

Российская академия наук. Сибирское отделение
Государственная публичная научно-техническая библиотека
Новосибирский институт органической химии

Серия "Экология"
Издается с 1989 г.
Вып. 35

В.С. Кобрин, Л.И. Кузубова

**ОПАСНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ
(ТЕХНОЛОГИЯ УПРАВЛЕНИЯ)**

Аналитический обзор

Новосибирск, 1995

ББК Л 500.9

Кобрин В.С., Кузубова Л.И. Опасные органические отходы (технология управления) = Hazardous Organic Wastes (Management Technology): Аналит. обзор / СО РАН, ГПНТБ, НИОХ. - Новосибирск, 1995. - 122 с. - (Сер. Экология. Вып. 35)

В обзоре представлена информация о технологии управления опасными органическими отходами, важными звеньями которой являются сбор, учет, транспортировка и обезвреживание. Первые три стадии позволяют выявить как возможность использования отходов в качестве вторичных материальных ресурсов, импорт или экспорт которых связан с их безопасной транспортировкой, так и определить наиболее эффективный метод обезвреживания отходов, подлежащих уничтожению. Рассмотрены безопасное захоронение отходов (санитарная земляная засыпка, размещение в шахтах, горных выработках и т. п.), сжигание различными способами и биологическая обработка.

Обзор предназначен для специалистов промышленных предприятий, экологов, а также студентов соответствующих специальностей.

Ответственный редактор к.х.н. Г.И. Багрянцев

Обзор подготовили к печати к.х.н. Л.И. Кузубова
к.п.н. О.Л. Лаврик
Н.И. Коновалова

ISBN 5-7623-1079-5

© Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 1995

ВВЕДЕНИЕ

Многokратное увеличение промышленных производств и их химизация, позволяющая добиться резкого сокращения энергетических и трудовых затрат, создали большое число сложных экологических проблем.

В настоящее время общепринято считать основным направлением предотвращения загрязнения объектов окружающей среды, а, следовательно, и устойчивого развития человечества разработку и организацию безотходного производства [1]. Создание безотходных технологий, экологизация существующих - сложный процесс и человечеству еще длительное время предстоит сталкиваться с разными сторонами проблем отходов. Увеличение ассортимента химических веществ, обращающихся в сфере производства и потребления, разнообразие их воздействия на человека и окружающую среду, недостаточность изучения опасных свойств и отдаленных последствий контакта со многими из них, требуют наиболее пристального внимания к вопросам переработки (уничтожения) отходов, причем особое - к органическим.

Органические отходы - отходы, состоящие главным образом из смесей органических соединений. Их опасность чрезвычайно велика, поскольку соединения, входящие в их состав могут оказывать вредное воздействие самостоятельно (фосфорорганические соединения, диоксины и т. д.), давать при хранении или переработке особо токсичные продукты (цианиды, вещества, блокирующие иммунную систему и пр.), генерировать взрыво- и пожароопасные газы и т. п. Именно эти обстоятельства побудили авторов обратить особое внимание на анализ информации об органических отходах.

Значительные объемы отходов, генерируемых в сфере производства, - газовые выбросы и сточные воды. Агрегатное состояние и соотношение загрязняющих компонентов и "разбавителей" вносят серьезные различия в учет, методы транспортировки и их обезвреживание. Специфика этих отходов требует отдельного рассмотрения, и не представлена в данной работе.

Вопросы уничтожения химического оружия, ставшего отходом военной деятельности человека также имеют самостоятельный интерес. Высокая токсичность этих продуктов, особые правила обращения и другие специфические особенности выделяют проблему ликвидации или утилизации химического оружия в отдельную тему для обсуждения.

Любое управление в том числе и отходами начинается с классификации, учета и контроля. Учет и контроль опасных отходов на всех этапах их обращения - важная экологическая проблема, влияющая на все стороны жизни и деятельности человека. Человеческое сообщество уже пришло к пониманию необходимости регламентирования единой системы нормирования, дополненной мерами обязательного исполнения и контроля, всего, что связано с накоплением, транспортировкой, обезвреживанием, утилизацией, переработкой, захоронением опасных химических отходов, а также слежением за экологической ситуацией на всех стадиях обращения отходов.

Многообразие видов отходов, источников их образования, химического состава, физических характеристик, путей утилизации и обезвреживания, порождает различные классификации, приспособленные к решению тех или иных задач управления отходами. Любая классификация условна, единой классификации к настоящему времени нет, поэтому представляется целесообразным рассмотрение различных подходов к классификации отходов как в нашей стране, так и за рубежом.

