

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ОТХОДОВ

Жабриков Станислав Юрьевич

*Главный инженер проекта Научно-технического центра «Технологии
XXI века», Российская Федерация, г. Санкт-Петербург*

E-mail: zhabrikov@nw-tech.ru

ABOUT THE PECULIARITIES OF SAMPLE PREPARATION FOR ENVIRONMENTAL CONTROL OF RECYCLABLE WASTE

Stanislav Zhabrikov

*Chief project engineer of the Scientific-technical center «Technologies of XXI
century», Russian Federation, Saint-Petersburg*

E-mail: zhabrikov@nw-tech.ru

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены два применяемых в лабораториях России механизма отбора и подготовки проб материалов, полученных в процессе переработки промышленных отходов различными химреагентными методами. Описаны причины некорректности использования одного из них для адекватного понимания экологического воздействия конечного продукта. Дана оценка объективности каждого метода на примере результатов лабораторных исследований строительного материала – грунта укрепленного техногенного, полученного в результате переработки отходов бурения по интеграционной минерально-матричной технологии.

ABSTRACT

In the article the two used in the laboratories of Russia mechanism of selection and preparation of samples of materials obtained in the processing of industrial waste various himreagent methods. Describe the reasons for the incorrect use one of them for an adequate understanding of the environmental impacts of the final product. Assess the objectivity of each method on the example of the results of laboratory tests

of building materials - reinforced soil man-made, resulting from the drilling waste on the integration of the mineral matrix technology.

Ключевые слова: грунт укрепленный техногенный; интеграционная минерально-матричная технология; методы подготовки проб; методы анализа.

Keywords: reinforced soil man-made; the integration of the mineral matrix technology; methods of sample preparation; methods of analysis.

В Российской Федерации на сегодняшний момент по различным экспертным оценкам накоплено от 90 до 110 млрд. т. отходов, около 95% которых результат промышленной деятельности человека. При этом количество образования отходов недропользования колеблется на уровне 7 млрд. т в год. За прошедший полувековой период объемы горного производства удваивались ориентировочно каждые 8-10 лет, что в свою очередь, приводило к пропорциональному увеличению отходов предприятий горнообогатительной отрасли. Вопрос о необходимости принятия мер по утилизации уже накопленных и уменьшения количества вновь образующихся промышленных отходов все чаще и чаще поднимается не только со стороны представителей экологического сообщества, но и со стороны правительства нашей страны. Планомерное ужесточение законодательства в области экологического контроля и рационального природопользования, заставляет участников данной сферы искать не только наиболее эффективные, но и самые экономически привлекательные технологии переработки.

Наиболее перспективным направлением в области нейтрализации отходов на сегодня можно назвать химрегентные методы. Во-первых, потому что большинство из них с достаточной степенью надежности способны обеспечить капсулирование экотоксикантов, чем позволяют эффективно противодействовать миграции их в окружающую среду, а во-вторых, процесс реализации данных методов, сопровождается получением строительных материалов различного качества, которые, в той или иной мере, в зависимости

от конкретного метода и своих характеристик, пригодны для дальнейшего использования. Конечный продукт, как правило, относится к смесям щебеночно-гравийно-песчаным и грунтам, обработанным неорганическими вяжущими материалами. Возможность последующего использования данного продукта вызывает дополнительный положительный экономический эффект от применения вышеописанных методов.

Однако, именно в процессе реализации полученной продукции возникают трудности связанные с получением необходимых сопроводительных санитарно-гигиенических сертификатов. Это связано с тем, что основным документом на методы анализа испытательных лабораторий России является М-МВИ-80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии» (далее М-МВИ-80-2008), по которой производится определение валового содержания элементов, а также элементов, находящихся только в подвижной, водорастворимой или кислоторастворимой формах. Согласно данной методике отбор и подготовка проб к анализу производится в соответствии с нормативными документами, распространяющимися на почвы (ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 28168, ПНД Ф 12.1:2:2.2:3.2-02-03 и др.), на грунты (ГОСТ 12071 и др.), на донные отложения (ГОСТ 17.1.5.01 и др.), ГОСТ 5180. В соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», а он является основным регламентирующим документом, порядок отбора и подготовки проб включает:

«4.1. Для определения химических веществ, пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки.... Почву растирают в ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу также, как пробу почвы.

