

З.И. Багова¹, К.Т. Жантасов², Г.З. Туребекова³, Н.Г. Нестеренко⁴

¹PhD докторант, ЮКУ им. М Ауэзова, Шымкент, Казахстан

²д.т.н., профессор, ЮКУ им. М Ауэзова, Шымкент, Казахстан

³к.т.н., профессор, ЮКУ им. М Ауэзова, Шымкент, Казахстан

⁴к.т.н., доцент, ЮКУ им. М Ауэзова, Шымкент, Казахстан

АНАЛИЗ И ВЛИЯНИЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЧЕЛОВЕКА И ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Аннотация

В результате деятельности свинцового завода накопилось около 2 млн. тонн отходов в виде свинецсодержащих шлаков. Шлаки свинцового производства содержат большое количество токсичных соединений тяжелых металлов, таких как свинец, цинк, осмий, кадмий, которые являются опасными источниками экологического загрязнения. Из-за открытого хранения шлаков наблюдается превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) свинца: вблизи завода концентрация свинца составляет более 3000 мг/кг в почве, при ПДК 3,2 мг/кг. Соединения свинца и цинка представляет опасность для человека в связи с его значительной токсичностью и способностью накапливаться в организме. Свинцовое отравление занимает первое место среди профессиональных интоксикаций. Сточные воды, содержащие соединения цинка не пригодны для орошения полей, отрицательное влияние соединений цинка на микроорганизмы и микрофауну почвы снижает ее плодородие.

Ключевые слова: отходы, свинцовые отходы, токсичные соединения, соединения свинца и цинка, экологическое загрязнение, переработка токсичных отходов, утилизация отходов

Введение

На территории Южно-Казахстанской области (ныне Туркестанской области), в городе Шымкент в период 30-х годов прошлого столетия действовал свинцовый завод по выпуску свинца и в результате деятельности предприятия накопилось около 2 млн тонн отходов в виде шлаков свинцового производства [1-3]. Даже после закрытия завода оставшиеся отходы в виде шлаков являются источником экологического загрязнения почвы, грунтовых вод и воздуха. Экологическая экспертиза выявила огромное превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) свинца в почве возле бывшего свинцового завода: в настоящее время вблизи завода концентрация свинца составляет более 3000 мг/кг в почве при ПДК 3,2 мг/кг вследствие открытого хранения шлаков. По данным исследований, выполненных по анализу содержания соединений свинца в растениях, произрастающих вблизи хранения шлаков было зарегистрировано превышение нормы от 1,83 до 8,13 раза [4-8]. Экологический ущерб долгосрочного хранения шлака серьезно опасен при нахождении шлака в кислой среде (земли $pH < 4$). Загрязнение почвенного покрова города Шымкента соединениями свинца и других металлов, содержащихся в отработанных шлаках приводит к поступлению вредных химических соединений в организм человека. Соединения свинца отрицательно влияет на нервную систему человека, что приводит к снижению интеллекта, вызывает изменение физической активности, координации слуха, отрицательно воздействует на сердечно-сосудистую систему, приводя к заболеванию сердца [9]. Среди профессиональных интоксикаций свинцовая занимает первое место, причем имеет место тенденция к её увеличению. Среди работников, пострадавших от воздействия свинца, около 40 % составляют женщины. Свинец представляет особую опасность для женщин тем, что этот элемент обладает способностью проникать через плаценту и накапливаться в грудном молоке. Как правило, наиболее высокая концентрация свинца в атмосферном воздухе наблюдается в зимний период, что связано с дополнительными выбросами в атмосферу продуктов сжигания топлива. Неблагоприятные

