

ОЦЕНКА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Старостина И.В.¹, Пендюрин Е.А.¹, Смоленская Л.М.¹

¹ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова», Белгород, Россия (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: starostinairinav@yandex.ru

Проведены исследования по определению токсикологических свойств шламовых отходов ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» - композиции известково-гипсовой и железосодержащего концентрата, образующихся в результате нейтрализации сточных вод феррованадиевого производства. В работе анализировали отходы текущего производства и длительного хранения – из шламонакопителей. Оценку токсичности отходов проводили с использованием различных тест-объектов - высших растений и гидробионтов. Показано, что отходы текущего производства обладают острым токсическим действием на объекты окружающей среды (гидробионты). Однако в результате длительного хранения под действием климатических условий происходит вымывание некоторых компонентов, что обеспечивает снижение токсического эффекта на объекты окружающей среды.

Ключевые слова: шламовые отходы, феррованадиевое производство, токсичность, тест-объект, шламонакопитель.

TOXICOLOGICAL PROPERTIES OF SLUDGE WASTE PRODUCTION FERROVANADIUM

Starostina I.V.¹, Pendyrin E.A.¹, Smolenskaya L.M.¹

¹Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostjukova, 46), e-mail: starostinairinav@yandex.ru

Conducted studies to determine the toxicological properties of the sludge waste of "Eurasia Vanadium Tula" - slurry lime plaster and iron concentrate produced in the neutralization of waste water ferrovanadievogo production. The paper analyzes the current waste production and long-term storage - from the tailings pond. Assessment of the toxicity of waste was carried out using different test objects - higher plants and aquatic organisms. It is shown that the waste currently produced acutely toxic to the environment (aquatic). However, due to prolonged storage under the climatic conditions are leaching of some components, which reduces the toxic effect on the environment.

Keywords: slurry waste ferrovanadievoo manufacture, toxicity, a test facility, tailings pond.

Введение

ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» - крупнейший в Европе производитель ванадиевой продукции, выпускает пентоксид ванадия, феррованадий различных марок, востребованных на внешнем и внутреннем рынках. Предприятие использует новейшие технологии, что позволяет ему выпускать качественную и экологически безопасную продукцию. Пентоксид ванадия используют при производстве феррованадия, широкого сортамента катализаторов для химической промышленности, вводят в состав стекла и люминофоров.

Технологическая схема получения пентоксида ванадия включает подготовку ванадийсодержащего сырья, окислительный обжиг, выщелачивание и осаждение соединений ванадия. Применение специальных реагентов позволяет осуществить очистку технологических растворов и реализовать многократное их использование.

Цель исследования

При размещении тех или иных материалов, особенно промышленных отходов с минимальным ущербом для окружающей среды, необходим анализ их санитарно-эпидемиологических, физико-химических и механических свойств. При выборе отходов для использования в качестве рекультивационных материалов предпочтение отдается малотоксичным отходам. В случае рассмотрения возможности применения более токсичных отходов требуется разработка специальной технологии их размещения. При этом свойства отходов того или иного вида будут определять направление освоения территории и пространства карьера после завершения складирования отходов.

В связи с тем, что отходы несут в себе существенную потенциальную экологическую опасность, их использование в качестве рекультивационных материалов требует выполнения особых условий при размещении в окружающей среде, таких как обеспечение высокой степени инженерной защиты геологической среды от проникания загрязняющих веществ, использование технологий предварительной подготовки перед размещением, применение современных методов складирования и воздействия на массу отходов с целью их скорейшего биохимического разложения. Поэтому целью данных исследований было оценка токсикологических свойств шламовых отходов феррованадиевого производства.

Объекты и методы исследования

Сопутствующими материалами технологического процесса ОАО «Ванадий-Тула» являются: концентрат железосодержащий (ЖСК), получаемый путем первичной нейтрализации сточных вод феррованадиевого производства, представляющий собой пастообразную тонкодисперсную массу черного цвета с влажностью до 25%, и композиция известково-гипсовая (КИГ) влажностью не более 55%, получаемая при окончательной обработке известковым молоком растворов гидрометаллургического производства пентоксида ванадия, содержащих серную кислоту, с последующей фильтрацией (ТУ 0798-005-12462473-2005. Концентрат железосодержащий, ТУ 5744-002-12462473-2004. Композиция известково-гипсовая).

