

УДК 504.054; 331.45

**ДО ПИТАННЯ НЕБЕЗПЕКИ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ
ПРИ БУДІВНИЦТВІ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ**

О.В. Крайнюк, к.т.н., доцент

*Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
м. Харків, Україна*

Буц Ю.В., к.геогр.н., доцент

Харківський національний економічний університет, м. Харків, Україна

Кобзін В.Г., к.т.н.

Харківський національний економічний університет, м. Харків, Україна

Постановка проблеми. Широке застосування різних твердих промислових відходів при будівництві автомобільних доріг і дорожньо-транспортних споруд вимагає ретельної експертизи і санітарно-гігієнічної оцінки, оскільки відходи можуть містити важкі метали (ВМ), токсичні, канцерогенні і радіоактивні речовини, здатні стати шкідливим і навіть небезпечним виробничим чинником для дорожніх працівників. У той же час ще не достатньо вивчені умови, що визначають можливість негативного впливу токсичних відходів промисловості і на людину, і на навколишнє середовище. Відсутні дані щодо використання фосфогіпсу, які свідчать про допустимість, при будівництві автомобільних доріг.

У зв'язку з цим вивчення можливості використання фосфогіпсу при будівництві автомобільних доріг і дорожньо-транспортних споруд, з погляду безпеки життєдіяльності і проведення екологічного аналізу умов допустимого застосування даних відходів є актуальним.

Аналіз досягнень і публікацій. Накопичення відходів промисловості у величезних масштабах стало глобальною екологічною проблемою. В даний час в країнах СНД накопичено близько 300 млн. тонн фосфогіпсу, в Україні – більше 90 млн. т. [7]. Для створення відвалів фосфогіпсу доводиться постійно відчужувати великі ділянки земель, причому ці майданчики нерідко перевищують розміри промислових площ самих підприємств.

Використання фосфогіпсу у дорожньому будівництві вирішує проблему утилізації відходів, що в більшості випадків представляється ефективним і економічно вигідним. Описано достатньо прикладів утилізації промислових відходів як заповнювачів і добавок в будівельні матеріали [2, 8, 9, 10].

Фосфогіпс-напівгідрат може бути рекомендований для дорожнього покриття в тих районах, де не пред'являються підвищені вимоги по морозостійкості. Детально вивчена В.П. Кожушко [7] можливість використання фосфогіпсу напівгідрату для зміцнення ґрунтів в дорожньому будівництві. Детально досліджені фізико-механічні властивості і фазовий склад укріплених ґрунтів.

Склад фосфогіпсу тривалого вилежування наближається до стандартних норм. В той же час можуть бути і відхилення в кількості шкідливих домішок – сполук фосфору і фтору від граничних норм, які можуть бути перевищені. Це

викликає необхідність хімічної обробки фосфогіпсу з метою перетворення розчинних сполук фосфору і фтору в нерозчинні, а також нейтралізації залишків фосфорної і сірчаної кислот. Особливу небезпеку представляють легкорозчинні сполуки, і, перш за все, важкі метали.

Економічна ефективність від заміни гіпсу фосфогіпсом очевидна, крім того, зберігаються природні ресурси і значні земельні площі. Проте, технологічні рішення повинні ухвалюватися не тільки з урахуванням економічної ефективності проєктів, але і відповідно до вимог системи стандартів безпеки.

Постановка задачі. Мета наукової роботи полягає у встановленні безпечних, з погляду життєдіяльності, умов використання фосфогіпсу при будівництві автомобільних доріг. Для цього були використані атомно-адсорбційна спектроскопія і рентгенофазовий аналіз.

Зміст роботи. Токсичні компоненти, що містяться у фосфогіпсі, часто легко розчиняються, особливо в кислому середовищі. Потрапляючи до навколишнього середовища, вони мають отруйну дію на людину і екосистему. Працівники, задіяні при будівництві автомобільної дороги з використанням фосфогіпсу, знаходяться під негативною дією кислотного середовища і токсикантів, що містяться у фосфогіпсі. Фтористі сполуки несприятливо впливають на здоров'я людини, подразнюють дихальні шляхи, викликають носові кровотечі, вражають печінку. Потрапляючи до атмосфери, фтористі сполуки накопичуються в організмі людини, головним чином в кістках.

