

В.А. Абрамов,

*доктор геолого-минералогических наук,
профессор ТОИ ДВО РАН;*

В.В. Чернышева,

*кандидат технических наук,
и.о. доцента общетехнической кафедры ДВГАЭУ*

АНАЛИЗ ТЕХНОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МЕТАЛЛАМИ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ В ПРИМОРЬЕ

Приведены результаты региональной оценки токсичности металлосодержащих отходов в техносфере Приморья. Выполнен анализ техногенных потоков металлов из промышленных узлов края по гео-сферам на базе вновь предложенной технологии оценки по показателю УКПМ (универсальный критерий приведенных масс); определены ведущие металлические поллютанты среды обитания Приморья. Предложена технология рециклинга твердых хромсодержащих отходов.

Специфичен уклад промышленной и социальной инфраструктуры Приморского края. Здесь развита горнорудная и горнодобывающая промышленность, осуществляется строительство и функционирование предприятий ВПК, где значительный объем занимает металлургическая, механическая и химико-термическая обработка металлов, характерна большая загруженность промышленных центров края автотранспортом. Все это в целом определяет особенности техносферного давления на биосферу и среду обитания человека, приводит к загрязнению почвы, атмосферы, поверхностных и грунтовых вод ионами тяжелых и цветных металлов. Несмотря на значительный спад в 1994 - 1999 гг. промышленного и горнорудного производства, ежегодно в водные системы края сбрасывается от 200 до 400 т металлов, образуется около 2,9 млн т твердых металлосодержащих отходов (3 – 4 класса опасности) на горнодобывающих предприятиях и накапливается 70 – 140 т высокотоксичных и **хромсодержащих отходов (ХСО)** в циклах металлообработки. Металлические поллютанты в техносфере края представлены хромом, медью, цинком, свинцом, железом, никелем, ртутью, кобальтом, кадмием, продуктами радиоактивного распада (ураном, торием, калием и трансурановыми элементами) [1-8].

О серьезных последствиях загрязнения металлами техносферы Приморья свидетельствуют результаты совместных исследований, проведенных в 1996 г. специалистами «Экоцентра» и «Примгеолкома». Содержание свинца, меди, цинка в волосах жителей г. Владивостока находится на уровне концентраций (по Реймерсу), при которых начинается

поражение нервной системы человека [2]. Районы добычи и переработки минеральных ресурсов по содержанию металлических поллютантов в почвах относятся к самым загрязненным областям России. Для морских акваторий (Амурский, Уссурийский заливы), куда впадают отравленные промышленными стоками пресноводные системы края, характерны необратимые техногенные изменения макроэкосистем [8].

Зависимость здоровья проживающего в регионе населения от экологических нагрузок, возможные катастрофические последствия поражения токсикантами, рекреационные возможности края отражены в работах В.А. Абрамова, П.В. Елпатьевского, Е.М. Иванова, В.И. Короткова, А.Б. Косолапова, Н.К. Христофоровой.

В данной статье дается количественная оценка техносферных нагрузок на территории Приморья по металлическим ингредиентам; предложена разработка эффективных технологий по сокращению токсичных хромсодержащих отходов; выработан метод получения из ХСО вторичного сырья, которое после рециклинга можно использовать в качестве композиционных и металлических материалов.

Оценка техносферных нагрузок в крае была выполнена на основе вновь предложенной технологии углубленной обработки результатов мониторинга. Такой подход позволил:

- 1) получить обобщенные сопоставимые данные по фактическим уровням загрязнения, выраженные через критерий приведенных масс (КПМ) и условное токсичное вещество (УТВ);
- 2) определить уровни загрязненности исследуемых территорий;
- 3) проранжировать их в ряд по степени загрязненности;
- 4) найти ведущие токсиканты для исследуемой урбанизированной области и природной среды (вода, атмосфера, почва) [1-7].

Технология обработки результатов мониторинга включает пять основных этапов.

I этап – приведение фактических уровней загрязнения различными ингредиентами через коэффициенты относительной опасности к особым сопоставимым показателям, выраженным через УТВ. Расчет может производиться на базе фактического содержания токсичного вещества в атмосфере, водной системе или почве. Для анализа могут быть использованы: среднегодовые концентрации поллютантов в атмосфере конкретного промышленного района; концентрации токсичных веществ в жидких промышленных стоках непосредственно в месте сброса в водную систему или после определенной степени разбавления. Относительная опасность (или агрессивность поведения) различна для одного и того же поллютанта в природных средах. Например, токсичность свинца в атмосфере значительно выше, чем в водных системах, и составляет соответственно 22 400 и 10 усл. ед. на тонну сброшенного вещества.

