

лов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 270 с. 4. Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57. 5. Бережний А.С. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів: Навчальний посібник / [А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболь.] – Київ: НМК ВО, 1992. – 172 с. 6. Лісачук Г.В. Будівельні матеріали на основі кварц-польовошпатової сировини / [Г.В. Лісачук, О.Ю. Федоренко, Л.О. Білостоцька та ін.] // Керамика: наука и жизнь. – 2009. – № 9. – С. 45 – 49.

Надійшла до редколегії 26.10.09

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, **А.Н. АЛЕКСАНДРОВ**, УкрНИИЭП
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ «ХПИ»

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Шлами виробництва перманганату калію у кількості 100 тис. т більше 25 років зберігаються в безпосередній близькості від оз. Сасик–Сіваш (АР Крим). Досліджується проблема утилізації цих відходів як добрив та ґрунтових меліорантів. Вивчено технологічне походження шламів, їх сучасний склад та властивості. Визначено, що шлами не включають органічні речовини, слаботорозчинні у воді, містять широкий перелік важких металів (ВМ), з яких лімітуючими є Mn, Ni, Sr. Шлами мають клас небезпеки IV. На підставі сучасних вітчизняних та європейських вимог пропонуються природоохоронні критерії для визначення можливості безпосереднього внесення шламів у ґрунт під сільськогосподарські культури: вміст ВМ та ризик передозування. Визначено, що шлами не можуть прямо вноситися у ґрунт без додаткової переробки. Рекомендований у попередніх дослідженнях спосіб внесення має високий (17–18%) ризик передозування.

100 thousand tons of sludge from potassium permanganate production in Saki chemical plant (Crimea AR) more than 25 years is disposed on temporary site in immediate proximity to Sasyk–Sivash lake. The problem of the sludge utilizing as fertilizers and for chemical reclamation of soils is considered. Industrial origin, contemporary components and properties of the sludge is studied. It is founded the sludge is inorganic substance poorly soluble in water, it includes many of heavy metals (HM), from which Mn, Ni, Sr is limiting ones, and it is characterized as IV class of danger. Environmental criteria to find the possibility for direct inclusion the sludge into agricultural soils such as HM content and risk of overdosing is proposed based on modern EC and Ukrainian claims. It is established the sludge without previous additional treatment do not be directly included into a soil. It is assessed high (17–18%) risk of overdosing for the direct inclusion method proposed in previous researches.

1. Общая задача исследования и ее актуальность.

Технический марганцовокислый калий (KMnO_4) – перманганат калия (ПМК) – производился на Сакском химическом заводе (г. Саки, Крым) с 1973 г. Выпуск продукции сопровождался образованием отходов – шламов ПМК до 10.5 тыс. т в год.

Одновременно предприятие выпускало бромистый метил (метила бромид) CH_3Br , сульфат меди (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сульфат натрия (Na_2SO_4), перекись водорода (H_2O_2). Заводские шламонакопители емкостью 20 тыс. т на городской территории вблизи промплощадки были заполнены до 1976 г. Затем на основании временного разрешения и без оформления землепользования шламы вывозились для хранения в отработанные глиняные карьеры на мысе Красном оз. Сасык-Сиваш (Сакский район, Лесновский с/с).

Шламохранилище расположено в непосредственной близости от глухой плотины между северным (пресным) и южным (соленым) отсеками этого озера. Размещение прекращено в 1985 г. Накоплено около 100 тыс. т шламов (в ячейках шламонакопителей на заводской территории 362 т, в шламонакопителях – 20 тыс. т, в карьерах – 79616 т).

В настоящее время СГХЗ находится в заключительной стадии ликвидации, наличие в его собственности шламов ПМК препятствует окончанию этой процедуры. Длительное существование открытого шламохранилища на специально не приспособленной территории вблизи озера, сельскохозяйственных земель и населенных пунктов является фактором экологической опасности. Опасность многократно возрастает в связи с размывом прилегающих берегов озера, периодическим подъемом уровня воды в северном отсеке, риском затопления шламохранилища. Удаления шламов ПМК является важной и актуальной задачей.

2. Анализ последних исследований и публикаций, в которых начато решение проблемы.