В настоящее время разработан метод использования КИГ и ЖСК в качестве исходного сырьевого материала при производстве цемента [1]. Но расширение области их применения возможно за счет использования в технологической схеме захоронения бытовых отходов в геологических структурах Центрального федерального округа, в частности, при создании и рекультивации полигонов ТБО. Что требует не только определения их физико-химических свойств [5], но и оценки токсикологических характеристик.

Рассматриваемые объекты исследования - ЖСК и КИГ в настоящее время не используются, а складированы на специальных площадках-накопителях, которые по мере введения в эксплуатацию разделены на новые и старые (рис. 1).

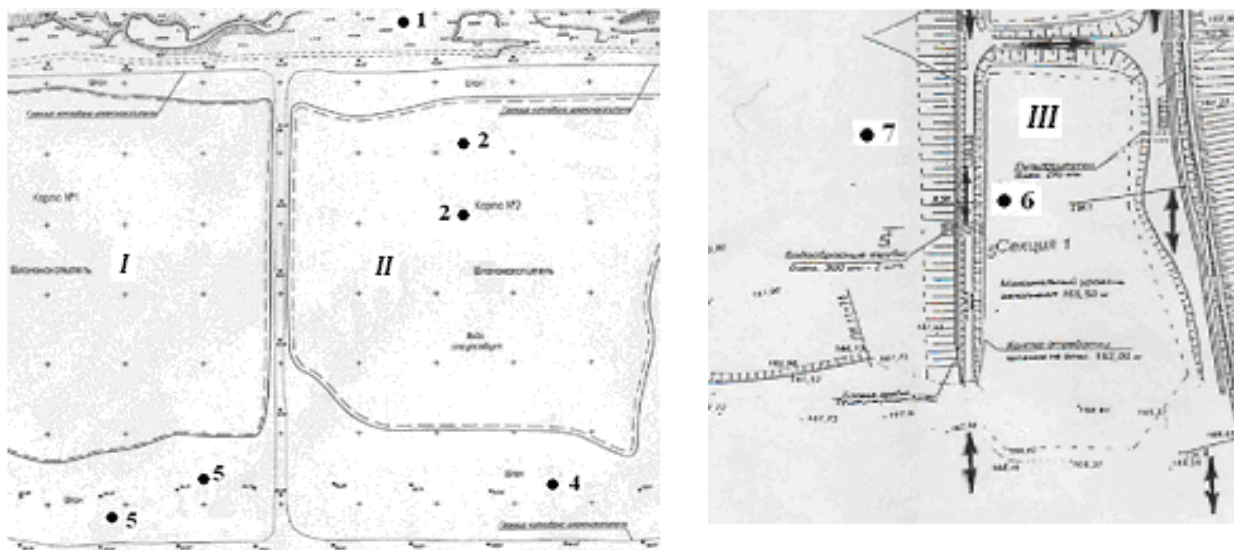


Рис. 1. Места отбора проб материалов ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» на шламохранилище: *I* – территория старого шламонакопителя; *II* – новая территория ; *III* – накопитель осветленных вод.

Для исследования были отобраны 7 образцов, которые были разделены на две группы: отходы текущего производства (КИГ – проба 3) и отходы с шламохранилищ (пробы 1, 2, 4-7). Образцы 4, 5 отобраны со старого хранилища (длительность хранения более 5 лет), а пробы 1 и 2 отобраны с нового хранилища (длительность хранения до 1 года), материалы образцов 6 и 7 образовались в результате отстаивания воды.

Результаты исследования и их обсуждение

Оценку токсического воздействия материалов ЗАО «Ванадий-Тула» на объекты окружающей среды проводили методом биотестирования согласно методики СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления». С этой целью на основе материалов готовили водные вытяжки, которые использовали в качестве питательной среды для прорастания высших растений и жизнедеятельности гидробионтов [2,3]. В качестве тест-объекта использовали высшие растения - лук репчатый *Allium cepa*, который по чувствительности приближается к культуре клеток человека, и овес обыкновенный *Avena Sativa*, а также гидробионты – дафнии рода *Daphnia magna Straus*.

Используемые тест-объекты очень чувствительны к щелочности среды, что может быть причиной их гибели или угнетенного развития. Поэтому, для оценки воздействия тяжелых металлов, входящих в состав КИГ и ЖСК, исключив действие щелочности или кислотности среды, было принято решение разделить тестируемые растворы на 3 группы: исходные водные вытяжки с уровнем pH от 5,45 (для ЖСК, исходного) до 12,43 (для КИГ, исходной); вытяжки, разбавленные отстоянной водопроводной водой до pH = 6,5-7,2; вытяжки, нейтрализованные до pH = 6,5-7,2 [4]. В качестве контроля использовалась отстоянная водопроводная вода (табл. 1).