II этап – расчет универсального критерия приведенных масс (УКПМ). Этот интегральный показатель рассчитывается исходя из результатов оценки, выполненной на первом этапе. Он учитывает факти-

ческие объемы всех токсичных ингредиентов, входящих в состав техногенных сбросов и их относительную опасность. При этом универсальный критерий для каждой области, промышленного региона или центра определяется индивидуально. Показатель УКПМ даже в случае различного отличия техногенных выбросов по ингредиентному составу обладает уникальным свойством сопоставимости, т.к. выражен через УТВ.

III этап – сравнение результатов мониторинга для нескольких территорий. На основе полученных интегральных показателей в виде УКПМ промышленные территории ранжируются в ряд по степени загрязненности.

IV этап – выделение степеней или балльности наибольшего загрязнения промышленных узлов.

V этап – определение ведущих токсикантов для каждого из исследуемых районов или узлов через расчеты долей относительной опасности входящих ингредиентов.

Описанная выше технология мониторинга была применена нами для оценки загрязненности промышленных территорий края, в том числе районов горной добычи и обогащения металлического сырья на примере городов Владивосток, Уссурийск, Рудная Пристань, Дальнегорск, Спасск-Дальний, Находка (рис.1).

Согласно новому показателю УКПМ, промышленные центры Приморья по степени загрязненности атмосферы ранжируются в следующий ряд: Рудная Пристань, ($1637 \cdot 10^{-12}$ усл. т/м³), Дальнегорск ($1060 \cdot 10^{-12}$ усл. т/м³), Владивосток ($780 \cdot 10^{-12}$ усл. т/м³), Спасск-Дальний ($580 \cdot 10^{-12}$ усл. т/м³), Находка ($400 \cdot 10^{-12}$ усл. т/м³). В сравнении с континентальным фоном загрязненность воздушного бассейна металлическими ингредиентами выше: в Рудной Пристани - в 9,5 раза; в Дальнегорске - в 7,1 раза; Владивостоке – в 4,6 раза; Спасске–Дальнем - в 3,5 раза; Находке – в 2,3 раза. Основными источниками загрязнения атмосферы являются: автотранспорт, горнорудные комбинаты, промышленные предприятия.

Ведущим металлическим поллютантом в атмосфере над ландшафтами Приморья является свинец. Доля его относительной опасности среди ингредиентов в различных промышленных центрах и мегалополисах колеблется от 58 до 98 %. Эта величина составляет для гг. Дальнегорск и Находка 84 %, Владивосток – 71%, п. Рудная Пристань – 81 %. Остальные токсиканты (марганец, хром, цинк, медь) имеют меньший вклад (рис. 2).