С 1984 до 01.03.1990г. сырые шламы использовались как вторичное сырье при производстве безобжигового кирпича и цемента на Бахчисарайском цементном заводе. Предложен простой способ получения жидкого стекла с использованием отходов ПМК [1]. Достигнуты положительные результаты в направлении агрохимического использования шламов ПМК как удобрений и почвенных мелиорантов [2, 3]. Разработаны [3] «Временные рекомендации по прямому использованию промышленных отходов (шламов) Сакского химзавода под сельскохозяйственные культуры», в которых указывается: «Мар-

ганцевый шлам может быть применен в качестве марганцево-калийного удобрения и мелиоранта на дерново-подзолистых почвах (кислых) без предварительной подготовки (смешивания, нейтрализации и т.п.). На данном типе почв марганцевый шлам является дополнительным источником калия, марганца и многих микроэлементов, мелиорантом, способным смещать реакцию (рН) в сторону подщелачивания. Марганцевый шлам применяется в сухом виде, путем равномерного распределения по поверхности почвы с последующей его заделкой с помощью сельскохозяйственных орудий перед севом, посадкой культур.

Шламы используются в качестве микро–макроудобрений на дерново-подзолистых (кислых) почвах под сельскохозяйственные культуры. Калий-шлам в рекомендованных дозах (60 – 120 кг/га K_2O д.в.) вносится под основную обработку почвы (зяблевую) с осени или ранней весной при подготовке почвы к севу, посадке сельхозкультур. Вносимый шлам в рекомендованных дозах не превышает нормативы (ПДК) содержания тяжелых металлов (химических веществ) в почве. Калий-шлам может быть внесен весной в виде корневой подкормки дозой 30 – 60 кг/га K_2O д.в. в междурядья овощных, пропашных культур с последующей их заделкой». Отмечается, что такое внесение способствует повышению урожая более чем на 35 %, а качество продукции не ухудшается. Прямой характер использования шламов открывает путь практическому вывозу шламов из хранилища на поля. Возможности использование марганца и марганецсодержащих промышленных отходов, включая шламы обогащения руд, в качестве микроудобрений давно известны и хорошо изучены [4, 5]. В качестве альтернативы утилизации органами местного самоуправления разработан проект рекультивации территории шламохранилища. В настоящее время наиболее привлекательной для республиканских и местных органов власти представляется агрохимическая утилизация.

3. Нерешенные части общей проблемы.

Принимая во внимание более, чем 25-летнюю продолжительность хранения шламов ПМК в условиях природных воздействий, отсутствие контроля за вывозом шламов после 1999 г. и современные требования экологической безопасности, к нерешенным следует отнести:

- 1) определение фактического состава и свойств шламов в хранилище, включая класс опасности;
- 2) разработку критериев для оценки пригодности шламов к агрохимическому использованию;

3) определение возможности, требований и условий предварительной подготовки шламов в хранилище к прямому внесению в почву.

4. Цель и задачи исследования.

Основная цель данной работы – оценка возможности непосредственного внесения шламов ПМК из хранилища СГХЗ в почву без специальной предварительной подготовки на основе современных требований экологической безопасности, предполагая их удобрительную и мелиоративную ценность.

Решались задачи:

- 1) изучение производственного источника шламов, обследование современного состояния хранилища, определение состава и свойств шламов ПМК в хранилище;
- 2) анализ нормативных требований применимости шламов для агрохимических целей;
- 3) определение экологических критериев и условий использования шламов в качестве удобрений.

5. Технологический источник, состав и свойства шламов.

Сырьем для производства ПМК служил марганцовый рудный концентрат Никопольского (Украина) и Чиатурского (Грузия) месторождений, импортный концентрат из Австралии. В составе концентрата сортов окисный I, II, карбонатный I, II и флотационный Никопольского месторождения содержатся: Mn, MnO₂, MnO, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, P, S, Na₂O, K₂O, BaO. В концентрат Чиатурского месторождения сортов окисный I, II, III и пероксидный I, II, III входят: Mn, MnO₂, SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe, P, S, BaO.

Технологический процесс проходил в два этапа: получение марганцовистокислого калия (манганата калия K₂MnO₄) и получение марганцовокислого калия [6, 7].

На первом этапе использовались никелевые плавители (для плава щелочи при T = 250 – 300 °C) и реакторы (для сплавления марганцевой руды с избытком щелочи в кислородной атмосфере при T = 220 – 300 °C), бронированные никелевыми плитами, с мешалками из никелевого сплава. Шламы ПМК образовывались на втором этапе в результате отделения возвратных щелочных растворов от нерастворимых примесей CaSiO₃, CaCO₃ на фильтр-прессах. В период утилизации регламентом предусматривался вывоз шлама на производство безобжигового кирпича или в цех производства бромметила для нейтрализации кислых отходов. После нейтрализации пульпа отходов

возвращалась в цех производства ПМК для фильтрации. Фильтрат направлялся на заводские очистные сооружения, а шламы вывозились на Бахчисарайский цементный завод.

