

Е.П. Янин
канд. геол.-минер. наук
(Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва)

E.P. Yanin

**ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПЫЛЕВЫХ
ВЫБРОСАХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ
ПРЕДПРИЯТИЙ И ИХ РОЛЬ
В ЗАГРЯЗНЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**CHEMICAL ELEMENTS IN DUST
DISCHARGE OF ELECTRICAL
ENGINEERING ENTERPRISES AS SOURCE
POLLUTION OF THE ENVIRONMENT**

Пыль, образующаяся на электротехнических предприятиях в ходе технологических процессов, отличается высокими содержаниями многих химических элементов и обуславливает интенсивное загрязнение производственной и окружающей среды. Конкретное производство обладает специфическим составом пылевых выбросов, что проявляется в основном в различных уровнях накопления в пыли химических элементов, реже – в появлении типичных лишь для данного производства поллютантов. Существенная доля тяжелых металлов находится в пыли в подвижных формах, что определяет их повышенную гигиеническую опасность. Изучение химического состава промышленной пыли должно стать составной частью санитарно-гигиенического и экологического контроля.

Ключевые слова: промышленная пыль, тяжелые металлы, техногенное загрязнение.

The industrial dust discharge of the electric engineering enterprises is a key source of many chemical element in the environment. Normally, geochemical signature of an individual enterprise is also individual, as reflected by different concentration levels for individual elements and, less frequently, by pollutants specific for a given enterprise. The large part of heavy metals is present in dust of the mobile species. This is an indication of the sanitary and ecological hazardousness of the industrial dust for the urban environment and men.

Key words: industrial dust, heavy metals, technogenic pollution.

Существующие на российских промышленных предприятиях системы санитарно-гигиенического и экологического контроля включают в себя наблюдения за относительно узким кругом вредных веществ, присутствующих в организованных пылевых выбросах. Поллютанты, связанные с неорганизованными пылевыми выбросами, практически не учитываются. Исследования, выполненные на электротехнических предприятиях г. Саранска (Республика Мордовия), свидетельствуют о концентрировании в промышленной пыли, образующейся в ходе технологических процессов, значительных количеств многих химических элементов.

Район и методика исследований

Саранск – крупный промышленный центр, где состояние среды обитания во многом определяется деятельностью электротехнических предприятий. Саранский электроламповый завод (СЭЛЗ) производит лампы накаливания и газоразрядные ртутные лампы низкого давления. Завод специальных источников света и электровакуумного стекла (СИС-ЭВС) специализируется на выпуске источников света, светильников, пускорегулирующей аппаратуры, электровакуумного стекла. Саранский кабельный завод (СКЗ) выпускает кабельную продукцию

и изделия из полиэтилена и ПВХ-пластиката. Исследовательский и проектно-конструкторский институт источников света (ВНИИИС) имеет опытно-производственные участки, где выпускаются лампы накаливания, кварцевые лампы с галогенным циклом, люминесцентные лампы низкого давления и др. Многие технологические процессы и производственные операции, используемые на указанных предприятиях, сопровождаются образованием промышленной пыли и ее эмиссией в окружающую среду (табл. 1).

На заводах исследовался состав:

- технологической пыли, поступающей в атмосферу в основном с организованным выбросом предприятия; ее пробы отбирались из газопроводов и очистных установок (циклоны, фильтры и т. п.);
- вентиляционной пыли, поступающей в атмосферу главным образом с неорганизованными выбросами (через местные системы вентиляции, а также окна и двери); ее пробы отбирались из указанных систем вентиляции;
- пыли, осаждающейся в рабочих помещениях; пробы (так называемые пылесметы) отбирались с различных поверхностей – эстакад, столов, подоконников и т. п.

Характеристика электротехнических предприятий

Завод	Некоторые используемые материалы, в том числе химические элементы и (или) их соединения	Выбросы в атмосферу, т/год		Уловленная пыль, т/год
		всего	в т.ч. пыли	
СЭЛЗ	Fe, Cu, Cr, Ni, Mo, W, Hg, Sn, Sb, Cd, Ni, газ, мазут, доломит, песок, цемент, люминофоры, кислоты, растворители, краски, лаки, эмали, канифоль и др.	965,3	68,8	239,6
СИС-ЭВС	Al, Zn, Ni, Sb, Fe, Se, Sr, Pb, Mg, Ba, Co, Mn, Hg, F, Ni, Cu, Mo, Cr, Ag, Zr, P, Ca, K, Na, люминофоры, барит, кислоты, растворители, эмали, песок, доломит, мел, сода, глинозем, известь, крахмал, графит, бензин, канифоль, криолит, краски, лаки и др.	492,1	242	70,2
ВНИИС	Hg, W, Mo, Fe, Pb-Sn-припой, сода, доломит, красители, эмали, кислоты, растворители, люминофоры, бензин, канифоль и др.	–	–	–
СК	Zn, Pb, Sn, Cu, полиэтилен, ПВХ-пластикат, растворители, кислоты, канифоль и др.	3,6	0,07	–

Примечание. Здесь и далее в таблицах прочерк означает, что данные отсутствуют.