метеорологические условия в этот период года также способствуют накоплению свинца в нижних слоях атмосферы. Свинец проникает в организм через желудочно-кишечный тракт и дыхательную систему и разносится затем кровью по всему организму. Причем вдыхание свинцовой пыли значительно опаснее присутствия свинца в пище. Соединения свинца также накапливаются в костях, частично замещая кальций в фосфате. Попадая в мягкие ткани – мышцы, печень, почки, головной мозг, лимфатические узлы, свинец вызывает заболевание – пломбизм. Как и многие другие тяжелые металлы, свинец (в виде ионов) блокирует деятельность некоторых ферментов. Авторами [10-11] установлено, что активность ферментов снижается в 100 раз при увеличении концентрации свинца в крови в 10 раз – с 10 до 100 микрограммов на 100 мл крови. При этом развивается анемия, поражаются кроветворная система, почки и мозг, снижается интеллект. Это оказывает негативное влияние на состояние здоровья населения и в первую очередь детей, которые наиболее восприимчивы к свинцовым отравлениям. Свинец легко может попасть в организм с питьевой водой, если она соприкасалась с металлом: в присутствии углекислого газа в раствор медленно переходит растворимый гидрокарбонат. Достаточно, чтобы в литре воды был всего один миллиграмм свинца – и питье такой воды становится очень опасным. Из атмосферы в почву свинец попадает чаще всего в форме оксидов, где постепенно растворяется, переходя в гидроксиды, карбонаты или форму катионов [12]. Главным источником, из которого свинец попадает в организм человека, служит пища, наряду с этим важную роль играет вдыхаемый воздух, а у детей также заглатываемая ими свинецсодержащая пыль. Вдыхаемая пыль примерно на 30-50 % задерживается в легких, значительная доля её всасывается током крови. Всасывание в желудочно-кишечном тракте составляет в целом 5-10 %, у детей – 50 %. Дефицит кальция и витамина Д усиливает всасывание свинца в желудочно-кишечном тракте. В среднем за сутки организм человека поглощает 26-42 мкг свинца. Это соотношение может варьировать. Около 90 % общего количества свинца в человеческом теле находится в костях, у детей 60-70% [13]. Кроме свинца шлаки свинцового производства содержат соединения цинка, которые также неблагоприятно влияют на окружающую среду: сточные воды, содержащие цинк, не пригодны для орошения полей, а отрицательное влияние цинка на микроорганизмы и микрофауну почвы значительно снижает ее плодородие. В основе многих проявлений цинковой интоксикации лежат конкурентные отношения цинка с рядом других металлов. Так у жителей близлежащих районов было выявлено значительное снижение общего уровня кальция в сыворотке крови [14]. Избыточное поступление цинка в организм сопровождалось падением содержания кальция не только в крови, но и в костях, одновременно нарушалось усвоение фосфора; в результате развивался остеопороз. Токсичность оксида цинка объясняют его каталитической активностью. Цинк может представлять мутагенную и онкогенную опасность. Таким образом, из-за большого вреда здоровью населения близлежащих районов г. Шымкент проблема утилизации шлаков свинцового производства является очень острой и актуальной [15-16].

Экспериментальная часть

Методы исследования

Для определения химического состава шлаков свинцового производства были проанализированы результаты растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа шлака свинцового производства, выполненные на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-6490 LV (Производитель: фирма «JEOL», Япония. Приведены результаты термического анализа проб на дериватографе системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C. Исследования проводились в Институте Металлургии и Обогащения НАН РК, г. Алматы и в Институте геологических наук имени К.И. Сатпаева.

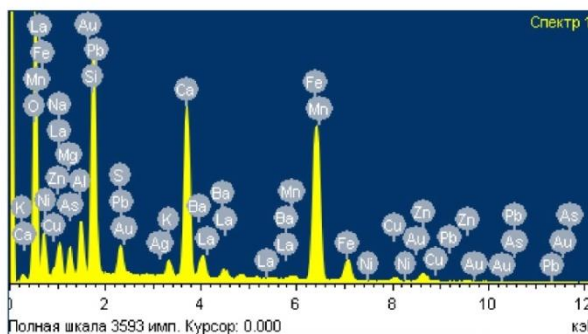
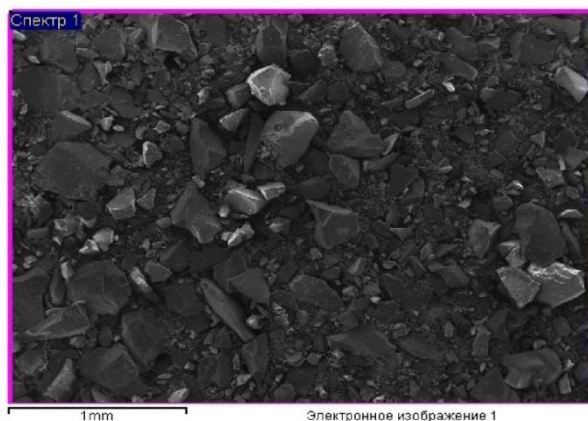
Изучение вещественного состава проведены на сыпучем материале шлака, внешне черного цвета, крупностью от 2 до 6 мм. Из пробы выделена тяжелая фракция, по которой

