %). Полученные характеристики кластеров не могут использоваться для заключений о конкретных марках сталей и/или сплавов, приводимых в технической информации.

Цветные металлы присутствуют в ТНП в виде стружек, опилок и ленточных волокон. Аналогичная обработка данных о содержании Cu, Pb, Zn в пробах ТНП свидетельствует о разделении всей массы ТНП на 3–5 кластеров, достоверно различающихся лишь отношением содержаний Cu/Zn (изменяется в интервале 23,9–388,6 %) и не коррелирующих с кластерами черных металлов. Диапазоны содержания: Cu – 20–80 %, Pb – 0,5–2,6 %, Zn – 20–80 % – свидетельствуют о значимом присутствии в ТНП как технически чистых цветных металлов, так и сплавов на их основе, в частности латуней. В документации ТНП наличие свинца и свинецсодержащих компонентов не указано.

Экспериментально доказана (путем изготовления тормозных колодок автомобилей Daewoo Lanos) материаловедческая пригодность ТНП к использованию в технологически значимых количествах согласно доку-

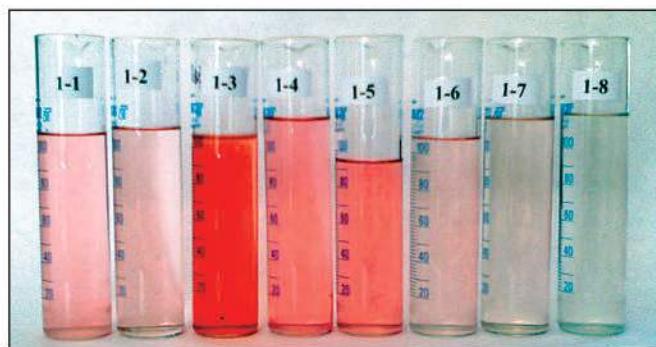
ментации поставщика. Документация, происхождение и практика использования ТНП удовлетворяют необходимым и достаточным требованиям законодательства Украины для отнесения этого вида производственных отходов к вторичному сырью.

### Экологическое воздействие и свойства

Основные виды воздействия ТНП на окружающую природную среду обусловлены его растворимостью в воде. Установлено, что ТНП обладает высоким влагопоглощением (30–40 %) и малой растворимостью – в водную вытяжку (ВВ) переходит в среднем 0,6 % массы. ОВ составляют существенную часть сухого остатка ВВ (в среднем 65 % массы). ВВ содержит значительное количество легко- (в среднем 43 % мас.) и трудноудаляемых (в среднем 22 % мас.) ОВ.

Пробы ТНП разнородны по количественным показателям растворенных веществ (РВ) в ВВ, которые не регулируются вероятностным механизмом нормального распределения, что объясняется различными технологическими источниками растворимых органических компонентов. ВВ имеет высокую цветность (рис. 5) (в среднем 289 град. цветности), щелочную реакцию (в среднем 9,40 ед. pH), содержит значительное количество азотных соединений (в среднем 11,5 мг/дм<sup>3</sup> по N) и органических веществ (среднее значение ХПК – 174 мг/дм<sup>3</sup>), из которых около 10 % – легкоокисляемые (среднее значение БПК<sub>5</sub> – 19,5 мг/дм<sup>3</sup>).

По водорастворимым нефтепродуктам ВВ близка к промышленным сточным водам (средняя концентрация – 387 мг/дм<sup>3</sup>). Содержание в ВВ свободного фено-



**Рисунок 5 – Вид водной вытяжки различных проб ТНП**

ла ( $2,2\text{--}3,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) и фторидов (в среднем  $26,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) подтверждает наличие в ТНП фено- и фторопластов. Из ТНП в состав ВВ переходит значительное количество металлов: средние концентрации ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ) –  $\text{Cu}^{+2}=0,70$ ,  $\text{Pb}^{+2}=0,19$ ,  $\text{Zn}^{+2}=0,56$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}=3,3$ .