Отбор проб пыли (в полиэтиленовые пакеты) осуществлялся стеклянным шпателем (производственная и вентиляционная пыль) и с помощью кисти (пылесметы). На каждом предприятии было отобрано по пять средних (составленных из пяти-семи частных) проб соответствующих видов пыли. Кроме того, в пределах промышленных зон указанных предприятий и в некоторых других районах города отбирались пробы верхнего слоя (0...10 см) почв, по возможности, равномерно по всей территории предприятия (промзоны СИС-ЭВС и СЭЛЗ – по 30 проб, СКЗ – по 15 проб). Участки, в пределах которых производился отбор проб фоновых почв (выборка 50 проб), являющихся одним из основных природных источников поступления пыли в атмосферу, располагались на значительном удалении от города. Отбор проб почв (в полотняные мешочки) осуществлялся пластиковым совком; пробы высушивались на воздухе (в тени), просеивались через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм и квартовались для отбора аналитических навесок.

Во всех пробах было выполнено определение валового содержания широкого круга химических элементов: хром, марганец, кобальт, никель, медь, цинк, молибден, серебро, кадмий, ртуть, свинец – исследовались атомно-абсорбционным методом; стронций – пламенной фотометрией;

бор, титан, ванадий, германий, мышьяк, олово, сурьма, барий, вольфрам, висмут – количественным эмиссионным спектральным методом; скандий, галлий, иттрий, цирконий, ниобий – приближенно-количественным эмиссионным спектральным методом. Компоненты петрохимического состава почв (силикатный анализ) исследовались по стандартным методикам. Подвижные формы меди, кобальта, никеля, цинка, марганца, хрома, серебра, кадмия и свинца из пыли и почв экстрагировались ацетатно-аммонийной вытяжкой (pH=4,2) [1]; распределение металлов в вытяжках осуществлялось атомной абсорбцией. Для оценки интенсивности накопления химических элементов в промышленной пыли и городских почвах использовался коэффициент концентрации K_C (отношение реального содержания элемента к его фоновому уровню в почвах) [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Все разновидности промышленной пыли характеризуются высокими содержаниями большинства изученных элементов, многократно превышающими их уровни в природных (фоновых) почвах (табл. 2).

Особенно интенсивно в пыли концентрируются тяжелые металлы (свинец, ртуть, кадмий, медь, цинк, сурьма, молибден, вольфрам, олово,

Таблица 2

Геохимические ассоциации в промышленной пыли

Завод	Пыль*	Порядок значений K_C химических элементов					
		>300	300...100	100...30	30...10	10...3	3...1,5
СЭЛЗ (69 т)**	1	Sb-Cd	Hg-W	Pb-Sn-Ba-As	Zn-Mo-Cu-Sr	Ge-Mn-Cr-Ag	Co-B-V-Ni
	2	–	–	Pb	Hg	Zn-Cd-Cu	–
	3	Cd	Pb-Cu	Hg	Zn	Mn	–
СИС-ЭВС (242 т)	1	Cu	B-Ag	Pb-Zn	Sb-W-Bi-Cr	Ni-Cd-Mo-Co-Hg-Mn	Ge-V-Sn-Ti
	2	Cu	Ag-Pb	Cr-Zn	Sb-Ba-Mo-Ni	Hg-Cd-Co-W-Sn-Mn	B-V-Ge-Ti-Sr
	3	Pb	–	W	Sb-Bi-Zn	Zn-Hg-B-Cu-Ga-Co-Ag-V	Mo-Sn-Ni-Ti-Cr
ВНИИС	1	–	Cu-Sn-B	Hg	W-Bi-Zn	Mo-Pb-Sb	Cd-Ge-Ag-As-Co
	2	W	Zn	Pb-Ag-Cu-Sn	Ge-Hg-Co-Bi	Cd-B-Cr-Ni-Sb-Mn	V
	3	–	W-Cd	Pb-Zn-Hg-Ni	Co-Cu-Bi-Mo-Sb	Cr-Ag-Nb	Ge-B
СК (0,1 т)	2	Cu-Sn	Pb-Sb-Cd	Zn	Ag-Bi-W	Mo-Hg-Cr-Ni	Ba
	3	–	Cu-W-Pb-Sn	Sb	Bi-Zn-Ag	Mo-Hg-Co	Cr-Ba

Примечание. *1 – технологическая; 2 – вентиляционная; 3 – пылесметы. ** В скобках указан годовой выброс пыли (официальная статистика учитывает выброс только технологической пыли).