4.1.1. Для определения валового содержания минеральных компонентов из просеянной пробы отбирают представительную пробу массой не более 20 г и растирают ее в ступке из агата, яшмы или плавленного корунда до пудрообразного состояния» [6].

После этого навеску исследуемой пробы растворяют в азотной кислоте, фильтруют через бумажный фильтр, добавляют бидистиллированную воду, и только после этого полученный раствор анализируют на приборе.

При таком способе отбора и подготовки проб нельзя говорить об объективности полученных результатов содержания в пробе валовых и подвижных форм, и как следствие экологической опасности либо безопасности исследуемого материала. В случае разрушения монолитной структуры образца, происходит декапсулизация экотоксикантов, что приводит к их возвращению в окружающую среду, а в лабораторных условиях, их миграцию в получаемый раствор. Физически нарушая целостность образца, тем более превращая его в мелкодисперсный материал, мы тем самым, многократно увеличиваем площадь поверхности, с которой возможна десорбция загрязнителей. Вследствие чего, полученные значения будут явно свидетельствовать о превышении предельно допустимых концентраций токсичных веществ и их миграционной способности в пробах, в то время как валовое содержание веществ в полученном материале, будет уменьшаться. Последний эффект будет вызван тем, что исходное валовое содержание отхода будет разбавлено веществами, входящими в состав сорбентов и нейтрализующих добавок, перечень которых зависит от конкретной технологии. А в ряде случаев включением содержащихся в отходе веществ в новые химические соединения, препятствующие определению в рамках данной методике. Подобные лабораторные исследования если и не сделают невозможным дальнейшее применение материала (вплоть до необходимости его последующей утилизации), то существенно ограничат область его применения, создав дополнительные обременения для эксплуатирующих такой продукт организаций.

В связи с тем, что полученный в процессе переработки материал, не может рассматриваться как отход и относится к какому-либо классу опасности, а представляет собой именно полезный продукт – строительный материал, лабораторный анализ должен производиться исключительно в соответствии с МУ 2.1.674-97 «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промышленных отходов» (далее МУ 2.1.674-97). Данные методические указания, для изучения миграции токсических веществ, предусматривают исследование водных вытяжек из образцов материала с незначительными сколами поверхности. При этом структура образца не подвергается разрушению, а помещается в сосуд с дистиллированной водой либо с водным раствором щелочи (для имитации контакта с агрессивной средой) в цельном виде. Исследования водных вытяжек проводят через 1, 3, 7, 10, 20 и 30 суток выдержки материала в воде при температуре 20 °С и при температуре воды 40 °С [11]. Т.е. лабораторные исследования производятся при имитации эксплуатационно-климатического воздействия на полученный материал. И если процесс последующего использования материала не предусматривает полного, до пудрообразного состояния, либо частичного его разрушения, то подготавливать пробу в соответствии с М-МВИ-80-2008 не корректно.

Вышеописанные аспекты лабораторных исследований образцов строительных материалов, полученных в процессе переработки промышленных отходов, предлагается рассмотреть на примере применения химреагентной интеграционной минерально-матричной технологии (ИММ-технологии) утилизации промышленных отходов. Данная технология основана на теории синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных минеральных средах и реализуется за счет внесения в перерабатываемую массу минеральной комплексобразующей добавки (МКД), представляющей собой микрочастицы алюмосиликатных минералов, модифицированных ионами щелочноземельных металлов [3]. Физико-химическая сущность технологии заключается в искусственном воспроизводстве природных процессов литогинеза, в результате

чего происходит встраивание экотоксикантов в структуру вносимых алюмосиликатов, что сводит их миграционную способность к минимуму [4].

