

УДК 331.436: 658.567.1

Назарова В.В.

ДонНАСА, г. Макеевка

ОЦЕНКА РИСКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ НА СТАДИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Рассматриваются проблемы эмиссии загрязняющих веществ при электрохимических операциях переработки свинцово-кислотных аккумуляторов. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния органических добавок на качественный и количественный состав эмиссии загрязняющих веществ с поверхности электролита, а также оценка риска ингаляционного воздействия на персонал вредных веществ, выделяющихся при электролизе из раствора электролита на основе борфтористоводородной кислоты.

Введение

Рост мирового автомобильного парка обуславливает рост объемов накопления отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) – опасных отходов, подлежащих переработке. В настоящее время в мире доминируют пирометаллургические методы переработки СКА, однако, в связи с ужесточением природоохранного законодательства этот метод является неперспективным. Альтернативным и более безопасным методом переработки СКА является электрохимический метод переработки, распространенный в Италии и Германии. Однако широкому распространению данного метода препятствуют проблемы технологического и экологического характера.

Основной производственной вредностью стадии электролиза при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) являются пары и жидкий аэрозоль растворов электролитов, который выделяется в воздух и содержит в своем составе преимущественно водорастворимые (сернокислые и борфтористые) соли свинца и других соединений.

Несмотря на предусмотренную вентиляционную систему при электрохимических процессах, персонал подвергается воздействию вредных веществ вследствие фугитивной эмиссии из ванн – неконтролируемого выброса загрязнителей в зону дыхания, не улавливаемых системой вентиляции. Кроме того, системы вытяжных зонтов и бортовых отсосов подвержены коррозии вследствие воздействия агрессивных соединений в испарениях и брызгах электролита, что снижает эффективность вентиляции и приводит к воздействию на работающих высоких концентраций вредных веществ [1,2,3].

Основными опасными загрязняющими веществами, которые выделяются на стадии электролиза при переработке СКА, являются фториды, соединения свинца и бора. Фториды, в зависимости от условий процесса и состава электролита, могут быть представлены фтористым водородом (HF), борфтористоводородной кислотой (HBF₄) и трифторидом бора (BF₃), которые обуславливают неодинаковую опасность для персонала, занятого на стадии электролиза.

Известно, что состав раствора электролита влияет на состав выбросов загрязняющих веществ, а также на эффективность процесса переработки СКА [4]. Количественная характеристика выбросов зависит от концентрации соли свинца и кислоты в растворе, а также от вида и концентрации органической добавки, вводимой в электролит для повышения эффективности процесса извлечения свинца [5]. Поэтому исследование зависимости эмиссии загрязняющих веществ от состава раствора электролита представляет актуальную задачу с точки зрения безопасности процесса переработки.

Цель работы

Определение качественного и количественного состава выбросов от электролитических ванн при электрохимической переработке СКА и оценка риска ингаляционного воздействия на персонал соединений фтора, бора и свинца, выделяющихся из ванны при использовании электролитов различного состава.

Основная часть

В качестве модели электрохимической ванны используется прямоугольная электролитическая ячейка из оргстекла рабочим объемом 115 мл. Ток на ячейку подается от источника постоянного тока с регулируемым напряжением с диапазоном силы тока 0-10 А, напряжения – 0-10 В. В качестве катодов применяются свинцовые пластины толщиной 0,1 см размером 3x8 см, и анодные корзины с активной массой электродов аккумулятора. Электролиз проводится при температуре электролита 40°С при перемешивании с помощью лабораторной магнитной мешалки.

Для исследования применялись электролиты с содержанием, г/л: фторборат свинца – 40, свободная борфтористоводородная кислота – 180, борная кислота – 30, и органических добавок – желатина, глицерина, этиленгликоля, смачивателя ДБ в различных концентрациях.

Экспериментальное определение качественного и количественного состава выбросов от электрохимических ванн проводилось с использованием методики [6]. Оценка риска ингаляционного воздействия веществ, присутствующих в выбросах, проводилась в соответствии с методиками [7, 8].