серебро, хром, висмут). Для значительной части химических элементов более высокие уровни закономерно фиксируются в технологической пыли, образующейся в ходе основных технологических операций. Но есть исключения. Так, на заводе СЭЛЗ максимальные концентрации меди, цинка, свинца наблюдаются в пылесметах; на заводе СИС-ЭВС наиболее высокие содержания хрома, никеля, цинка, молибдена, олова, бария характерны для вентиляционной пыли. Как правило, конкретный завод отличается специфическим составом геохимической ассоциации, фиксируемой той или иной разновидностью пыли. Специфичность проявляется, прежде всего, в различном соотношении уровней содержания химических элементов (значений K_C), а также, в меньшей степени, в появлении в геохимической ассоциации характерных только для данного производства поллютантов. Характерно, что промышленная пыль большинства предприятий отличается пониженными (по сравнению с природными почвами) концентрациями некоторых литофильных элементов, например титана (исключение составляет пыль СИС-ЭВС) и циркония.

Отмеченные факты, безусловно, отражают специфику технологических процессов и особенности состава используемых на заводах сырья и материалов (табл. 1). Например, пыль завода СИС-ЭВС, где применяются материалы для варки стекла (сода, песок, доломит и др.), имеющие литогенную основу, характеризуется более высокими уровнями литофильных элементов (титана, бора, ванадия, бария, стронция). Значительные содержания сурьмы, кадмия, бария, марганца, серебра в пыли завода СЭЛЗ обусловлено их присутствием в люминофорах, а ртути, молибдена, вольфрама, олова – применением этих металлов или содержащих их материалов в производстве ламп. На кабельном заводе широко используются олово, свинец, цинк, медь, а кадмий входит в состав ПВХ-пластиката, что отражается на интенсивном концентрировании указанных металлов в пыли. На всех заводах широко применяются лужение, пайка, гальванизация, травление металлов,

обработка их резанием, окраска изделий, сопровождающиеся повышенной эмиссией различных поллютантов во внешнюю среду, в том числе в составе образующейся пыли. Значительные количества аэрозолей образуются в стекольном производстве электроламповых заводов.

Анализ соотношения подвижных (извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой) и прочносвязанных (остаток) форм нахождения тяжелых металлов в технологической пыли завода СИС-ЭВС показывает, что данные поллютанты присутствуют в ней преимущественно в устойчивых соединениях (судя по всему, в основном в виде оксидов, а также сульфидов и тонкодисперсных металлических частиц) (табл. 3).

В вентиляционной пыли относительная доля подвижных форм металлов заметно возрастает, что наиболее резко проявлено для цинка, свинца, кадмия, хрома, меди. Это может быть связано с образованием, например, их карбонатных и сульфатных соединений, а также с сорбцией элементов на тонких частицах пыли. В частности, морфологические особенности (присутствие частиц доломита, соды, шихты, шамота и т.п.) пыли завода СИС-ЭВС априори свидетельствуют о ее высоких сорбционных свойствах. Наличие в пыли значительной доли подвижных форм металлов определяет ее повышенную экологогигиеническую опасность.

Расчеты показывают, что с организованным пылевым выбросом электротехнических заводов в городскую среду ежегодно поступает более 11 т различных металлов, а более 15 т металлов остается в уловленной очистными установками пыли, которая в течение многих лет вывозится на городскую свалку, что не исключает вероятности рассеивания содержащихся в ней поллютантов в окружающей среде. Значимое количество химических элементов, безусловно, поступает в окружающую среду с неорганизованными выбросами (с вентиляционной пылью). Высокие содержания химических элементов в пылесметах и в вентиляционной пыли указывают на то, что рабочие и служащие заводов постоянно подвергаются

Таблица 3

Металлы в технологической (1) и вентиляционной (2) пыли завода СИС-ЭВС

Металл	Показатель					
	Вал, мг/кг		Ацетатно-аммонийная вытяжка, мг/кг		Доля подвижных форм, %	
	1	2	1	2	1	2
Медь	5 300	85	2,86	9,2	0,05	10,8
Кобальт	31	–	2	–	6,45	–
Никель	260	31	16,2	1,2	6,23	3,9
Цинк	3 200	460	89,2	271	2,79	58,9
Марганец	1 000	660	104,4	16,6	10,44	4,8
Хром	190	92	4,05	16,6	2,13	18
Серебро	–	9	–	0,02	–	0,22
Кадмий	–	3	–	2,78	–	92,6
Свинец	–	1 200	–	690	–	57,5