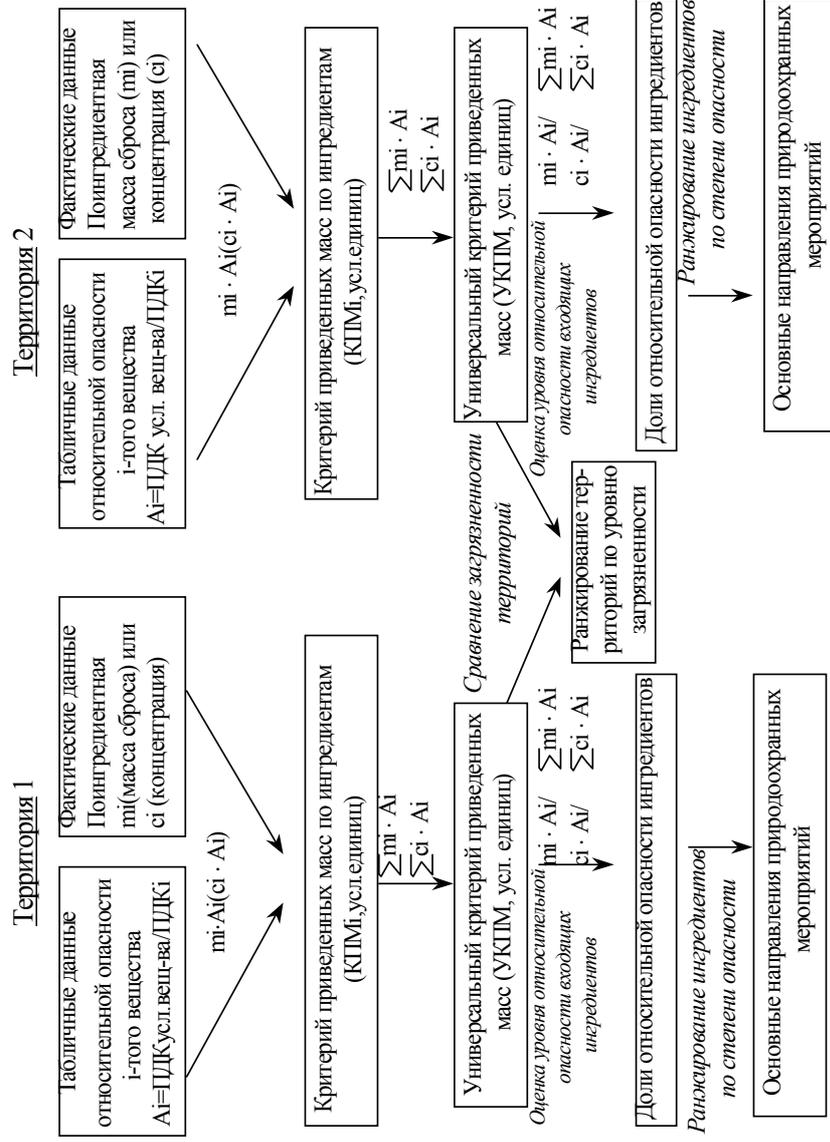


Рис. 1. Технология региональной оценки уровня загрязнения техносферы металлами на основе КПМ УТВ

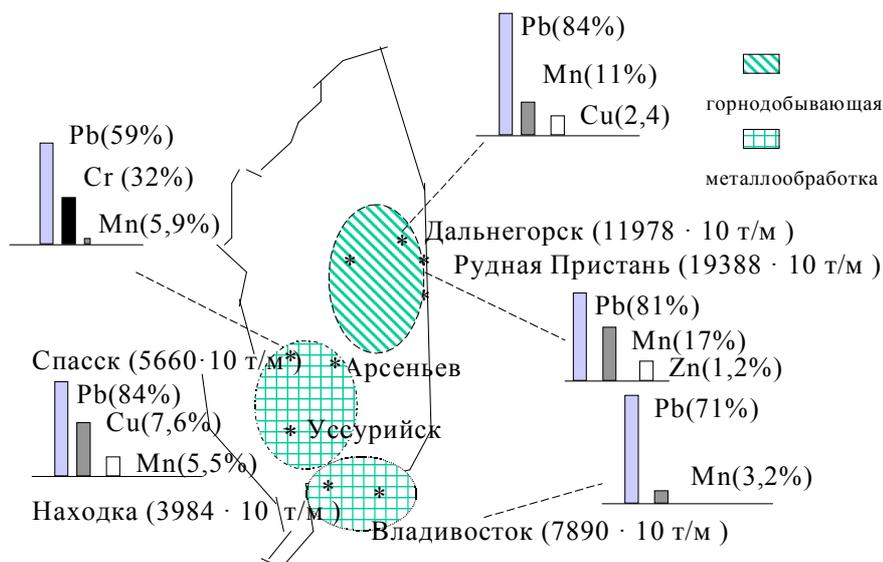


Рис. 2. Картограмма загрязнения атмосферы промышленных узлов ПК металлами (УКПМ, т/м^3 и доли УТВ, %) [1-5]