В качестве параметров для оценки неканцерогенного риска использовались референтные уровни воздействия (эталонные дозы и концентрации).

Суточное влияние химического вещества или эталонная доза (RfD) рассчитывалась с помощью следующего уравнения:

$$RfD = RfC \cdot EF \cdot \frac{V_{in}}{BW}, \text{ мг/кг}, \quad (1)$$

где RfC – концентрация загрязняющего вещества в воздухе, мг/м³;

V_{in} – скорость дыхания в помещении, м³/ч;

BW – масса тела, кг;

EF – частота влияния, дней/год.

Для оценки канцерогенных рисков использовались средние суточные дозы (LADD), усредненные с учетом ожидаемой средней продолжительности жизни человека (70 лет), которые рассчитывались согласно уравнения:

$$LADD = I = \frac{C \cdot CR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365}, \quad (2)$$

где LADD – средняя суточная доза или поступление (I), мг/(кг × день);

C – концентрация химического вещества мг/м³;

CR – величина контакта, количество воздуха, вдыхаемого человеком в день, м³/день;

EF – частота действий, число дней/год;

ED – продолжительность действия, годы;

BW – вес тела: средняя масса тела в период экспозиции, кг;

AT – время усреднения; период усреднения экспозиции, число дней;

365 – количество дней в году.

Расчет индивидуального канцерогенного риска, которому подвергается человек в течение года, осуществлялся с использованием данных о величине экспозиции и значения факторов канцерогенного потенциала (фактора наклона). Продолжительность воздействия кан-

церогенных веществ на работающих принималась равной 250 дням в год. Для канцерогенных химических веществ дополнительная вероятность развития рака у индивидуума на всем протяжении всей жизни (CR) оценивалась с учетом среднесуточной дозы в течение жизни (LADD):

$$CR=LADD \cdot SF, \quad (3)$$

где LADD – среднесуточная доза в течение жизни, $мг/(кг \times день)$;

SF – фактор наклона, $(мг/(кг \times день))^{-1}$.

Для свинца фактор наклона равен 0,042 $(мг/(кг \times день))^{-1}$ [9].

Для характеристики риска развития неканцерогенных эффектов чаще используют два показателя: максимальная недействующая доза и минимальная доза, вызывающая пороговый эффект. Данные показатели являются основой для установления уровней минимального риска – эталонных доз (RfD) и концентрации (RfC). Превышение эталонной дозы не обязательно связано с развитием вредного эффекта, но чем выше доза воздействия и чем больше она превышает эталонную, тем больше вероятность его возникновения, однако оценить эту вероятность, используя данный методический подход, невозможно. В связи с этим конечными характеристиками оценки экспозиции на основе эталонных доз и концентраций являются показатели (HQ) и индексы (HI) опасности.

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов для отдельных веществ проводилась на основе расчета показателя опасности по формуле:

$$HQ=\frac{AD}{RfD}, \quad (4)$$

где HQ– показатель опасности;

AD – средняя доза, $мг/кг$;

AC – средняя концентрация, $мг/м^3$;

RfD – эталонная (безопасная) доза, $мг/кг$.

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов при комбинированном и комплексном действии химических соединений проводилась на основе расчета индекса опасности (HI).

Индекс опасности для условий одновременного поступления нескольких веществ одним и тем же путем рассчитывается по формуле:

$$HI=\sum HQ_i, \quad (5)$$

где HQ – показатели опасности для отдельных компонентов смеси влияющих веществ.

Если рассчитанный показатель опасности (HQ) вещества не превышает единицу, то вероятность развития у работающего вредных эффектов при ежедневном поступлении вещества в течение жизни незначительна и такое действие характеризуется как допустимое. Если показатель опасности превышает единицу, то вероятность возникновения вредных эффектов у человека возрастает пропорционально увеличению HQ, однако точно указать величину этой вероятности невозможно. При анализе результатов оценки канцерогенного риска учитывалось, что индивидуальный канцерогенный риск пренебрежимо мал, если $CR \leq 10^{-6}$ и считается недопустимым при $CR > 10^{-4}$.