Готовая продукция выпускалась в соответствии с ТУ по ГОСТ 5777–84 сортов I и II с массовыми долями, %, соответственно:

- 1) K_2MnO_4 не менее 99.0 и 98.0;
- 2) MnO_2 не более 0.30 и 0.75;
- 3) сульфатов (по SO_4) не более 0.02 и 0.20;
- 4) воды не более 0.30 и 0.50.

По информации различных источников шламы ПМК имели характеристики, указанные в табл. 1.

Основные показатели состав и свойства шламов в разные годы варьировали в достаточно широких пределах. Поэтому особое значение имеет определение современных характеристик шламов в месте их хранения.

6. Шламохранилище и шламы.

С территории шламохранилища отбиралось 30 проб шламов и грунта: 24 точечных, 6 объединенных, со дна и бортов хранилища, с глубин $h = 0.2 - 0.8$ м.

На бортах обнаружены отходы другого происхождения, на поле и в теле шламов имеются многочисленные технические и строительные отходы, бой лабораторной стеклотары.

Результаты химических анализов проб, выполненных лабораторией эколого-аналитических исследований УкрНИИЭП, приведены в табл. 2.

Высушенные шламы образуют кусковые трудно измельчаемые конгломераты. В шламах обнаружены тяжелые металлы Ni, Cu, Zn, Sr, Cr, V, Pb, Co, формирующие значительную часть микросостава.

7. Характеристики опасности шламов.

В экологической отчетности шламы характеризуются не вполне адекватным кодом 2413.2.9.46 (шламы марганцевые производства электролитического диоксида марганца) по ДК 005-96. На основании обобщенного перечня опасных составляющих отходов к ДК 005-96 шламы в хранилище должны быть отнесены к опасным промышленным отходам.

Токсикологическая характеристика шламов получена ВНИИГИНТОКС в 1987 г. (табл. 1).

При этом на лабораторных теплокровных животных выполнялась первичная оценка отжатой пульпы (влажность 50 %).

Таблица 1

Показатели состава (% массы по сухому веществу) и свойств шламов ПМК

Компоненты состава	Гидр. партия, 1976	СХЗ, 1982	ВНИИГИН ТОКС, 1987	[3], 1989	[1], 1991	СГХЗ, 2007	
Вид шламов	вывоз в хранили- ще	отходы произв.	для утили- зации	сырые	как мате- риал	свежие	в нако- пителях
K_2MnO_4	–	–	–	3–4	–	–	–
$KMnO_4$	0.1–0.2	до 2	–	–	0.9–2.3	0.2–0.3	до 0.1
MnO_2	8–10	до 5	до 6.5	7.10	1.0–12.0	5–7	7–8
$Mn_{общ}$	–	–	–	6.70	–	4–7	до 7
Al_2O_3	–	–	до 6.5	–	–	–	–
Fe_2O_3	–	–	до 24.3	–	–	–	до 1.0
Fe^{3+}	–	–	–	–	–	1–2	–
$Fe_{общ}$	–	–	–	1.60	–	–	–
CaO	–	–	до 6.8	–	–	–	–
Соли Ca^{2+}	–	до 10	–	–	–	–	–
Ca^{2+}	–	–	–	3–6	–	4–10	–
$Ca_{общ}$	–	–	–	7.34	6.0–7.4	–	до 7
P_2O_3	20–23	–	–	–	–	–	–
K_2CO_3	–	до 6	–	4–5	0.8–12.0	2–4	2–4
KOH	–	до 10	–	13–18	10.0–21.0	5–9	до 1.0
K^+	–	–	до 13.7	15.04	–	–	–
Mg^{2+}	–	–	–	–	–	0.1–0.2	–
$Mg_{общ}$	–	–	–	–	–	–	0.2–0.6
Na^+	–	–	–	–	–	0.2–0.3	–
SO_4^{2-}	–	–	до 28.6	–	–	0.1–0.2	–
SiO_2	–	–	до 9.0	–	1.0–6.2	1–2.5	до 4
Силикаты	–	–	–	6.10	–	–	–
Cl^-	–	–	–	1.20	–	–	–
Cl^- и Br^-	–	–	до 3.2	–	–	–	–
Полуторные оксиды	–	–	–	–	–	2–4	до 4.0
Нераств. в-ва (без MnO_2)	–	до 28	–	–	–	–	–
Потери при про- каливании	–	–	остальн.	–	–	–	–
Влажность	–	до 50	–	–	остальн.	55–65	47–55
pH, ед.	–	–	5.0–6.0	9.5–10	–	–	–
Плотность, г/см ³	–	–	1.25	–	–	–	–
Удельн. по- верхн., м ² /кг	–	–	–	–	400–500	–	–

Сделаны выводы, что шламы марганца являются низко токсичными соединениями при внутрижелудочном введении и нанесении на кожу, не оказывают раздражительного действия, не обладают кумулятивными и сенсибилизирующими свойствами.