Химический состав верхнего горизонта почв г. Саранска и его окрестностей, %

Компонент	Местный фон	Жилой район города	Промзона СИС-ЭВС	Промзона СЭЛЗ
SiO ₂	73,69	73,25	69,43	59,74
TiO ₂	0,54	0,42	0,47	0,76
Al ₂ O ₃	6,41	6,39	8,23	14,83
Fe ₂ O ₃	0,47	0,93	1,14	4,03
FeO	2,59	2,08	5,03	1,72
MnO	0,20	0,04	0,06	0,09
CaO	0,47	0,94	2,20	2,67
MgO	0,70	0,90	0,90	1,70
Na ₂ O	0,55	0,50	0,40	1,13
K ₂ O	1,48	1,43	1,26	2,36
P ₂ O ₅	0,14	0,14	0,09	0,19
H ₂ O ⁻	4,98	1,76	1,84	2,76
S _{общая}	< 0,10	0,21	0,20	0,21
ППП	7,20	10,45	8,18	7,35
Сумма	99,42	99,44	99,43	99,54
CO ₂	0,22	0,22	1,32	1,10
Фтор	0,02	0,03	0,04	0,05

Таблица 5

Техногенные геохимические ассоциации в почвах промышленных зон г. Саранска

Завод	Порядок значений <i>K_c</i> химических элементов					
	>300	300...100	100...30	30...10	10...3	3...1,5
СЭЛЗ	Hg	Cd	Pb-Sb-Ag	Mo-Tl-W-Zn	Sn-Cu-Ba-Cr-Ge-Bi-Co	V-Ni-Be-As-B-P
СИС-ЭВС	-	Pb	-	Hg	Mo-W-Cu-V-Zn-Sb	Cd-Ge-Cr-Li-Ag-Bi-B-Sn-Yb-F-As
СК	-	-	-	Pb	Bi-Cu-Sn-Mo-P-Sr	Zn-V-Cr

Таблица 6

Тяжелые металлы в почвах промзоны завода СЭЛЗ

Металл	Вал, мг/кг	Ацетатно-аммонийная вытяжка, мг/кг	Доля подвижных форм, извлекаемых вытяжкой, от вала, %
Медь	160	8,4	5,3
Цинк	300	10,5	3,5
Никель	73	9,66	13,00
Хром	80	2,3	2,9
Кадмий	5	1,22	24,0
Свинец	480	36,4	7,6

воздействию широкой группы опасных веществ. В свою очередь, наличие в производственных цехах пыли, обогащенной тяжелыми металлами, не исключает ее переноса рабочими (на обуви и одежде) в жилые помещения и общественные здания.

Поступление промышленной пыли в атмосферу предопределяет высокий уровень техногенного загрязнения городской среды. Осаждение пыли на подстилающую поверхность приводит к изменению физико-химических характеристик городских почв и к формированию в них техногенных геохимических аномалий, пространственно отражающих устойчивые зоны техногенного загрязнения. Накопление химических элементов в почвах во многом обусловлено тем, что существенное их количество поступает на подстилающую поверхность из атмосферы в форме достаточно труднорастворимых соединений, особенно вблизи источника загрязнения. Концентрированию в верхнем слое почвы тяжелых металлов способствует характерное для условий города подщелачивание почвенной среды, а также, в некоторых случаях, обогащение почв органикой, фосфатами, оксидами железа, марганца и алюминия. Значение имеет также объем пылевыбросов. В частности,

установлено, что размеры и интенсивность образующихся в городских почвах техногенных геохимических аномалий корреляционно связаны с количеством поступающей в атмосферу промышленной пыли и с суммарным содержанием в ней химических элементов [2]. Естественно, что в условиях промышленного города интенсивность накопления химических элементов в почвах может отражать многолетнюю деятельность многих источников загрязнения, но, безусловно, наибольший эффект для конкретной промышленной площадки должны оказывать выбросы расположенного здесь производства.

Выпадение пыли приводит к заметному изменению общего химического состава зональных почв и определяет его высокую пространственную неоднородность в пределах небольших по площади участков территории, что очень редко наблюдается в естественных условиях (табл. 4). Как видим, общий химический состав городских почв, особенно в пределах промышленных зон, существенно отличается от такового фоновых почв, прежде всего, за счет увеличения содержания глинозема, соединений железа, кальция, магния, серы, фтора и заметного уменьшения доли кремнезема.