Состав рассматриваемых образцов, изготовленных для лабораторных исследований в соответствии с РЦ 5745-005-4-58330067-2013, ТР-5745-002-2-58330067-2013 и ТУ 5745-005-58330067-2013 разработанных компанией ООО «НТЦ «Технологии XXI века» (г. Санкт-Петербург) [1,2,10], помимо бурового шлама (БШ), отработанного бурового раствора (ОБР) и буровых сточных вод (БСВ), включал цемент марки М-400, М-600 (ГОСТ 23464-79, ГОСТ 4772-84, ГОСТ 22266-76, ГОСТ 25328-82), песок для строительных работ (ГОСТ 8736-93) и МКД (ТУ 0391-010-48952916-2003) [5] в соотношениях, представленных в таблице 1.

Таблица №1 - Соотношение вносимых компонентов для изготовления образца.

Соотношения сухая смесь: отходы, весовые %	Отходы, весовые %			Сухая смесь, весовые % к смеси отходов		Дополнительные материалы (на 100 % смеси отходов с сухой смесью), весовые %
	БШ	ОБР	БСВ	Цемент	МКД	Песок
100:190	100	40	40	15-30	15-30	20-40

Получаемый по ИММ-технологии материал – грунт укрепленный техногенный (ГУТ) представляет собой гомогенную вязкопластичную медленноотвердеющую смесь с влагосодержанием порядка 40 – 70% и, в зависимости от вида, имеет предел прочности на сжатие - 1,0 - 10,0 Мпа, морозостойкость – не ниже F5, коэффициент фильтрации - не более 1×10^{-5}

м/сутки. ГУТ является строительным материалом и предназначен для устройства оснований, дополнительных слоев оснований и нижних слоев покрытий автомобильных дорог и аэродромов с разработкой соответствующих конструкций, а так же может использоваться как грунт обратной засыпки при планировочных работах, сооружении откосов и земляных валов, вне зон застройки территории зданиями с постоянной проживающим населением, дошкольных и образовательных учреждений. А, в случае изготовления его специальных модификаций, может быть использован для устройства гидроизоляционных конструктивных слоев, а также геохимических барьеров, например, при рекультивации шламохранилищ, оборудовании и рекультивации полигонов для хранения отходов и т.п.

Результаты лабораторных исследований валового содержания и подвижных форм образцов перерабатываемого отхода и конечного продукта, полученные с применением двух описанных выше методик [7,8,9], приведены в таблицах 2,3,4.

Таблица 2 - Результаты исследования валового содержания веществ в исходном отходе и получаемом материале (ГУТ).

№	Показатели	Ед. изм.	Буровой отход	Конечный продукт	НД на метод исследования
1	Медь	мг/кг	11,0	7,4	М-МВИ-80-2008
2	Цинк	мг/кг	40,2	23,2	М-МВИ-80-2008
3	Свинец	мг/кг	101,0	9,9	М-МВИ-80-2008
4	Кадмий	мг/кг	0,07	<0,05	М-МВИ-80-2008
5	Никель	мг/кг	10,5	4,9	М-МВИ-80-2008
6	Марганец	мг/кг	408	173,0	М-МВИ-80-2008

Таблица 3 - Результаты исследования подвижных форм в исходном отходе и получаемом материале (ГУТ).

№	Показатели	Ед. изм.	Буровой отход	Конечный продукт	НД на метод исследования
1	Медь	мг/кг	1,1	3,9	М-МВИ-80-2008
2	Цинк	мг/кг	9,1	12,8	М-МВИ-80-2008
3	Свинец	мг/кг	65,6	4,6	М-МВИ-80-2008
4	Кобальт	мг/кг	<1,0	<1,0	М-МВИ-80-2008
5	Никель	мг/кг	1,2	1,5	М-МВИ-80-2008
6	Марганец	мг/кг	77,9	53,6	М-МВИ-80-2008

Исследование водных вытяжек по МУ 2.1.674-97 производилось через 1 и 3 суток выдержки материала (цельного, неразрушенного образца) в воде ($pH \geq 8$) при температуре 20°C в соотношении (соотношение объема образца к объему дистиллированной воды) 1:3.