Проанализируем эти же данные с точки зрения экотоксикологии, где в основе методики оценки лежит схема "доза токсиканта – эффект" (степень деградации системы). Как правило, эта зависимость выглядит в виде S-образной кривой: на первой стадии при достаточно длительном накоплении токсиканта в организме или природной системе значительного эффекта (деградации) не наблюдается, но при достижении определенной концентрации (предельной величины) процесс разрушения приобретает взрывной характер, наступает так называемый "пороговый эффект", при котором при дальнейших незначительных увеличениях токсиканта в системе процесс разрушения становится неуправляемым. Величина условно токсичного металлического вещества, поступающего в атмосферу урбанизированных территорий Приморского края, где наблюдаются зоны с очаговыми нарушениями экосистем (например, г. Дальнегорск) соответствует $1036 \cdot 10^{-12} \text{ т/м}^3$ (начало "порогового эффекта"); с сильно нарушенными экосистемами (п. Рудная Пристань) – $1637 \cdot 10^{-12} \text{ т/м}^3$ (в УТВ), что соответствует загрязнению, превышающему фоновые величины в 7,1 – 9,5 раз. Это как раз соответствует принятому в экотоксикологии пределу, соответствующему "пороговому эффекту", при котором количество накопленного в экосистеме токсичного вещества приводит к эффекту – быстро наступающей деградации природной системы (рис. 3). В атмосферу Владивостока поступает $789 \cdot 10^{-12} \text{ т/м}^3$ условно токсичного металлического вещества (4,6 фоновых величин), с этой точки зрения город находится на подступах к "пороговому эффекту". Некоторые наиболее загрязненные участки города его уже перешагнули. "Грязные экозоны" влияют не только на состояние природной среды, но и на здоровье населения.

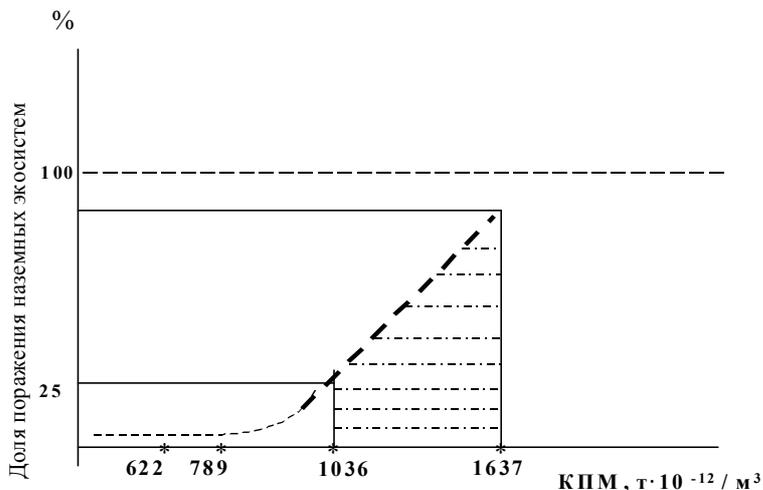


Рис. 3. Расчетные величины УКПМ УТВ (свинец, цинк, медь, марганец) в атмосфере Приморья (сильно нарушенные наземные экосистемы): 622 – г. Уссурийск; 789 – г. Владивосток; 1036 – г. Дальнегорск; 1637 – п. Рудная пристань

Среди основных видов заболеваний жителей г. Владивостока [6] на первом месте стоят болезни нервной системы, далее идут заболевания органов пищеварения, систем кровообращения, органов дыхания. Это хорошо соотносится с полученными нами результатами: свинец является токсикантом нейротропного действия. Для ранних стадий поражения организма человека свинцом характерны бледность кожных покровов, слабость, пониженный гемоглобин, головные боли, депрессии.

Что касается пресноводных экосистем края, то максимальную техногенную нагрузку от металлических загрязнителей (по показателю УКПМ) испытывают реки Раздольная, Рудная, Артемовка, Партизанская, Туманная, Уссури и ее притоки, озеро Ханка. По доле относительной опасности, вносимой в общий показатель УКМП, ведущими загрязнителями прибрежных акваторий и водных систем Приморья являются ингредиенты: $Cu > Cr > Zn > Fe$. Количество условно токсичного вещества, сброшенного с металлическими токсикантами в пресноводные экосистемы Приморья за 5 лет, составляет: для меди – 3900 усл.ед.(т); хрома – 1850 т, цинка – 1700 т, железа – 1200 т.

Динамика поступления металлических загрязнителей в водные системы края свидетельствует, что основная токсичная масса в сбросах приходится на медь, хром, цинк и железо (рис. 4).