Міграцію хімічних елементів, що відбуваються завдяки господарській діяльності людини, О. Є. Ферсман назвав техногенною, а суму цих процесів – техногенезом. З ґрунтового середовища, поверхневих і підземних вод, рослинних і тваринних організмів елементи можуть потрапляти в організм людини. Все частіше дослідники відзначають певний зв'язок розповсюдження ракових захворювань з міграцією ґрунтових мікроелементів [5]. Є відомості про те, що розвиток раку шлунку і стравоходу, шизофренія і короткозорість залежить від вмісту тих або інших мікроелементів у довкіллі [1]. Виявлений зв'язок між частотою захворювань раком шлунку і впливом сполук цинку на організм [6]. Авторами [4] наголошується залежність частоти онкозахворювань від дії сполук Mn, Co, Ba, у меншій мірі – Cr, Ni, Sr, Zn. Слід враховувати синергетичну дію важких металів: токсичність окремого хімічного елемента менша, ніж у поєднанні з іншими ВМ.

Потрапляючи в очі пил фосфогіпсу спричиняє сильне подразнення і кон'юнктивіти. У працюючих тривалий час з сировиною, що містить фосфати, виникає антено-вегетативний синдром, зміни у периферійній нервовій системі, невралгії, посилюються хвороби верхніх дихальних шляхів. При роботі з фосфогіпсом необхідно обов'язково використовувати засоби захисту органів дихання.

Через забруднені руки при палінні, харчуванні токсичні речовини потрапляють в органи травлення Вони всмоктуються слизовою оболонкою шлунково-кишкового тракту, проникають у печінку, де відбувається затримка цих речовин і зворотне виділення їх із жовчю до травного тракту, а також

часткова нейтралізація. Цинк у твердому стані нешкідливий, а в пароподібному високодисперсному він може стати причиною так званої ливарної гарячки. Комбінована дія токсичних речовин може призвести до підсилення токсичності кожної з них.

Для визначення хімічного складу випробовуваних зразків фосфогіпсу застосовувався метод рентгенографічної дифрактометрії. Дослідження виконувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 1,5 при режимах зйомки: напруга $U=35\text{kV}$, сила анодного струму $I_{\text{анод}}=20\text{ мА}$, швидкість обертання зразка 2 град/хв. ; швидкість руху стрічки самописця 600 мм/год . Застосовувався мідний антикатод. Чутливість аналізу досягалася оптимальним співвідношенням електричних параметрів, що дозволило отримати рентгенівський пучок високої енергії, а також оптимальним підбором щілин.

Використовувався фосфогіпс у формі переважного дигідрату, узятий з відвалів «Сумихімпром». Вивчений хімічний склад фосфогіпсу (табл. 1.). Хімічний аналіз даних зразків на вміст важких металів, проведений методом атомно-адсорбційної спектроскопії (табл. 2) показав, що вміст хрому в даних зразках складає 40–60 ГДК. Хоча концентрація решти важких металів не перевищує ГДК, але необхідно враховувати їх синергетичний вплив. Коефіцієнт K , що враховує комплексний вплив металів не повинен перевищувати 1, що не дотримується в першу чергу, за рахунок вмісту Cr, але і інші метали вносять внесок до цього коефіцієнту. Дослідженню підданий фосфогіпс з відвалів двох різновидів: фосфогіпс порошковий (ФП) і фосфогіпс шматковий (ФШ).

Таблиця 1

Хімічний склад фосфогіпсу, %

Фосфогіпс	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	F
ФП	31,02	0,42	0,20	0,47	0,10	45,05	1,13	0,13
ФШ	31,54	0,47	0,24	0,52	0,09	44,95	1,19	0,13

Таблиця 2

Вміст деяких важких металів в зразках фосфогіпсу C_i , мг/кг

	Cu	Zn	Cr	Pb	Ni	$\Sigma C_i/\text{ГДК}_i$
ГДК _п	3,0	23,0	0,1	30,0	4,0	
$C_i(\text{ФП})$	1,4	21,1	3,1	13,5	2,3	
$C_i/\text{ГДК}_i$	0,5	0,9	61,9	0,5	0,6	64,4
$C_i(\text{ФШ})$	1,4	22,3	2,0	12,3	2,2	
$C_i/\text{ГДК}_i$	0,5	1,0	40,7	0,4	0,5	43,1