По результатам острых и подострых опытов шламы отнесены к соединениям IV класса опасности (КО).

Однако данные табл. 2 не позволяют рассматривать эти выводы как адекватные массе шламов в хранилище. В исследовании не полностью учитывались требования ГОСТ 12.1.007-76 к набору норм и показателей, на основании которых устанавливается КО вредных веществ по степени воздействия на организм.

В частности, исходя из ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны шламы по MnO_2 имеют КО не ниже II, по Ni – I либо II, Sr – II либо IV, V – II, Al – III, Cu – II, Zn – III либо II.

В соответствии с ДСанПиН 2.2.7.029-99 это означает, что определяемый экспериментальным путем КО шламов в хранилище, требует дополнительного специального исследования. Шламы содержат вещества, которые в случае попадания в почву по опасности на основании ГОСТ 17.4.1.02-83 относятся к следующим классам: 1 (цинк, свинец), 2 (никель, медь, кобальт, хром), 3 (ванадий, марганец, стронций).

Валовое содержание Mn и V в шламах превышает ПДК для почв по общесанитарному лимитирующему показателю вредности (ЛПВ) соответственно в 54–83 и до 2.4 раза. Для подвижных форм тяжелых металлов в почвах потенциальные кратности превышения составляют: по общесанитарному ЛПВ Cu 67 – 90, Ni 14 – 41, Co 12 – 18, Cr до 2.3, Pb до 1.1 раза; по транслокационному ЛПВ Zn 10–21 раза. Следовательно, в соответствии с требованиями эффективности применения микроудобрений [5] при прямом внесении шламов в почву существует высокий риск отрицательного действия на почву и растения в результате передозировок даже при незначительных отклонениях от технологии. Другим источником риска является действие факторов окружающей среды на внесенные шламы.

8. Расчетная оценка класса опасности.

Расчетный метод определения КО требует установленного состава отходов. Из табл. 2 следует, что химический состав шламов аналитически определен по группам веществ на 53 – 63, а элементарно – лишь на 37 – 45 % массы.

Таблица 2

Состав и свойства проб шламов ПМК в хранилище

Определяемые показатели, мг/кг на сухое вещество	№ 1	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
	Точечн., h=0.5 м	Точечн., насыпь, h=0.4 м	Точечн., h=0.4 м	Средн. из 6 точечн., h=0.3–0.8 м	Средн. из 5 точечн., h=0.2–0.3 м
Валовое содержание					
Потери при прокаливании	271000	223000	251500	252000	252000
Нераств. в кислоте остаток	205000	303000	297000	280000	286000
Бромиды	104	34	33	30	25
Фосфор в пересчете на P ₂ O ₅	2676	6753	3795	3607	3144
Хлориды	7300	9200	9600	10800	5900
Сульфаты	7009	19074	10072	19658	11302
Натрий	5600	8500	6400	8000	6200
Калий	102000	81000	70000	55000	63000
Марганец	82000	125000	96000	80400	89000
Железо	6500	8900	10500	9300	8000
Кальций	246	204	230	203	193
Магний	3.3	3.1	4.9	4.5	3.9
Никель	500	1450	1200	1400	1150
Медь	230	270	200	235	230
Цинк	340	480	280	250	240
Мышьяк	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
Стронций	440	270	800	500	350
Свинец	21	20	36	19	<10
Алюминий	1850	5740	3300	4710	2860
Хром	8.5	<5.0	9.0	<5.0	14
Кобальт	60	75	90	75	75
Ванадий	140	129	354	156	160
Кадмий	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Ртуть	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Водорастворимые формы					
Хлориды	7300	9200	9600	10800	5900
Карбонаты	46800	16800	30000	27600	37200
Сульфаты	7009	19074	10072	19658	11302
Гидрокарбонаты	54900	9800	19500	12200	24400
Бор	<6	<6	<6	<6	<6
Калий	82500	45600	46700	45900	46300
Кальций	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Марганец	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Железо	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
Медь	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Цинк	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Магний	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	0.55

Так как данная работа направлена на возможную утилизацию шламов в растениеводстве, технология которой отсутствует, то в соответствии с ДСанПиН 2.2.7.029-99 расчетной оценке подлежит класс опасности для грунта. Результаты приведены в табл. 3.