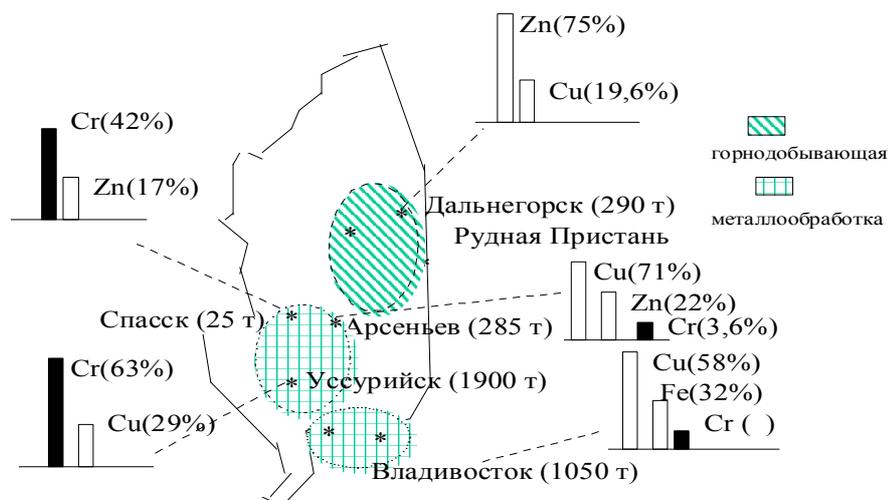


Рис. 4. Картограмма загрязнения территории Приморского края за счет выноса металлов водными системами (УКПМ и доли токсичного действия ингредиентов, %) [1-5]

Максимальный уровень экологической нагрузки, например, г. Владивосток испытывает от загрязнений свинцом (атмосфера), медью, цинком, хромом, никелем (водные системы).

На территории края в состоянии длительного хранения находятся твердые металлосодержащие отходы горнодобывающих и промышленных предприятий, в которых накоплено 78,5 тыс. т УТВ. Основная доля токсичности в этих отходах приходится на: хром (64 – 75%); медь (8 – 20%); цинк (3 – 14%). Частые тайфуны и наводнения приводят к залповым сбросам токсичных металлов из мест их хранения в прилегающие ландшафты, внутриконтинентальные водные системы и морские прибрежные акватории, повышая нагрузку по этим ингредиентам до 100 ПДК (1995 г.).

В техногенных загрязнениях Приморья прослеживается «синдром хрома». Он проявляется в высоких долях относительной опасности Cr как в загрязнениях пресноводных систем, так и в накопленных на территории края металлосодержащих отходах (рис. 4). Опасность загрязнения металлами экосферы и техносферы Приморья усугубляется тем, что гидроксидные соединения основных загрязнителей, в том числе хрома, имеют повышенную растворимость в кислых средах. Для края же характерны (87 %) кислые почвы; наблюдается и общее климатическое повышение кислотности природных осадков.

К наиболее опасным металлосодержащим не утилизируемым отходам в крае относятся шламы гальванического производства (1 - 3 классы опасности). На долю хрома в отходах приходится 63 % токсичности. Твердые гидроксидные ХСО являются наиболее концентрированными по количеству содержащихся в них металлов (50 % в пересчете на чистый металл). Они обладают сложным полиметаллическим составом, что значительно затрудняет их вторичную переработку обычным химическим разделением. ХСО хранятся на промышленных площадках в центре

густонаселенных городов, отсюда происходит активный вынос металлических поллютантов в прилегающие ландшафты, пресноводные и морские экосистемы. Токсичность металлов определяется концентрацией, вызывающей острые отравления за короткий промежуток времени или летальный исход. К хроническому токсикозу приводит аккумуляция металла в организме в течение определенного времени. Все соединения хрома считаются ядовитыми. При концентрации шестивалентного хрома более 0,001 мг/л он аккумулируется в организме рыб, при концентрации более 0,01 мг/л токсически действует на микрофлору.