Результаты определения качественного и количественного состава выбросов от технологического раствора, а также результаты расчета риска хронического и острого воздействия вредных веществ на человека при различных составах раствора электролита приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчет риска хронического и острого воздействия на здоровье человека при разных условиях электролиза

Состав электролита, г/л	Состав выбросов	Концентрация, мкг/м ³	Критич. органы/ системы	RfD, мкг/кг, острое	RfD x10 ³ , мкг/кг, хронич.	HQ, острое	HQ, хронич.
Pb(BF ₄) ₂ – 40; HBF ₄ – 180; H ₃ BO ₃ – 30	BF ₃	4	Р, П	-	6,3	-	13,42
	HF	0,8	ОД, КС	1,8	126	0,0098	0,14
	Неорг. фториды	1	ОД, КС	2,25	117	0,009	0,18
	Свинец	0,4	ЦНС, Р, Г, П	-	4,5	-	1,97
Суммарный индекс опасности (HI)						0,019	15,71
Pb(BF ₄) ₂ – 40; HBF ₄ – 180; H ₃ BO ₃ – 30 + 3 г/л ДБ	BF ₃	1,9	Р, П	-	6,3	-	6,42
	HF	0,5	ОД, КС	1,8	126	0,006	0,08
	Неорг. фториды	1,3	ОД, КС	2,25	117	0,01	0,24
	Свинец	0,26	ЦНС, Р, Г, П	-	4,5	-	1,23
Суммарный индекс опасности(HI)						0,02	7,98
Pb(BF ₄) ₂ – 40; HBF ₄ – 180; H ₃ BO ₃ – 30 + 2,5 г/л этиленглик.	BF ₃	2	Р, П	-	6,3	-	7,96
	HF	0,5	ОД, КС	1,8	126	0,006	0,08
	Неорг. фториды	0,6	ОД, КС	2,25	117	0,006	0,11
	Свинец	0,2	ЦНС, Р, Г, П	-	4,5	-	1,17
Суммарный индекс опасности(HI)						0,01	9,33
Pb(BF ₄) ₂ – 40; HBF ₄ – 180; H ₃ BO ₃ – 30 + 2,5 г/л глицерина	BF ₃	570	Р, П	-	6,3	-	1914,61
	HF	120	ОД, КС	1,8	126	1,4	20,06
	Неорг. фториды	140	ОД, КС	2,25	117	1,34	25,77
	Свинец	60	ЦНС, Р, Г, П	-	4,5	-	281,59
Суммарный индекс опасности(HI)						2,74	2242,03
Pb(BF ₄) ₂ – 40; HBF ₄ – 180; H ₃ BO ₃ – 30 + 3 г/л желатина	BF ₃	410	Р, П	-	6,3	-	1367,58
	HF	85	ОД, КС	1,8	126	1,003	14,33
	Неорг. фториды	100	ОД, КС	2,25	117	0,96	18,41
	Свинец	40	ЦНС, Р, Г, П	-	4,5	-	201,14
Суммарный индекс опасности(HI)						1,96	1601,45

Примечание. Условные обозначения: Р – репродуктивная система; П – почки; ОД – органы дыхания; КС – костная система; ЦНС – центральная нервная система; Г – гормональная система.

В результате исследования установлено, что в процессе электролиза растворов на основе борфтористоводородной кислоты в воздух выделяются трифторид бора, фтористый водород, другие неорганические фториды в виде аэрозолей и соединений свинца.

Наибольший вклад в выброс вносят газообразный трифторид бора, образующийся вследствие разложения борфтористоводородной кислоты на электродах и неорганические соединения фтора, уносимые из ванн в виде аэрозоля пузырьками газа, а также испаряющиеся с поверхности раствора. Наименьшие выбросы соединений фтора, бора и свинца наблюдаются при использовании электролита без добавок органических веществ, наибольшие – при использовании электролита с добавкой глицерина. Полученные данные согласуются с результатами теоретических и экспериментальных исследований [3–5].