Воздействие предприятия обуславливает формирование в почвах их территории специфических по качественному составу и особенно по количественному соотношению концентраций элементов (значений K_c) полиэлементных геохимических ассоциаций (табл. 5).

В целом качественный состав техногенных аномалий в почвах промзоны конкретного завода неплохо соотносится с составом его пылевых выбросов. Характерно, что почвы промзон отличаются, как и промышленная пыль, пониженными (по сравнению с природными почвами) содержаниями литофильных элементов (скандия, титана, циркония и др.). Необходимо отметить, что данные по составу пылевых выбросов отражают ситуацию на момент опробования, тогда как почвы кумулируют многолетнее воздействие источников загрязнения. Кроме того, заметное количество пыли и связанных с ней химических элементов, участвуя в процессах атмосферной циркуляции, распространяются и затем осаждаются на более значительной по площади территории, в том числе, далеко за пределами города. Некоторое количество содержащихся в осевшей на почвы пыли поллютантов выносятся за пределы промплощадок в составе поверхностного (талого, дождевого, поливочного) стока. Тем не менее, можно предположить, что с течением времени интенсивность и пространственные размеры техногенных аномалий, фиксируемых почвами, будут увеличиваться в зонах влияния всех обследованных предприятий.

Определенная часть металлов концентрируется в почвах в подвижных формах, что особенно характерно для кадмия и никеля (таблицы 6, 7). Абсолютные концентрации (особенно максимальные) подвижных форм многих металлов нередко заметно превышают содержание их подвижных форм в фоновых почвах, а для подвижных форм некоторых элементов отмечается превышение значений ПДК или валовых фоновых уровней.

Как уже отмечалось, металлы присутствуют в промышленной пыли в относительно устойчивых (в виде оксидов, сульфидов, тонкодисперсных частиц и т.д.) и относительно подвижных (сорбционных, карбонатных, обменных и т.д.) формах. Известно, что максимальное накопление многих

тяжелых металлов наблюдается в наиболее тонких (менее 1 мкм) фракциях атмосферной пыли и аэрозоля твердых частиц; так называемые матричные элементы (алюминий, железо, кремний, натрий, титан, кальций, магний) связаны в основном с более крупными частицами [3, 4]. Тем не менее, как установлено А.А. Волохом [3], кадмий, медь, барий и никель достаточно интенсивно концентрируются на крупных по размеру (2...10 мкм) несущих частицах, с которыми может быть связано более 50 % их валового содержания в атмосферной пыли. Все это определяет тот факт, что процессы последующего закрепления и преобразования металлов в почвах могут быть достаточно сложными. В самом общем виде можно предположить, что после поступления (сухого или мокрого выпадения) на почву пыли и аэрозолей твердых частиц, содержащиеся в них тяжелые металлы способны [4]:

- 1) сорбироваться частицами почвы;
- 2) осаждаться в виде нерастворимых соединений;
- 3) транспортироваться в насыщенном почвенном растворе в более глубокие почвенные горизонты;
- 4) десорбироваться и эмитировать в атмосферу;
- 5) подвергаться воздействию фауны почвы или микробов, приводящему к распаду химических соединений металлов;
- 6) поглощаться корнями растений.

К этому необходимо добавить высокую вероятность включения частиц пыли и связанных с ними химических элементов в состав поверхностного (талого, дождевого, поливочного) стока с городских территорий, их перераспределение и миграцию в местные водоемы и водотоки. Во многих регионах России для преобразования состава пыли и форм нахождения связанных с ней поллютантов большое значение имеет продолжительность периода существования устойчивого снежного покрова и характеристики весеннего снеготаяния.

Закключение

Промышленная пыль, образующаяся на электротехнических предприятиях г. Саранска, Таблица 7

Подвижные формы металлов в городских и фоновых почвах, мг/кг

Район г. Саранска	Никель		Медь		Цинк		Свинец	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Промзона СИС-ЭВС	1,8	3,0	2,3	5,7	66	111	85	254
Центр города	1,0	1,2	0,4	0,7	34	58	5	11
Завод Резинотехника	1,0	2,0	0,2	0,3	59	65	1	2
Южная промзона	1,0	1,2	0,6	0,7	13	15	9	10
Фон	1,0		0,2		5		1	
ПДК	4		3		23		6	

Примечание. 1 – среднее значение; 2 – максимальное значение.