изготовлены полированные искусственные аншлифы (брикеты). Аншлифы изучались под микроскопом марки LEICA DM 2500P. Наряду с этим проба изучалась под микроскопом в иммерсионных жидкостях, и в результате выбраны пробы для проведения дальнейших исследований.

Растровая электронная микроскопия шлака выполнена на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL-6490 LV (Производитель: фирма «JEOL», Япония) для измерения масштабного коэффициента видеоизображения при помощи получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, а также для элементного анализа и элементного картирования при малых увеличениях.

578 – свинцовый шлак

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	33.15	56.22
Na	2.44	2.88
Mg	1.86	2.08
Al	2.68	2.70
Si	10.90	10.53
S	1.54	1.30
K	0.86	0.60
Ca	11.04	7.47
Mn	0.49	0.24
Fe	27.40	13.31
Ni	0.06	0.03
Cu	1.25	0.53
Zn	3.93	1.63
As	0.17	0.06
Ag	0.00	0.00
Ba	1.93	0.38
La	0.00	0.00
Au	0.00	0.00
Pb	0.30	0.04
Итого	100.00	



INCA

Рисунок 1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ свинцового шлака

Проведены термический анализ образцов шлака по данным DTA и TGA измерений. Термический анализ порошковой пробы образца шлака выполняли на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «MOM», (Венгрия, Будапешт). Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C, режим нагрева - динамический ($dT/dt = 10$), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска пробы – 500 мг с ценной деления шкалы изменения веса образца - 500 μV . При исследованиях выявились следующие параметры: чувствительность весов 100 мг, чувствительность прочих измерительных систем прибора: DTA = 250 μV , DTG = 500 μV , TG = 500 μV T = 500 μV .

Используемый метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны в процессе его нагревания. Термохимическое состояние пробы описываются кривыми: T (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической), последняя кривая является производной от TG-функции.

Оптимальные термохимические параметры, полученные при высокотемпературной обработке испытываемой системы, позволили выявить характер деструкций термически активных компонентов.

Идентификация состава порошковой пробы проводили по морфологиям термических кривых и полученных численных значений интенсивностей эндо – и экзотермических эффектов, с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG – линий.

Результаты анализа сравнивали с данными приведенных в атласах термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения мономинеральных проб, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования.

Образец шлака в режиме динамического нагревания на (DTA-, DTG- и TG-) кривых в разных интервалах температур оставил серию эффектов, вызванных эндо- и экзотермическими реакциями, как показано на рисунке 2 и их количественные значения в таблице 1.