Таблица 1

Значения рН водных вытяжек, используемых для биотестирования

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8(КИГ)	9(ЖК)
рН исходной вытяжки	6,20	7,88	7,82	11,16	12,10	7,06	7,07	12,43	5,45
рН нейтрализованной пробы	6,98	6,99	7,04	6,66	7,15	7,06	7,07	7,01	7,02
рН разбавленной пробы	7,01	6,63	6,94	6,90	6,93	7,06	7,07	6,70	6,95

Результаты биотестирования с использованием дафний рода *Daphnia magna Straus* показали, что все водные вытяжки с исходным уровнем рН обладают острой токсичностью (гибель дафний происходит уже в течение 1 часа эксперимента).

Динамика изменения параметра - процента погибших дафний - от времени для водных вытяжек из КИГ и ЖСК как в разбавленном, так и в нейтрализованном состоянии (табл. 2) указывает также на наличие острого токсического действия. Хотя разбавление исходных водных вытяжек несколько снижает их токсичность только до продолжительности тестирования 2 часа, после чего также наблюдается гибель тест-объекта.

Таблица 2

Результаты биотестирования водных вытяжек

Водные вытяжки, нейтрализованные									
Процент погибших дафний, %									
№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Через 1 час	0	10	0	0	50	10	40	0	0
Через 2 часа	20	30	0	0	10	50	10	30	40
Через 24 часа	100	100	90	80	100	100	100	100	80
Через 48 часов	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Через 96 часов	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Водные вытяжки разбавленные									
Процент погибших дафний, %									
Через 1 час	0	0	0	0	0	80	0	0	0
Через 2 часа	50	0	0	0	0	100	70	40	0
Через 24 часа	100	100	10	0	20	100	100	100	0
Через 48 часов	100	100	10	0	20	100	100	100	0
Через 96 часов	100	100	70	70	80	100	100	100	80

Таким образом, биотестирование с использованием дафнии рода *Daphnia magna Straus* свидетельствует о наличии растворимых токсичных компонентов в отходах, что требует особых условий при их дальнейшем применении в технологических процессах.

Результаты биотестирования с использованием высших растений показали (рис. 2-4), что водные вытяжки анализируемых материалов, как текущего производства (опыты: 3, 8 – КИГ, 9 – ЖСК), так и отобранные со шламоохранилища, с исходным уровнем рН оказывают

угнетающее действие на развитие корневой системы *Allium cepa*, следовательно, оказывают токсическое действие на развитие высших растений.