Зразок ФП складається переважно з гіпсу, що добре закристалізовувався, з набором характерних рентгенівських віддзеркалень $0,757$; $0,729$; $0,308$; $0,288$; $0,269$; $0,178\text{ нм}$. Присутній сульфогаліт $\text{Na}_6[\text{SO}_4]_2(\text{F},\text{Cl})$, що характеризується добре дозволеними рентгенівськими віддзеркаленнями $0,382$; $0,280$; $0,260$; $0,190$; $0,177\text{ нм}$, а також ярозиту – $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ с $d_\alpha=0,308$; $0,222$; $0,199$;

0,182; 0,154 нм. Значно менший вміст флюориту CaF_2 ($d_a=0,317$; 0,190; 0,164 нм) і бариту BaSO_4 ($d_2=0,308$; 0,209; 0,127 нм).

Зразок ФШ складається переважно із зерен сульфату кальцію і вторинних фосфатів. До перших відносяться F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , OH^- апатит з типовими для цієї мінеральної групи віддзеркаленнями 0,348; 0,284; 0,270; 0,266; 0,262 нм, до інших – утворення $\text{Fe,Al}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$ с $d_a=0,237$; 0,228; 0,219 нм. Незначний вміст гіпсу ($d_a=0,763$; 0,429; 0,307; 0,269 нм). Не виключена присутність бариту ($d_a=0,384$; 0,307; 0,208; 0,153; 0,127 нм).

Враховуючи мінерально-фазовий склад фосфогіпсу, можна з достатньою вірогідністю стверджувати, що при такому наборі хімічних компонентів і впливаючих чинників можуть утворюватися сульфати, фосфати, карбонати і галогеніди. Крім того, як показав рентгеноструктурний аналіз в зразках великий вміст сульфатів і хлоридів, які зі всіма розглянутими металами утворюють легкорозчинні сполуки (за виключенням PbSO_4) із-за чого можуть потрапляти на шкіру робочих, створюючи додаткову небезпеку.

На основі ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення» розраховано індекси токсичності для вибраного фосфогіпсу [3]. Клас небезпеки фосфогіпсу можна визначити за LD_{50} :

$$K_i = \frac{\lg(\text{LD}_{50})}{(S + 0,1F + C_g)}$$

де K_i – індекс токсичності кожного хімічного інгредієнту, що входить до складу фосфогіпсу; $\lg(\text{LD}_{50})$ – логарифм середньої смертельної дози хімічного інгредієнту при введенні в шлунок (знаходять за довідниками); S – коефіцієнт, який відображає розчинність хімічного інгредієнту у воді (за допомогою довідника знаходять розчинність хімічного інгредієнту у воді в грамах на 100 г води при температурі не вище 25°C , цю величину ділять на 100 і отримують безрозмірний коефіцієнт S , який в більшості випадків знаходиться в інтервалі від 0 до 1); F – коефіцієнт леткості хімічного інгредієнта; C – кількість даного інгредієнта в загальній масі відходу, в т/т;

Після розрахунку K_i для інгредієнтів відходу, вибирають не більше 3, але не менше 2, які мають найменші K_i . Розраховують сумарний індекс токсичності:

$$K_{\text{сум}} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i$$

За нашими розрахунками при визначенні індексу сумарної токсичності за LD_{50} фосфогіпс слід віднести до III класу небезпеки ($K_{\text{сум}}=9,2$), але якщо враховувати ГДК знайдених компонентів, даний зразок слід віднести до надзвичайно небезпечних відходів. Це відбулося за рахунок того, що в розглянутому зразку фосфогіпсу були знайдені такі важкі метали, як Zn , Cu , Ni . Отже, слід враховувати концентрації цих хімічних елементів. У найбільших кількостях у дослідних зразках містяться сполуки Cr .

Висновки

1. Рентгенографічним аналізом встановлено, що зразок ФП містить гіпс, що закристалізовувався, мінерали групи сульфогаліту, ярозиту, флюориту і бариту. Зразок ФШ складається переважно із сульфату кальцію і вторинних фосфатів. Всі знайдені компоненти мають подразнюючу дію, у першу чергу, на органи дихання та очі.