Таблица 4 - Результаты исследования подвижных форм в получаемом материале (ГУТ).

№	Показатели	Результаты исследования		Ед. изм.	НД на метод исследования
		Экспозиция, суток			
		1	3		
1	Медь	0,002	0,004	мг/кг	МУ 2.1.674-97 ГОСТ Р 51309-99
2	Цинк	0,007	0,039	мг/кг	
3	Свинец	0,001	0,001	мг/кг	
4	Кобальт	0,001	0,001	мг/кг	
5	Никель	0,002	0,003	мг/кг	
6	Марганец	0,002	0,002	мг/кг	

Стоит отметить, что при несоблюдении требований, установленных разработчиком технологии к условиям эксплуатации получаемого материала, а именно без защиты от прямого воздействия ветровой и морозной коррозии, т.е.

вызывающих разрушение монолитной структуры материала, оценка его экологической опасности должна производиться именно в соответствии с М-МВИ-80-2008, ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98 и ПНД Ф 16.1:2.3:3.17-98.

Таким образом, в представленных данных лабораторных исследований видно, что использование М-МВИ-80-2008 дает существенное превышение показателей подвижных форм в получаемом в процессе переработки бурового отхода по ИММ-технологии строительного материала по сравнению с исходным отходом, в то время как показатели валового содержания напротив снизились. В данном случае подобное снижение обусловлено частичным переходом веществ в новые химические соединения, препятствующие их выделению в щелочную вытяжку. Значения же, полученные с применением МУ 2.1.674-97, наоборот, свидетельствуют о значительном (на несколько порядков) снижении миграционной способности экотоксикантов. Ввиду чего можно сделать вывод о неспособности стандартного подхода отбора и подготовки проб обеспечить объективную картину экологического воздействия на окружающую среду строительных материалов, изготовленных с применением промышленных отходов, в целом, и грунта укрепленного техногенного, в частности. А это в свою очередь препятствует развитию рынка утилизации отходов, создавая дополнительные барьеры для широкого привлечения инвестиций в данную область.

Список литературы:

1. Грунт укрепленный техногенный (ГУТ) производимый с использованием буровых шламов, отработанных буровых растворов и буровых сточных вод. Технические условия ТУ 5745-005-58330067-2013// ООО «НТЦ» Технологии XXI века»// 2013.

2. Грунт укрепленный техногенный, производимый с использованием буровых шламов, отработанных буровых растворов и буровых сточных вод.

Рецептура РЦ 5745-005/4-58330667-2013// ООО «НТЦ» Технологии XXI века»// 2013.

3. Кнатько В.М., Кнатько М.В., Щербакова Е.В., Гончаров А.В., Гончарова Н.В. Патент № 2184095 (Российская Федерация). Смесь для обезвреживания и литификации бытовых и промышленных отходов, донных осадков, шламов и нефтезагрязненных грунтов.// 2001.

4. Кнатько В.М., Кнатько М.В., Щербакова Е.В., Гончаров А.В. Патент № 2199569 (Российская Федерация). Смесь для обезвреживания и литификации буровых шламов и нефтезагрязненных грунтов.// 2003.

5. Модифицирующая комплексообразующая добавка (МКД). Технические условия ТУ 0391-010-48952916-2003// ООО «НТЦ» Технологии XXI века»// 2013.

6. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии М-МВИ-80-2008.// ООО «Мониторинг»//2008.

7. Протокол лабораторных исследований № 8210/55 от 04.12.2013г.// ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Санкт-Петербурге»//2013.

8. Протокол лабораторных исследований № 507/169 от 31.01.2014г.//ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Санкт-Петербурге»// 2014.

9. Протокол лабораторных исследований № 8211/54 от 04.12.2013г.// ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Санкт-Петербурге»// 2013.

10. Переработка отходов бурения (буровой шлам, буровой раствор и буровые сточные воды) в грунт укрепленный техногенный. Технологический регламент ТР-5745-002/2-58330067-2013// ООО «НТЦ» Технологии XXI века»// 2013.

11. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов. Методические указания МУ 2.1.674-97.//Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации//1997.