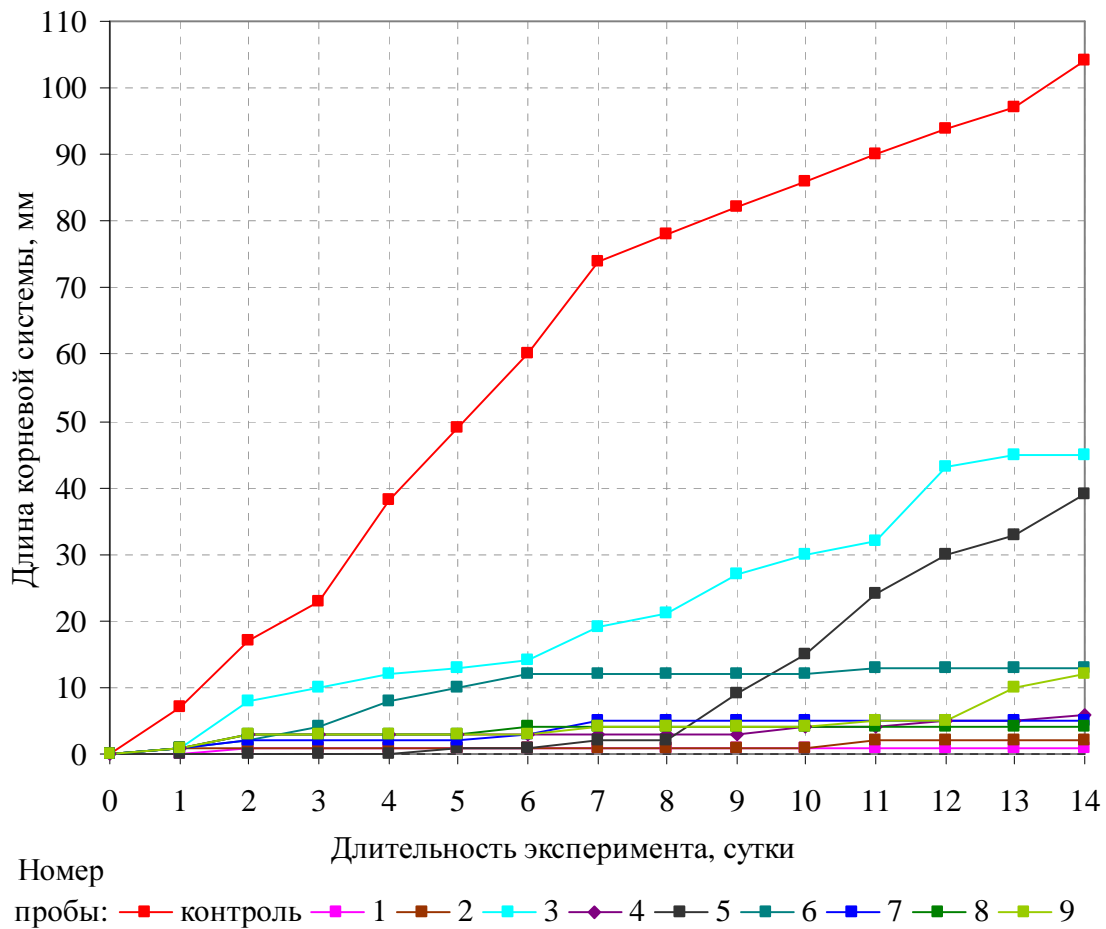


Рис. 2. Результаты биотестирования исходных водных вытяжек с использованием *Allium cepa*

Результаты, представленные на рис. 3, показали, что интенсивность развития корневой системы в разбавленной водной вытяжке пробы № 5 незначительно опережает развитие корней в контроле, следовательно, не оказывает токсического воздействия на высшие растения. Все остальные анализируемые пробы оказывают угнетающее действие на развитие корневой системы высших растений.

Результаты по выявлению фитотоксической активности исследуемых отходов с использованием *Avena Sativa* представлены в табл. 3.