Количественный анализ выбросов позволил произвести оценку риска ингаляционного воздействия данных веществ на работающих и оценить влияние состава раствора на величину риска.

Рассчитанные показатели опасности действия загрязняющих веществ для острого ингаляционного действия не превышают единицы, т.е. вероятность развития у работника вредных эффектов при ежедневном поступлении веществ на протяжении жизни незначительна и такое действие характеризуется как допустимое. Однако, показатель опасности действия загрязняющих веществ для хронического ингаляционного воздействия в электролите без добавок, с добавкой этиленгликоля в концентрации 2,5 г/л, желатинов – 3 г/л и глицерина в концентрации 2,5 г/л превышают единицу, а вероятность возникновения хронических заболеваний в этих случаях прямо пропорциональна показателю опасности. Канцерогенный риск является допустимым при использовании растворов электролитов данных составов.

Выводы

Установлен качественный и количественный состав выбросов вредных веществ с поверхности электролитической ванны при электрохимической переработке СКА, который в значительной степени варьируется в зависимости от вида органической добавки в составе раствора электролита.

Результаты оценки риска ингаляционного воздействия вредных веществ на персонал с учетом установленного качественного и количественного состава выбросов с точки зрения уменьшения эмиссии загрязняющих веществ в воздух рабочей зоны, свидетельствуют об эффективности использования в качестве добавки к электролиту смачивателя ДБ и этиленгликоля. Так, по сравнению с электролитом без добавок, электролит с добавкой смачивателя ДБ позволяет снизить риск хронического ингаляционного воздействия в 2 раза. Результаты исследования также свидетельствуют о необходимости поиска и внедрения органических добавок к электролиту для преработки СКА с целью повышения безопасности процесса переработки.

Список литературы

1. Еремина Т.В. Гигиена труда в основных отраслях промышленности: методическое пособие / Т.В. Еремина, И.Г. Тимофеева, Н.И. Гусева / ВСГТУ. – Улан-Удэ, 2004. – 80 с.
2. Yuriev A.I. Use of Surfactants to Reduce Release of Nickel Aerosols during Nickel Electrolysis* Mining and Metallurgical Company «Norilsk Nickel», Mining and Smelting Research Centre / A.I. Yuriev, A.G. Malysheva, A.V. Solonin and L.A. Bolshakov // Chemistry for Sustainable Development. – Norilsk (Russia), 2004. – Vol. 12. – № 4. – P. 473–478.
3. Гасанов В.М. Совершенствование процессов снижения концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны при гальванической обработке металлических элементов на предприятии стройиндустрии : дис. на соиск. степени канд. техн. наук: 05.26.01. – Ростов-на-Дону, 2004. – 126 с.
4. Исаева-Парцвания Н.В. Выбросы вредных веществ при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов в электролите на основе кремнефтористоводородной кислоты / Н.В. Исаева-Парцвания, А.И. Сердюк, А.Б. Ступин // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – Донецьк. – 2005. – Вип.2, Част.2. – С. 303–307.
5. Назарова В.В. Проблемы моделирования и прогнозирования ингаляционного воздействия вредных веществ на рабочих при электрохимических операциях (на примере электрохимического метода утилизации свинцово-кислотных аккумуляторов) // Вісник ДонНАБА. – Макіївка. – 2010. – № 6(86). – С. 139–144.
6. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина. – 1981. – 376 с.
7. Наказ МОЗ № 184 від 13 квітня 2007 р. – К.: МОЗ України, 2007. – 12 с.
8. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду: Отраслевые и ведомственные нормативно-методические документы. Р 2.1.10.1920-04 – М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России. – № 2004. – 143 с.
9. Гореликова Е.И. Свинцовое загрязнение в г. Комсомольске-на-Амуре // Пятый краевой конкурс-конф. молодых ученых и аспирантов. – Хабаровск: Ин-т водных и экологических проблем ДВО РАН, 2003. – С. 78–81.

Рецензент: д.т.н., проф. С.П. Висоцький, АДІ ДВНЗ «ДонНТУ».

Стаття надійшла до редакції 14.10.11
© Назарова В.В., 2011