Авторы считали необходимым рассмотреть некоторые аспекты накопленного в различных странах опыта использования административных и экономических рычагов стимулиро-

вания деятельности по обеспечению экологически приемлемых способов управления отходами. Такой опыт закрепляется, как правило, в нормативных документах, достоинства и недостатки которых в данной работе не обсуждаются, поскольку требуют, по мнению авторов, привлечения набора данных экономического, правового и юридического характера.

Финишные стадии обращения отходов - переработка и захоронение остатков - рассмотрены применительно к наиболее распространенным способам, причем сделана попытка оценки их пригодности для экологически приемлемых способов переработки органических отходов.

Выбор метода обезвреживания отходов определяется многими параметрами: свойствами химических веществ, входящих в отходы, агрегатным состоянием отходов, экономическими, экологическими, техническими, социальными и другими факторами. В обзоре в общем виде рассматриваются основные методы обезвреживания, поскольку к печати готовится сборник, содержащий информацию об обезвреживании конкретных групп отходов и применяемых методах. (По этой причине авторы не уделили достаточного внимания работам Института теплофизики Сибирского отделения Российской академии наук в области использования плазмохимических методов обезвреживания отходов и разработки оборудования для этих целей.)

Комплекс работ, связанных с обезвреживанием органических отходов, требует значительных капитальных вложений, причем ужесточение экологических параметров ведет к резкому их увеличению. Одним из возможных путей снижения расходов, с одной стороны, и возрастания степени обезвреживания высокотоксичных органических соединений, с другой, являются биологические методы очистки. Для привлечения внимания специалистов авторы в достаточно сжатом виде рассмотрели некоторые вопросы биоразложения опасных органических отходов.

Данная работа будет полезна специалистам, занимающимся вопросами экологии, подготовкой и выполнением разного рода программ по экологической безопасности и управлению отходами.

Авторы выражают глубокую признательность Сергею Владимировичу Морозову и Геннадии Ивановичу Багрянцеву за внимательное прочтение рукописи и сделанные ценные замечания.

Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Классификация промышленных отходов является важным и достаточно сложным звеном в технологии их переработки - сбора, обработки, использования, хранения или обезвреживания (захоронения или уничтожения) [2, 3]. Важность классификации отходов обусловлена не только возможностью выбора метода их обезвреживания с учетом, например, токсичности, но, главным образом, возможностью использования отходов в качестве вторичных материальных ресурсов (ВМР) с созданием в последующем малоотходных и ресурсосберегающих технологий. Для более полного использования ВМР необходимы информационно-поисковые системы (ИПС), содержащие данные, основанные на оптимальной классификации отходов. Сложность создания оптимальной классификации отходов связана как со сведениями об их номенклатуре, происхождении, влиянии на окружающую среду, так и с широким набором различных характеристик состава (физико-механических, химических, структурных, санитарно-гигиенических и др.), а также возможными направлениями их дальнейшей обработки и т. д.

1.1. Системы классификации отходов

В настоящее время нет общепринятой стандартной системы классификации промышленных отходов, а существующие общие системы [2 - 4] используют основные принципы разделения отходов:

- по отраслевому принципу (источникам образования);
- агрегатному состоянию;
- производственным циклам;
- направлениям использования.

Как считают авторы работы [2], наиболее распространена и используется на практике классификация отходов по источникам образования, которая делит их по отраслевому принципу: отходы черной металлургии, отходы цветной металлургии, отходы химической промышленности, отходы угольной промышленности и т.д. (см. также [4]). Эта классификация отражена в действующем ГОСТе 25-916-83 "Ресурсы материальные вторичные" [5].

Классификация отходов по агрегатному состоянию - твердые, жидкие (растворы, эмульсии, суспензии), пылегазовые (газы, дымы, пыли), как отмечено в [6], "лишь одна пригодна для использования" из всех существующих систем и позволяет, например, наиболее точно определить любой из промышленных отходов. Примеры подобной классификации представлены на **рис. 1.1** и в **табл. 1.1**, в которой приведены выборочные данные из первоисточника.

Следует отметить, что в классификации отходов, представленной в табл. 1.1, наряду с агрегатным состоянием определен так называемый класс отходов с примерами, что, по-видимому, облегчает процесс классификации идентифицируемых партий отходов.

Авторы монографии [7] поясняют, что после определения агрегатного состояния отходов можно без труда подобрать основные способы их утилизации, превращения и удаления с помощью вышеуказанной классификации. Так, газообразные отходы следует отбирать и хранить в специальных емкостях, жидкие - в герметичных контейнерах, для твердых можно применять более простые методы хранения.