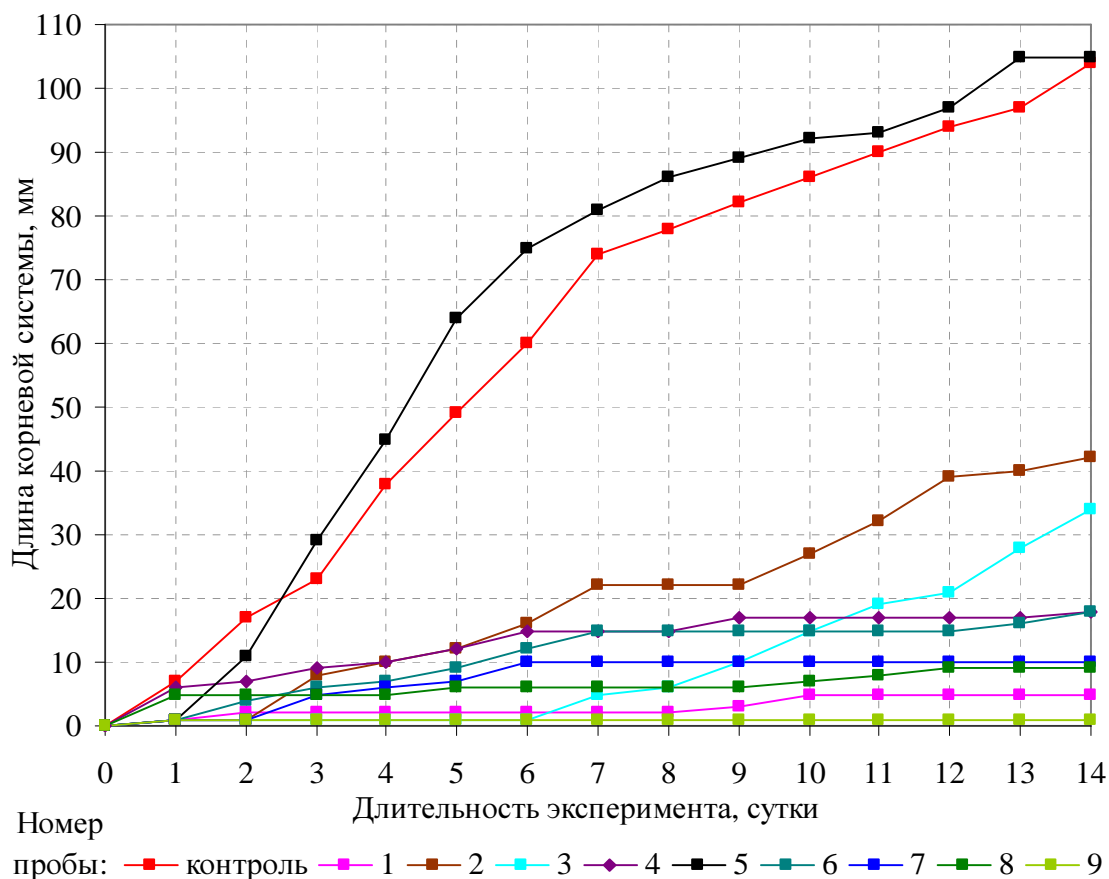


Рис. 3. Результаты биотестирования водных вытяжек, разбавленных отстоянной водопроводной водой до нейтрального уровня pH, с использованием *Allium sera*

Таблица 3

**Результаты расчета параметров токсичности и оценки опасности
исследуемых материалов**

№ пробы	Длина корневой системы в водных вытяжках			Эффект торможения, %			Фитотоксическое действие*		
	исходная	нейтрализованная	разбавленная	исходная	нейтрализованная	разбавленная	исходная	нейтрализованная	разбавленная
1	15,57	13,89	20,78	65,0	69	53,7	+	+	+
2	37,68	46,68	51,76	16,0	-4,0	-15,3	-	-	-
3	45,70	38,40	52,61	-1,8	14,5	-17,2	-	-	-
4	36,90	37,83	35,92	17,8	15,7	20,0	-	-	-
5	36,10	41,10	52,52	19,6	8,4	-17,0	-	-	-
6	34,21	29,49	24,64	23,8	34,3	45,5	+	+	+
7	16,32	20,27	23,10	63,6	54,8	48,5	+	+	+
КИГ	20,89	31,30	23,48	53,5	30,3	47,7	+	+	+
ЖК	17,58	19,32	33,92	60,8	57,0	24,43	+	+	+
контроль	44,89			Не более 20			-		

* - «+» - анализируемая среда оказывает фитотоксическое действие на среду обитания;
«-» - анализируемая среда не оказывает фитотоксическое действие на среду обитания.

Используемая методика основана на способности семян адекватно реагировать на экзогенное химическое воздействие путем изменения интенсивности прорастания корней, что позволяет длину последних принять за показатель тест-функции. Критерием вредного действия считается ингибирование роста корней семян. Определение фитотоксического эффекта проводится путем сопоставления длины корней в контроле и тестируемых пробах. Фитотоксическое действие считается доказанным, если эффект торможения развития корневой системы составляет 20% и более [3].