В качестве опасных факторов рассматривались компоненты состава шламов и технологически аргументированные предположения о формах веществ, указанных в столбце 1 табл. 3.

Таблица 3

Расчет класса опасности проб шламов ПМК на основании ПДК веществ в грунте
(по ДСанПиН 2.2.7.029-99)

Элемент (вещество), i	№1	№6	№7	№8	№9
	Индексы токсичности (K_i) отдельных ингредиентов				
Mn (MnO_2)	18293	12000	15625	18657	16854
Ni	8000	2759	3333	2857	3478
Cu	13043	11111	15000	12766	13043
Zn (ZnO)	67330	47757	81676	86466	95199
Pb	1523810	1600000	888889	1684211	н/д
Cr (K_2CrO_4)	9,5	н/д	9,5	н/д	9,5
Co	83333	66666	55555	66666	66666
V (KVO_3)	1400	1400	1397	1400	1400
Расчетные величины	Три упорядоченных ведущих индекса (K_1, K_2, K_3)				
K_1	9,5	1400	9,5	1400	9,5
K_2	1400	2759	1397	2857	1400
K_3	8000	11111	3333	12766	3478
$2K_1 > K_2$ или K_3 ?	Нет	Да	нет	нет	Нет
$K_{сум}$	1045,5	1039,8	526,6	1891,4	543,1
КО	IV	IV	IV	IV	IV

Низкая степень изученности шламов допустима лишь при ориентировочных расчетах и увеличивает риск ошибок в оценке опасности. При расчетах учитывалось, что летучесть ингредиентов шламов ПМК, ионных неорганических соединений в щелочной среде, пренебрежимо мала. Растворимости определялись по справочным источникам. Для MnO_2 , основной формы существования марганца в шламах ПМК, растворимость принята равной нулю. Растворимость соединений ванадия 10.7 г/100 г воды ($25^\circ C$) определена для KVO_3 – формы существования ванадия в щелочной среде (растворы и расплавы КОН – основной реагент технологии СГХЗ). Растворимость K_2CrO_4 –

формы, существующей в щелочной среде, – 62.9 г/100 г воды. Растворимость ZnO составляет 0.00016 г/100 г воды (20 °С).

Из табл. 3 следует, что ведущие индексы токсичности соответствуют ингредиентам шламов, определенным в данном исследовании и ранее не принимавшимся во внимание. Масса шламов ПМК в хранилище, как по отдельным точечным, так и по усредненным пробам, характеризуется оценочным расчетным КО IV (малоопасные отходы).

9. Критерии непосредственной применимости шламов ПМК в растениеводстве.

Основное требование изложено в ГОСТ 17.4.3.04-85: использование отходов промышленности в качестве удобрений и химических мелиорантов разрешается после детального изучения их химического состава, не допуская внесения в почву отходов, содержащих тяжелые металлы. Этот критерий служит запретом для прямого, без предварительной технологической переработки, внесения шламов ПМК в почву.

По требованиям ДСанПиН 2.2.7.029-99 подобное использование разрешается лишь «после изучения влияния ... на санитарное состояние почвы и смежных сред, биологической оценки сельхозпродукции (эксперимент на животных)».

В условиях сближения украинского экологического законодательства с законодательством Европейского Союза критерии применимости должны соответствовать принципам последнего. В [8] содержится требование: внесение отходов в почву, приводящее к сельскохозяйственному или экологическому улучшению, не должно причинять опасности здоровью человека, должно проводиться без использования процессов и методов, опасных для окружающей среды, в частности, без риска для водных объектов, атмосферного воздуха, почвы и животных.

Для обеспечения экологической безопасности, исключения риска нарушения установленных (первичных) гигиенических и экологических критериев и норм, используются вторичные качественные и количественные критерии внесения. Вторичные критерии применяются в двух видах:

- 1) ограничения на дозы тяжелых металлов (D_{mm} , кг/га), вносимых с отходами;
- 2) ограничения на уровень содержания вносимых тяжелых металлов в массовых долях (C_{mm} , мг/кг).

Вторичные критерии основаны на фактическом (Φ_{mm}) и нормативном

(ПДК_{тм}) содержания тяжелых металлов и их влиянии на объекты окружающей среды, в частности, почву (экологические критерии), на продукцию растениеводства (хозяйственные критерии). $D_{тм}$ применяется с целью не превышения ПДК веществ в почве (ГОСТ Р 17.4.3.07-2001). $C_{тм}$ позволяют избежать рисков передозировок и обеспечить режим устойчивого продолжительного экологически безопасного землепользования [9]. Уровневые критерии использованы в [10 – 13].