Анализ состава гидрооксидных ХСО гальванического происхождения предприятий Приморского края показал, что по процентному содержанию металлических компонентов, дисперсности, гомогенности состава, химической форме они могут быть расценены как потенциальное (вторичное) сырье для производства металлических материалов, близких по составу спеченным порошковым хромистым сталям. Для этого вида отходов были исследованы термодинамические особенности поведения при восстановлении в условиях пониженных парциальных давлений кислородосодержащих газов. В результате было установлено, что происходящие в отходах фазовые превращения аналогичны описанным диаграммой состояния трехкомпонентной системы [Fe-Cr-O] (изотермический срез при температуре 1250⁰ С). Линии фазовых превращений в шламах смещены в сторону меньших значений парциальных давлений кислорода. На основе результатов исследования для ХСО была построена диаграмма изменения фазового состава при восстановлении с пониженными парциальными давлениями кислородосодержащих газов в координатах «количество фаз - lgP_{O₂}». Получены зависимости изменения парциального давления от температуры для окислов, составляющих основу ХСО (на фоне зависимостей для стандартных окислов). Установлены специальные режимы получения из гидрооксидных ХСО композиционных порошков состава: 87 % - легированное железо, 13% - окислы хрома. Восстановление отходов происходит в водородных средах или в присутствии углерода (в продуктах собственных реакций - СО). Были определены специальные режимы получения из ХСО металлических материалов состава: Cr - 14 %, Cu - 0,15 %, W - 0,65 %, Ni - 0,05 %, Mo - 0,20 %, Mn - 0,4 %, C - 0,08 %, Fe - остальное.

На этой базе данных разработаны технологические схемы: рециркуляции (рециклинга) гидрооксидных ХСО; получения композиционных порошковых сплавов; получения металлических сплавов, близких к промышленно выпускаемым спеченным хромистым сталям (рис. 5).

Предварительная подготовка хромсодержащих шламов к рециркуляции может быть использована как способ захоронения. Высокотемпературный отжиг позволяет перевести хромсодержащие шламы в железохромистые шпинели - одну из форм, в которой хром находится в устойчивых природных месторождениях.

Эколого-экономическая оценка предлагаемых решений и технологий показывает, что внедрение методики по рециклингу твердых токсичных гидрооксидных ХСО предприятий Приморского края позволяет снизить коэффициент экологичности производств, связанных с образовани-

ем этого вида отходов, с $250 \cdot 10^3$ до $0,121 \cdot 10^3$. Кроме того, дает возможность дополнительно воспроизвести металлопродукции на 2,3 млн руб. (в ценах июля 1998 г.).