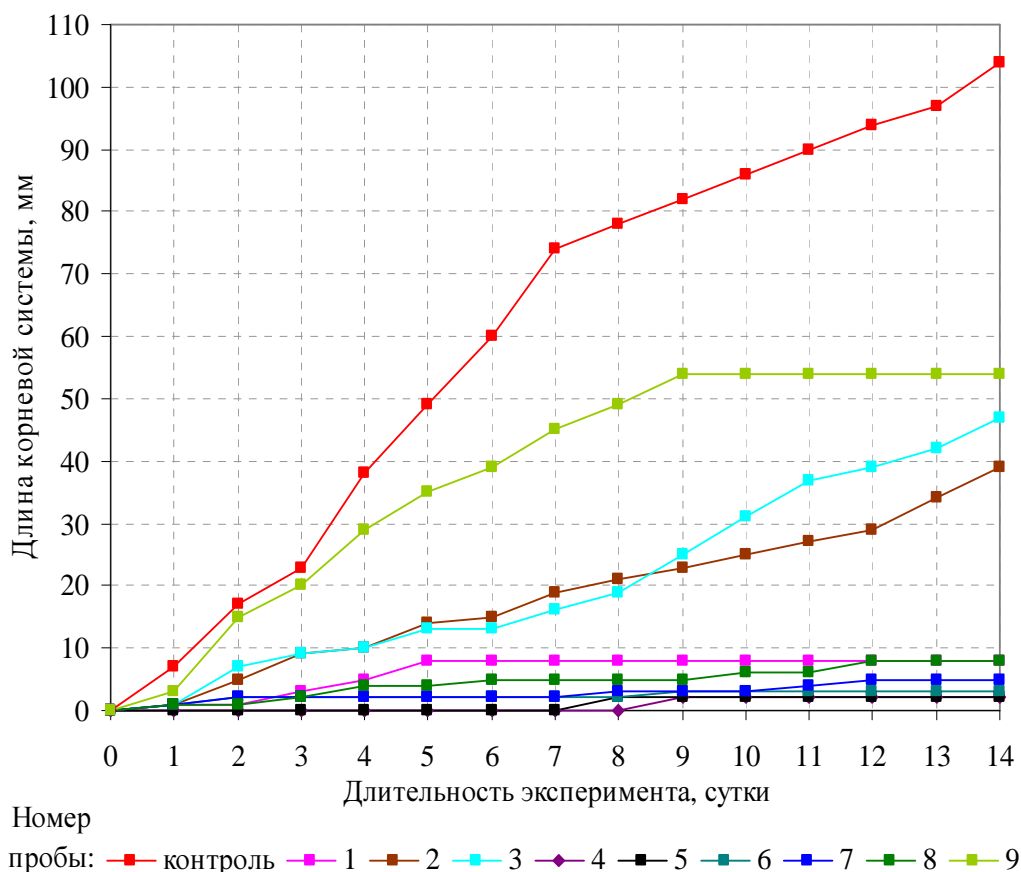


Рис. 4. Результаты биотестирования водных вытяжек, нейтрализованных до нейтрального уровня pH, с использованием *Allium cepa*.

Эффект торможения величиной более 20% характерен для водных вытяжек проб № 1, 6, 7, КИГ и ЖК. Следовательно, эти пробы материалов обладают фитотоксическим действием.

Эффектом торможения менее 20% обладают водные вытяжки проб № 2, 3, 4, 5. Следовательно, материалы ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» текущего производства, характеризующиеся высокозакристаллизованной структурой и наличием, главным образом, двуводного сульфата кальция – проба № 3, а также материалы, подвергнутые длительному выщелачиванию в естественных условиях – хранение в условиях шламохранилища более 5 лет, что обеспечивает вымывание коллоидных токсичных компонентов, не обладают фитотоксическим действием.

Выводы

По результатам биотестирования с использованием 3-х тест-объектов можно сделать следующие выводы:

- при открытом хранении анализируемых материалов ЗАО «ЕВРАЗ Ванадий-Тула» – КИГ и ЖСК как текущего производства, так и из шламоохранилища обладают токсическим действием на гидробионты, что свидетельствует о наличии растворимых токсичных компонентов в отходах, и требует особых условий при их дальнейшем применении в технологических процессах;

- анализируемые пробы оказывают угнетающее действие на развитие корневой системы высших растений за исключением проб длительного хранения – более 5 лет;

- длительное хранение проб анализируемых материалов в естественных условиях (более 5 лет) обеспечивает детоксикацию коллоидных компонентов, что отражается на снижении фитотоксического эффекта до 20% и менее на высших растениях. Это позволяет рассмотреть существующие возможности дальнейшего их использования в промышленности и сельском хозяйстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 гг. (№ 2011-ПР-146).

Список литературы

1. Борисов И.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отходов для получения специальных цементов / И.Н. Борисов, О.С. Мандрикова, А.Н. Семин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. № 1. – С. 125-128.
2. Василенко Т.А. Исследование токсичности крупнотоннажного отхода производства / Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат-лы Междунар. науч.-техн. конф., Минск 22-23 ноября 2012 г.: в 2-х ч. - Минск: БГТУ, 2012. – Ч.2. – С.73-76.
3. Патент РФ № 2369867 от 16.06.2008.
4. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А.Родин. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.
5. Симонов М.М., Даценко К.С., Смоленская Л.М., Пендюрин Е.А., Старостина И.В. Исследование физико-химических свойств отходов ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» / КАЗАНТИП-ЭКО-2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: Сборник трудов XX Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., 4-8 июня 2012 г., г.Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т.3. /ГП

«УкрГНТЦ «Энергосталь». – Х.: НТМТ, 2012. – 364 – 367.

Рецензенты:

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, профессор, академик РАН, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова», г.Белгород.

Везенцев Александр Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г.Белгород.