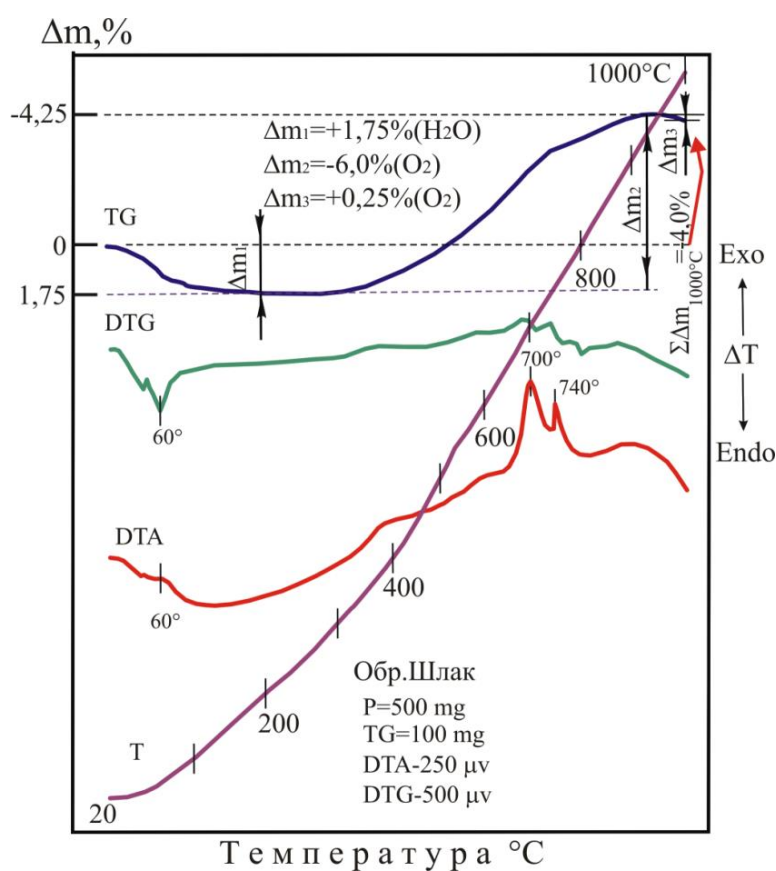


Рисунок 2. Дериватограмма образца шлака

Таблица 1 - Последовательность количественных значений потери веса летучих компонентов

Последовательность потери веса	Потери веса, в %	Летучие компоненты	Интервал температуры разложения, °C
Δm_1	1,75	H ₂ O	20-200
Δm_2	-6,0	-O ₂	280-930
Δm_3	0,25	O ₂	930-1000
$\Delta m_{1000^\circ C}$	4,0	H ₂ O, -O ₂ , O ₂	20-1000

Примечание: к рисунку 2 и к таблице 1: знак минус (-) у значения Δm_2 означает привнесение в систему атмосферного кислорода. Этот знак противоположный знаку, применяемого к параметру потери веса.

В пределах невысоких температур (20-200°C) в исследуемой системе отмечен эндотермический эффект с потерей веса Δm_1 , равной 1,75% от массы образца, показанных на рисунке 2, таблице 5. Многие порошковые пробы содержат в себе атмосферную воду, которая в указанном промежутке температур выносится в атмосферу. В данном же случае главную часть испарившейся молекулярной воды можно отнести к дегидратации частиц порошкового шлака адсорбировавших - H₂O. После процесса обезвоживания образца энтальпия системы в промежутке 200-280°C, практически не меняется, что вызвано отсутствием потери веса в этом интервале температур. Следует отметить, что в интервале 280-930°C термогравиметрическая кривая (TG) неуклонно смещается вверх - в сторону увеличения массы образца, что вызвано привнесением в систему атмосферного кислорода. Увеличение массы сопровождается подъемом линии ДТА-кривой, которая в пределах 640-800°C оформила четко выраженные экзотермические пики при 700 и 740°C. Процессы, вызвавшие привнесение тепла в систему, связаны окислением железистых компонентов пробы. В отмеченных пределах температур обычно формируются оксиды железа, обогащенные кислородом. Указанные высокотемпературные пики вызваны переходом окисла железа из нижнего уровня кислотности в высший уровень. При более высокой температуре (930°C), увеличение массы образца достигает своего предела ($\Delta m_2 = -6\%$). И дальнейшее нагревание образца (до 1000°C) приводит к снижению его массы на 0,25%.

Выводы

Результаты рентгенодифрактометрического анализа и ДТА показали, что в шлаке свинцового производства содержится достаточно высокое количество соединений цветных металлов, что позволяет сделать процесс утилизации токсичных отходов свинцового производства технически и экономически целесообразным.

Дальнейшая переработка и утилизация токсичных шлаков свинцового производства приведет к улучшению экологического состояния окружающей среды и уменьшению отрицательного влияния на здоровье людей. При этом вносится весомый вклад в развитие системы рационального использования природных ресурсов.

Список литературы

1. Юсфин С. Ю., Леонтьев Л. И., Черноусов П. И. Промышленность и окружающая среда. М.: ИКЦ «Академкнига», 2009, с. 469
2. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. Metallurgia, 1982, с. 352
3. Технологический регламент «Строительство металлургического завода по выпуску продукции: окиси цинка, окиси свинца и медного концентрата по адресу Ордабасинский район, Бадамский с/о, 029 квартал, уч.1563, Туркестанской области, кадастр 19-293-023-1563», лицензия №17010101 от 05.06.2017 г.
4. Гигиенические нормативы к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах, утв. приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 28 февраля 2015 года № 168
5. Санитарные правила "Санитарно-эпидемиологические требования по установлению санитарно-защитной зоны производственных объектов", утв. приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 20 марта 2015 года № 237
6. ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.
7. ГОСТ 17.2.301-86 Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.
8. ГОСТ 17.2.1.01-76 Охрана природы. Атмосфера. Классификация выбросов по составу.