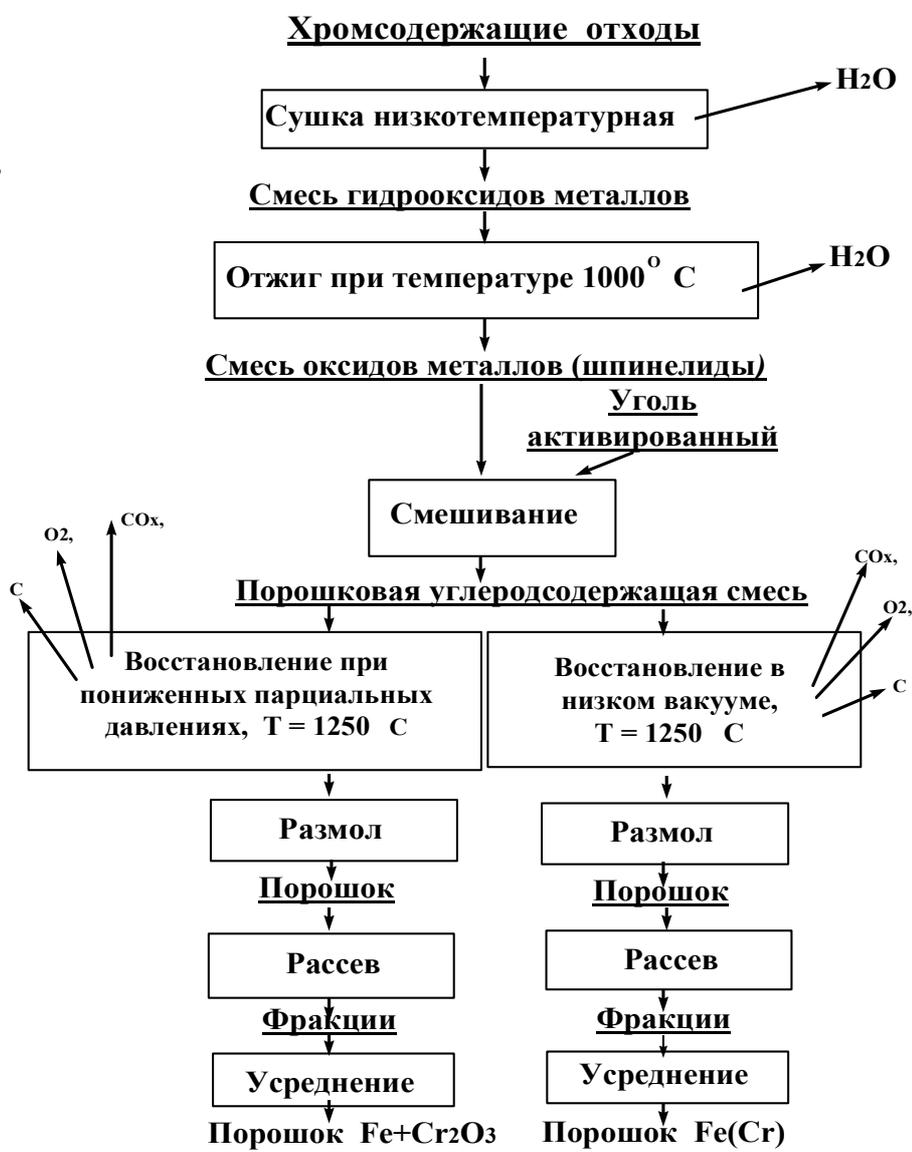


Рис. 5. Технологическая схема рециклинга ХСО

В России только на металлообрабатывающих предприятиях сейчас складировано хромсодержащих отходов около 80 тыс. т. Концентрация различных металлических соединений в них достигает 100 %. Уровень утилизации ХСО в Российской Федерации не превышает 5 % в год. Предложенная нами технология рециклинга этого вида промышленных отходов могла быть полезна для снижения техногенных нагрузок на природную среду не только в Приморье, но и в РФ и АТР.

Установленная на основе расчетов особенность загрязнения («экомина») техносферы Приморья, которая обозначена как «синдром хрома» [3,4,5,8], подтверждена исследованиями по состоянию природной среды в крае. Хром активно аккумулируется в морских организмах шельфовых акваторий Японского моря [8]. Содержание хрома в тихоокеанской мидии в заливе Петра Великого составляет 100 ПДК; в районе Мингородка содержание хрома в почвах достигает 2 ПДК [2,5,7]. Хром - очень опасный поллютант, особенно в присутствии трансурановых элементов. Спектр его токсичного действия на организм человека очень широк, включает все стадии нарушения баланса микроэлементов. При острых отравлениях неизбежен летальный исход. Следует проводить комплексы мероприятий [3,5,7] по охране окружающей среды от тяжелых металлов и «синдрома хрома».

Литература.

1. Абрамов В.А. Активизация геосфер и стресс биосферы // Новое в экологии и БЖД. С.-Петербург: МАНЭБ, 1998. С. 7-8.
2. Абрамов В.А., Молев В.П., Абрамова В.А., Старов О.Г. Канцерогенные источники радиоактивного и геохимического загрязнения окружающей среды г. Владивостока // Экология, БЖД и охрана труда. Владивосток: ТАНЭБ, 1998. С. 114-117.
3. Абрамов В.А., Чернышева В.В. Техносфера в экосфере // Труды конференции «Приморские зори». Владивосток: ТАНЭБ, 1998. С. 119-124.
4. Абрамов В.А., Чернышева В.В., Абрамова В.А., Чернышев В.Г. Металлические поллютанты Пацифики и техносферы АТР // Проблемы региональной экономической безопасности. Владивосток: ДВГАЭУ, 1999. С. 136-138.
5. Абрамов В.А., Чернышев В.Г., Чернышева В.В. Опасность загрязнения хромом на Дальнем Востоке // Проблемы региональной экономической безопасности. Владивосток: ДВГАЭУ, 1999. С. 140-141.
6. Здоровье населения Приморского края / Под ред. Е.М. Иванова. Владивосток: СО РАМН, 1997. 256 с.
7. Чернышева В.В. Региональная оценка токсичности хромсодержащих отходов в техносфере / Автореф. дисс. канд. техн. наук. Владивосток: ДВГТУ, 1998. 25 с.
8. V.A. Abramov, V.A. Abramova, B.V. Echov, V.P. Molev., I.U. Chekrychov, V.G. Chernishov, V.V. Chernishova. Metal pollution of Pacific and technosphere APR // Pices, Abstracts. Canada - Russia, 1999. P. 108.