В силу большого разнообразия промышленных отходов специальные вторичные критерии для шламов ПМК в европейском и украинском экологическом законодательстве отсутствуют.

Близкие $C_{тм}$ установлены в комплексе нормативных актов и технических документов, регулирующих использование осадков сточных вод в качестве удобрений, и приведены в табл. 4. В случае превышения $C_{тм}$ содержание данного металла в непосредственно используемых шламах должно быть снижено путем специальной технологической подготовки, например, производства микроудобрений на основе действующего вещества, смешивания шламов с макроудобрениями либо мелиорантами почв и др. [5, 11].

Таким образом, основываясь на приоритетности требований украинских документов, в совокупность экологических критериев при рассмотрении пригодности шламов ПМК для непосредственного использования в качестве удобрений должны быть включены следующие $C_{тм}$, мг/кг сухого вещества: $C_{Sr} \leq 300$, $C_{Pb} \leq 750$, $C_{Hg} \leq 15$, $C_{Ni} \leq 200$, $C_{Cr} \leq 750$, $C_{Mn} \leq 2000$, $C_{Zn} \leq 2500$, $C_{Cu} \leq 1500$, $C_{Co} \leq 100$, $C_{Fe} \leq 25000$. Приведенные уровни $C_{тм}$ приняты в Украине и являются минимальными из величин в столбцах 2 и 4 табл. 4.

Сравнение данных в табл. 2 с критериальными $C_{тм}$ позволяет утверждать о несоответствии шламов ПМК в хранилище требованиям к непосредственному внесению в почву по следующим компонентам: Mn, Ni, Sr. Содержания этих веществ во вносимых шламах требуют снижения соответственно в 63, 8, 3 раза. Лимитирующим является марганец. Это означает, что шламы должны подвергаться предварительной технологической переработке.

10. Критерий риска для почвы.

Внесение ТМ со шламами ПМК в почву является фактором (и источником) риска, на фоне которого действуют другие источники. Характеристикой этого фактора служит использованный ассимилирующий потенциал почвы (степень исчерпания допустимой дозы) за период T количества (раз) внесенный ТМ в почву со шламами как мелиорантами и удобрениями без учета се-

вооборотов:

$$ROD_{mm}(T) = 100 \%, \text{ если } R_{mm} \geq 1; ROD_{mm}(T) = 100 \cdot R_{mm} \%, \text{ если } R_{mm} < 1,$$

где: $R_{mm}(T) = D_{mm.факт}(T)/D_{mm.доп}$. Нормирующей, предельной, принимается общая (суммарная) доза по ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 и [13]:

$$D_{mm.доп} = (0.8ПДК_{mm} - \Phi_{mm}) \cdot 3000/C_{mm}.$$

Внесение также ограничивается максимальной допустимой разовой дозой $D_{mm.уд} = 0.1ПДК_{mm} \cdot 3000/C_{mm}$.

Таблица 4

Критериальные уровни содержания тяжелых металлов, вносимых в почву

Металл (тм)	Стм, мг/кг сухого вещества						ЕС [10]	
	Украина [12,13]		Российская федерация		США и 5 государств Европы [9]			
	1)	2)	[11]	ГОСТ Р 17.4.3.07–2001				
				3)				4)
Стронций	300	50–75	–	–	–	–		
Свинец	750	100–200	1000	250	500	100–1200	750–1200	
Ртуть	15	2–5	15	7.5	15	8–20	16–25	
Кадмий	30	3–5	30	15	30	10–50	20–40	
Никель	200	50–75	400	200	400	50–200	300–400	
Хром (+3)	750	100–400	1200	500	1000	200–1200	5)	
Марганец	2000	250–750	2000	–	–	–	–	
Цинк	2500	300–1000	4000	1750	3500	1500–300	2500–4000	
Медь	1500	100–300	1500	750	1500	100–1500	1000–1750	
Кобальт	100	5–20	–	–	–	20–100	–	
Железо	25000	5000–15000	–	–	–	–	–	
Мышьяк	–	–	20	10	20	100	–	

Примечания: Для зерновых, кормовых и технических культур при использовании в дозах: 1) – адекватных стандартным удобрениям; 2) – 5 – 6 т/га по сухому веществу один раз в пять лет с обязательным контролем $\Phi_{тм}$. Осадки: 3) – под все виды сельскохозяйственных культур, кроме овощных, грибов, зеленных и земляники; 4) – под зерновые, зернобобовые, зернофуражные и технические культуры; 3) и 4) – в промышленном цветоводстве, зеленом строительстве, лесных и декоративных питомниках, для биологической рекультивации нарушенных земель и полигонов ТБО. Норматив 5) будет установлен позднее.