2. Розраховано індекс сумарної токсичності зразків фосфогіпсу, за якими не рекомендовано використовувати дані зразки для дорожнього будівництва. Але це не виключає можливість використання інших видів фосфогіпсу для дорожнього будівництва.

Література

1. Гончарук Е. И., Сидоренко Г. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве.– М.: Медицина.– 1986.– 320 с.

2. Дворкин Л.И. Комплексное использование фосфогипса в производстве цемента Электронный ресурс. /Л.И. Дворкин, В.Л. Шестаков, А.А. Ищук // Режим доступа: www.nuwm.rv.ua/metods. 2008.

3. ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення»

4. Дубиковский Г. П. О корреляционной зависимости между содержанием микроэлементов в почвах БССР и частотой онкологических заболеваний // Химия в сельском хозяйстве.– 1982.– Т. XX.– № 3.– С. 23–24.

5. Илялетдинов А. Н. Микробиологические превращения металлов.– Алма-Ата: Наука, 1984.– 268 с.

6. Ковальский В. В., Петрунина Н. С. Геохимическая экология и эволюционная изменчивость растений // Проблемы геохимии.– М.: Наука.– 1965.– С. 565–570.

7. Кожушко В.П. Гидрофобизация изделий из гипсовых вяжущих – одно из направлений расширения сферы их применения в строительстве // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2005.– № 29.

8. Переработка фосфогипса для предприятий стройиндустрии. Касимов А.М., Леонова О.Е. // Восточноевропейский журнал передовых технологий, 2004.– №6(12).– С.207-209.

9. Трунова И.А. и др. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты // Екологічна безпека, 2010.– №2(10).– С.31-35.

10. Фосфогипс и его использование / В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А. А. Новиков и др.– М.: Химия, 1990.– 240 с.

ДО ПИТАННЯ НЕБЕЗПЕКИ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ ПРИ БУДІВНИЦТВІ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ

О.В. Крайнюк, к.т.н., доцент

*Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
м. Харків, Україна*

Буц Ю.В., к.геогр.н., доцент

Харківський національний економічний університет, м. Харків, Україна

Кобзін В.Г., к.т.н.

Харківський національний економічний університет, м. Харків, Україна

Наведено результати досліджень про застосування фосфогіпсу при будівництві автомобільних доріг, які полягають у встановленні безпечних, з погляду життєдіяльності, умов його використання. На основі результатів атомно-адсорбційної спектроскопії і рентгенофазового аналізу виявлено небезпечність складових фосфогіпсу. Розраховано індекс сумарної токсичності зразків фосфогіпсу, за якими не рекомендовано використовувати проаналізовані зразки для дорожнього будівництва.

Ключові слова: фосфогіпс, небезпека, важкі метали, токсичність

К ВОПРОСУ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Е.В. Крайнюк, к.т.н., доцент

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
г. Харьков, Украина*

Буц Ю.В., к.геогр.н., доцент

Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

Кобзин В.Г., к.т.н.

Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

Приведены результаты исследований о применении фосфогипса при строительстве автомобильных дорог, которые заключаются в установлении безопасных, с точки зрения жизнедеятельности, условий его использования. На основе результатов атомно-адсорбционной спектроскопии и рентгенофазового анализа обнаружена опасность составляющих фосфогипса. Рассчитан индекс суммарной токсичности образцов фосфогипса, по которым не рекомендовано использовать проанализированные образцы для дорожного строительства.

Ключевые слова: фосфогипс, опасность, тяжелые металлы, токсичность

TO QUESTION OF DANGER OF WASTES OF INDUSTRY IN BUILDING OF HIGHWAYS

O. Kraynyuk, candidate of engineering sciences, associate professor

Kharkov National Automobile and Highway University, Kharkov, Ukraine

Y. Buts, candidate of geographical sciences, associate professor

Kharkov national economic university, Kharkov, Ukraine

V. Kobzin, candidate of engineering sciences,

Kharkov national economic university, Kharkov, Ukraine

There are results of researches about application of phosphogypsum in building of highways are resulted, which consist in establishment of safe, from the point of view of the conditions for its use. Based on the results of atomic absorption spectroscopy and XRD the risk of phosphogypsum was founded. The index of the total toxicity of phosphogypsum samples were calculated, which are not recommended to use the analyzed samples for highway construction.

Keywords: phosphogypsum, danger, heavy metals, toxins