ТНП в местах организованного хранения представляет малую экологическую опасность. ВВ ТНП при определенных режимах 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 ТНП с почвой в длительной перспективе может вызвать образование локальных загрязнений ( пятен) по валовым показателям. Высокие концентрации в ВВ некоторых металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ) и веществ (фтор) свидетельствуют 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 обнаруженные в нем асбестоподобные образования (либо асбестоформы) хризолитового типа могут оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных мест и при неблагоприятных обстоятельствах приводят к нарушениям нормативов ПДК.

Исследованный ТНП может быть отнесен к отходам с европейским кодом EWC 16-03-03\* (неорганические отходы, содержащие опасные вещества). В рамках экспертных материаловедческих исследований ТНП класс опасности по гигиеническим требованиям ДСанПиН 2.2.7.029-99 определяться не должен.

## ВЫВОДЫ

Исследования описанной в данной работе проблемы являются, по мнению экспертов ОБСЕ, наиболее известным и масштабным примером научного подхода к изучению одного из многих случаев незаконного об-

рота опасных отходов между странами ЕС и Украиной. Заявленный в декларации состав ТНП в основном подтверждается полученными результатами. Однако номенклатура обнаруженных веществ оказалась шире указанной: найдены вещества, входящие в состав некоторых пластмасс, в частности фторопластов и фурановых полимеров, а также металлы, отсутствующие в перечне заявленных компонентов. Существенная неоднородность и разнообразие количественного состава проб свидетельствуют о множественности и вариабельности технологических источников происхождения ТНП. Такие расхождения содержаний проб не соответствуют точным значениям, приведенным в документации, и препятствуют использованию ТНП в качестве материала для заявленных технологических целей.

Получены непосредственные, достоверные и однозначные материальные доказательства принадлежности большей части массы ТНП к смеси отходов процессов шлифования и производства изделий из фенопластов, которая соответствует технологическим процессам на предприятии ОАО CAROFLEX. Несмотря на доказанную пригодность ТНП для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей, общая масса наполнителя не полностью удовлетворяет приведенному в документации описанию материала как «импортной шлифовальной пыли безасбестовых отходов тормозных колодок».

ТНП классифицируется как отход европейским кодом EWC 16-03-03\* и представляет малую экологическую опасность в местах хранения, однако его ВВ может оказывать опасное воздействие на все виды водопользования. Попадание ТНП в грунт создает риск отдаленных локальных превышений ПДК химических веществ (в основном тяжелых металлов). Пылевая фракция ТНП содержит асбестоформы и может оказывать вредное воздействие на атмосферный воздух населенных пунктов.

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

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2006 році. – К. : Мінприроди України, 2008. – 212 с.
2. Окружающая среда и безопасность. Восточная Европа. Беларусь – Молдова – Украина. Преобразование риска в сотрудничество / ЮНЕП, ПРООН, ЕЭК, ОБСЕ, РЭЦ, НАТО. – Белле, Франция : Нувель Гонне, 2007. – 117 с.



3. Okechukwu Ibeau. Special rapporteur on the adverse effects of the illicit movement and dumping of toxic and dangerous products and wastes on the enjoyment of human rights / Press Release / United Nations. – Issued 30 January 2007. – 3 p.
4. Уберман, В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – экологическое воздействие и свойства / В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63. – С.105–124.

*Поступила в редакцию 09.02.2013*

Викладено головні результати експертного дослідження так званого «теплостійкого наповнювача «Премікс» [ТНП], що завезений у південну частину Закарпатської області з Угорщини у 1995–2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, що за декларовано як матеріал для виготовлення гальмових колодок. Визначено фізичні, органолептичні, дисперсанні та морфометричні характеристики ТНП, його хімічний склад та екологічні властивості. Доведено можливість використання ТНП для зазначеної мети.

Basic results of expert investigation of so-called heatproof filler «Premix» [HFP] imported to south part of Zakarpats'ka Oblast' from Hungary in 1995–2005 are given. HFP is bulk mixture of fine-dispersed solids declared as raw material for brake block manufacture. Physical, organoleptic, disperse and morphometric properties of the filler, its chemical composition and ecological characteristics were defined. Possibility of HFP usage for declared purpose was proven.