9. Жантасов К.Т. Схема очистки пылегазового потока процесса конгломерации. Наука и образование. Серия химическая технология и инженерная экология, 1996 г., с. 92-94
10. Н.А. Мирошников, Э.У. Жумартбаев, А.М. Кунаев, К.Т. Жантасов, О.Т. Тюмебаев Конгломерация мелочи фосфатно-кремнистого сырья во вращающейся печи. Комитет исследования химического сырья, 1993 г. №1, с.48-52
11. Bagova Z., Zhantassov K., Bektureeva G., Naukenova A., Javier Rodrigo Parri. Environmental impact and human life at the construction and operation of new industrial objects. International journal «Industrial technology and engineering», №1 (30) 2019, pp. 40-48
12. Bagova Z., Zhantassov K., Bektureeva G. Industrial wastes of Kazakhstan and problems of their recycling and disposal. International Conference of Industrial Technologies and Engineering (ICITE 2018), pp. 57-63
13. Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate RJ. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. J Environ Manag, 2013, pp. 1106–1116
14. Youcai Z., Chenglong Z. (2017) Amphoteric Metal Hazardous Wastes and Hydrometallurgical Processes of Zinc and Lead. In: Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes. Handbook of Environmental Engineering, vol 18. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55158-6_1
15. Kerry T., Peters A., Georgakopoulos E., Hosseini A., Offerman E., Yang Y. (2020) Zinc Reduction/Vaporisation Behaviour from Metallurgical Wastes. In: Siegmund A., Alam S., Grogan J., Kerney U., Shibata E. (eds) PbZn 2020: 9th International Symposium on Lead and Zinc Processing. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-37070-1_70
16. Hesami, R., Salimi, A. & Ghaderian, S.M. Lead, zinc, and cadmium uptake, accumulation, and phytoremediation by plants growing around Tang-e Douzan lead–zinc mine, Iran. Environ Sci Pollut Res 25, 8701–8714 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1156-y>

Түйін

Қорғасын зауытының қызметі нәтижесінде құрамында қорғасын бар қождар түрінде 2 млн. тоннаға жуық қалдықтар жинақталды. Қорғасын өндірісінің шлактарында экологиялық ластанудың қауіпті көзі болып табылатын қорғасын, мырыш, осмий, кадмий сияқты ауыр металдардың улы қосылыстары көп. Қождарды ашық сақтауға байланысты қорғасынның шекті рұқсат етілген концентрациясының (ШЖК) артқаны байқалады: зауыт жанында қорғасын концентрациясы топырақта 3000 мг/кг артық, ШЖК 3,2 мг/кг. Қорғасын мен мырыш қосылыстары оның уыттылығы мен организмде жинақталу қабілетіне байланысты адамдар үшін қауіпті. Қорғасынмен улану кәсіби интоксикациялар арасында бірінші орын алады. Құрамында мырыш қосылыстары бар ағынды сулар алқаптарды суаруға жарамсыз, мырыш қосылыстарының микроорганизмдер мен топырақ микрофаунасына теріс әсері оның құнарлылығын төмендетеді.

Abstract

As a result of the activities of the lead plant, about 2 million tons of waste in the form of lead-containing slags were accumulated. Lead production slags contain a large number of toxic heavy metal compounds, such as lead, zinc, osmium, and cadmium, which are dangerous sources of environmental pollution. Due to the open storage of slags, there is an excess of the maximum permissible concentrations (MPC) of lead: near the plant, the concentration of lead is more than 3000 mg/kg in the soil, with a MPC of 3.2 mg/kg. Lead and zinc compounds are dangerous to humans due to their significant toxicity and ability to accumulate in the body. Lead poisoning ranks first among professional intoxications. Waste water containing zinc compounds is not suitable for irrigation of fields, the negative effect of zinc compounds on microorganisms and microfauna of the soil reduces its fertility.