В этих соотношениях: $0.8ПДК_{тм}$ – допустимый уровень загрязнения почвы ТМ (может приниматься 0.7 – 0.8 ПДК); $\Phi_{тм}$ – фактическое содержа-

ние ТМ в почве до периода T внесения шламов, мг/кг сухой почвы; $C_{тм}$ – содержание ТМ в шламах, мг/кг сухой массы; 3000 – масса обрабатываемого слоя почвы в пересчете на сухое вещество, т/га; $D_{тм.факт}(T)$ – накопленная доза за период T .

Учитывая, что MnO_2 хуже остальных форм марганца в почве усваивается растениями [5], для простоты предполагается полное закрепление и накопление Mn в почве, не рассматривается его усвоение урожаем и вынос в другие природные среды.

При нормативном уровне общего марганца $C_{Mn}=2000$ мг/кг из табл. 3 для дерново-подзолистых почв: суглинистой почвы Московской области (средняя $\Phi_{Mn}^{(1)} = 695$ мг/кг, рН = 3.7 – 5.1 [4]) и глеевой почвы Западной Украины ($\Phi_{Mn}^{(2)} = 670$ мг/кг [4]), мощного чернозема Харьковской области ($\Phi_{Mn}^{(3)} = 840$ мг/кг, рН = 5.6 [4]), получается соответственно $D_{Mn.дон}^{(1)} = 757.5$, $D_{Mn.дон}^{(2)} = 795$, $D_{Mn.дон}^{(3)} = 540$ и $D_{Mn.уд} = 225$ т/га.

При максимальном уровне фактического содержания общего марганца в шламах ПМК $C_{Mn}=125000$ мг/кг (табл. 2) для указанных почв аналогичным образом получается $D_{Mn.дон}^{(1)} = 12.1$, $D_{Mn.дон}^{(2)} = 12.7$, $D_{Mn.дон}^{(3)} = 8.6$ и $D_{Mn.уд} = 3.6$ т/га.

В случае одноразового применения шламов с рекомендованной в [3] дозой 120 кг/га подвижного калия в почву должно вноситься $D_{Mn.факт}(1) = 2.14$ т/га шламов ПМК из хранилища СГХЗ, т.е. меньше $D_{Mn.уд}$.

Это означает, что на дерново-подзолистых почвах Московской и Закарпатской областей $R_{Mn}^{(1)}(1) = 18$ и $R_{Mn}(1)^{(2)} = 17$ %, а $ROD_{Mn}^{(1)}(6) = ROD_{Mn}^{(2)}(6) = 100$ %, т.е. $D_{Mn.дон}$ исчерпается через $T^{(1)} = 5 - 6$ и $T^{(2)} \approx 6$ внесений соответственно.

Причиной передозировки после прекращения внесения шламов может стать, например, применение на той же почве обычных минеральных удобрений (двойной суперфосфат содержит Mn 455 мг/кг, извлекаемого 0.1 н. НСІ [4]).

Уровни использования допустимой дозы $ROD_{Mn}(1) = 17 - 18$ % не могут считаться удовлетворительными для устойчивой продолжительной эксплуатации сельхозугодий.

В США внесение тяжелых металлов с оросительной водой рассчитывается на постоянное (продолжительность не менее 100 лет) и ограниченное (20 лет) использование [9]. По аналогии значение $ROD_{Mn}(1) > 1\%$ следует рассматривать как неприемлемое.

11. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Шламы производства ПМК на СГХЗ более 25 лет находятся в не обустроенном котловане вблизи водных и сельскохозяйственных объектов, населенных пунктов.

Шламы засорены и, вероятно, частично смешаны с другими производственными отходами.

Свежие шламы ранее утилизировались в производстве строительных материалов.

Шламы из хранилища слаборастворимы в воде, не включают органические вещества, содержат широкий спектр тяжёлых металлов в концентрациях, превышающих ПДК для почв: Mn в 54 – 83, Ni в 14 – 41, Cu в 67 – 90, Zn в 10–21, Co в 12–18 раз, характеризуются ориентировочным расчетным классом опасности для почв IV (малоопасные отходы).

При непосредственном использовании шламов ПМК в растениеводстве и внесении в почву без технологической переработки следует учитывать не только дозовые ограничения, но и уровни содержания ТМ в шламах. Последнее требует снижения концентрации ТМ перед внесением шламов в почву не менее 63 раз (по марганцу), т.е. специальной технологической подготовки, и приобретения шламами статуса минерального удобрения.

Предложенный критерий позволяет утверждать о высокой степени использования допустимой дозы ранее разработанным способом прямого внесения неподготовленных шламов ПМК в почву. Исследования утилизации шламов ПМК в растениеводстве следует дополнить направлением, исключаям непосредственное внесение в почву и обеспечивающим снижение содержания ТМ во вносимых удобрениях или мелиорантах.

Список литературы: 1. Пат. 2023665 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / *Овчинников И.П., Лавринев П.Г., Лушпаева П.П.* (UA); заявитель и патенто-обладатель Крымский институт природоохранного и курортного строительства (UA). – № 4938874/26; заявл. 24.05.1991; опубл. 30.11.1994, Бюл. № 23. 2. Исследовать удобрительные и мелиорирующие действия шламов Сакского химического завода на кислых почвах Подмосковья: Отчет о НИР (промежуточ.) Моск. обл. НТО сельск. х-ва / Рук. *А.М. Воробьев.* – М., 1989. – 45 с. 3. Разработать технологию прямого использования промышленных отходов Сакского химзавода под сельскохозяйственные культуры и установить их токсикологическое действие на продукцию: Отчет о НИР (промежуточ.) Крым. тер. отдел ЦИНАО / Рук. *А.М. Воробьев.* – М., 1989. – 69 с. 4. *Катальмов М.В.* Микроэлементы и микроудобрения / *М.В. Катальмов.* – М.: – Л.: Химия, 1965. 5. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение / *Б.Ф. Федюшкин.* – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 6. *Попова А.С.* Технология получения перманганата

калия / *А. Попова, В. Писный*. – М.: НИИТЭхим, 1988. – 83 с. **7.** *Фиошин М.Я.* Электросинтез окислителей и восстановителей / *М. Фиошин, М. Смирнова*. – (2-е изд.). – Л.: Химия, 1981. – 212 с. **8.** Directive 2006/12/EC of the European Parliament and the Council of 5 April 2006 on Waste (Text with EEA relevance) // Official Journal L 114, 27.04.2006. – P. 9 – 21. **9.** *Ягодин Б.А.* Агрохимия / [*Б.А. Ягодин, П.М. Смирнова, А.В. Петербургский и др.*]; под ред. *Б.А. Ягодина*. – [2-е изд.]. – М.: Агропромиздат, 1989. – 639 с. **10.** Council Directive 86/278/EEC of 12 July 1986 on the protection of the environment and particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture // Official Journal L 181, 04.07.1986. – P. 6 – 12. **11.** Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения: СанПиН 2.1.7.573-96. **12.** Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 р. № 37, зареєстр. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). **13.** Добриво із осадів стічних вод. Технічні умови : ТУУ 20476-93. – Харків: 1994. – 18 с. – (Нормативний документ Держжитлокомунгоспу України. Технічні умови).

Поступила в редколлегию 05.09.09

УДК 691.3

А.Н. ПЛУГИН, докт. хим. наук; *Ал.А. ПЛУГИН*, аспирант,
А.А. ДУДИН, *О.С. БОРЗЯК*, магистр, *А.А. ПЛУГИН*, докт. техн. наук,
Д.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук,
Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОКОВ УТЕЧКИ И БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ НА ЗДАНИЯ И СООРУЖЕНИЯ, РАСПОЛОЖЕННЫЕ ВОЗЛЕ ЭЛЕКТРИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНОДОРЖНЫХ ПУТЕЙ

Досліджений вплив струмів витоку і блукаючих струмів від рейок на конструкції будівель і споруд залізниць, електрифікованих постійним струмом – мости, водопропускні труби, станційні будівлі, пасажирські платформи і так далі Експериментально встановлені величини потенціалів, які наводяться на них. Розроблена лабораторна установка і досліджений вплив тривалої циклічної електричної дії на бетон і цементний камінь.

There were researched the influence of leakage currents and stray currents from rails on buildings and constructions of railways, which are electrified by direct current, in particular, bridges, culverts, station buildings, passenger platforms etc. Also there were experimentally set the quantities of potentials which are pointed on these buildings. The laboratory setting was developed and influence of lasting cyclic electric affecting is explored concrete and cement stone