Рис. 1.1. Схема классификации промышленных отходов по агрегатному состоянию [3]

На втором этапе классифицирования отходов выбирают способ обращения с ними в зависимости от категории: горючие, взрывоопасные, негорючие. Хотя для нас совершенно очевидна необходимость учета токсичности отходов.

Система классификации отходов по производственным циклам как и классификация по источникам образования делит отходы по отраслевому принципу и затем более узко - по технологическим стадиям производства основного продукта. Так, в химической промышленности в процессе производства какого-либо органического продукта в качестве отходов по стадийно могут образовываться побочные продукты, не предусмотренные целевым синтезом, достаточно объемные кубовые остатки после ректификации, перегонки и др.

Б.Н. Ласкорин с соавт. [4] считают одной из основных **систему классификации отходов по направлениям использования**, где химические промышленные отходы разделены на группы, подлежащие:

- а) ликвидации без дополнительной обработки (сжигание, санитарные свалки, шламохранилища и т.д.);
- б) повторному использованию в том или ином производстве после дополнительной обработки (разделение фаз, извлечение отдельных элементов, химическая обработка и т.д.);
- в) захоронению или складированию с необходимой предварительной обработкой.

Перечисленные системы классификации, решающие проблему "использования отходов в народном хозяйстве скорее в количественном, чем в качественном плане" [2], не позволяют, однако, судить о природе самих отходов на основе их состава и физико-химических свойств, имеющих часто огромное значение, влияющее на дальнейшую судьбу отходов. В большей мере целесообразность классификации отходов по данным характеристикам касается химических отходов, содержащих соединения, опасность которых для живой природы определяется их токсичностью. Необходимость принимать во внимание качественные характеристики отходов связана с экологическим аспектом или степенью их влияния на окружающую среду, ибо цена, которую платит мировое сообщество за загрязнение окружающей среды токсичными и опасными отходами, бывает слишком высока.

Т а б л и ц а 1.1

Классификация отходов [6]

Класс	Примечание	Примеры
1	2	3
Твердые отходы		
Громоздкие горючие: древесина, бумага, ткань, пластмасса, резина, кожа, уличные и парковые отходы	К категории громоздких относятся отходы такого размера, которые трудно прессовать, сжигать и т.д. Размеры отходов не определяют; определяют размеры и характер оборудования при обработке и захоронении отходов	Шпалы, поддоны, крепь, упаковка, пенопластматериалы, шины, ремни конвейеров, древесный мусор
Горючие небольшого объема: древесина, бумага, ткань, кожа, пластмасса, резина, уличные и парковые отходы	Утилизация отходов не представляет сложности из-за размеров. Данное понятие относится к единице вещества, а не ко всему объему отходов	Обувь, молочная упаковка, уличный мусор
Порошки: органические, металлические неорганические, неметаллические, взрывчатые		Пестициды, химикаты, угольная пыль
Патогенные: ткань, бумага, пластмасса, животные и человеческие отходы, оборудование		
Шламы: хлор-, бром-, фторсодержащие кислые, щелочные	Вещества, кажущиеся твердыми, на самом деле увлажненные водой или органическими жидкостями	
способные реагировать с водой	Твердую часть следует переклассифицировать	
способные реагировать с воздухом	Вещества реагируют с кислородом воздуха или водяным паром	
поддающиеся гниению	Влажная форма любого вещества соответствующего класса или любое другое вещество	
Жидкие отходы		
Сточные воды. Загрязненная вода: хлор-, бром-, фторсодержащие вещества, масла токсичные органические и неорганические и др. загрязнители	Концентрации загрязняющих веществ не позволяют использовать сброс в канализацию	

1	2	3
Жидкие органические: хлор-, бром-, фтор-, серосодержащие, кислые, щелочные, негидролизующиеся, детонирующие, токсичные, опасные и др.	Жидкие при температуре окружающей среды	Почти все растворители, пестициды
Смоли: галоген- и серосодержащие, кислые, щелочные, реагирующие с водой, реакционноспособные мономеры, токсичные, опасные и др.	Вещества полутвердые при низких температурах	Галоген- и серосодержащие углеводороды, коррозионные растворители с низкой pH. Негидролизующиеся вещества, вещества, активно реагирующие с водой
Растворимые металлы		Натрий, кальций
Взвеси: органическая фаза в воде, неорганическая фаза в воде, органическая фаза в жидкой "органике", неорганическая фаза в жидкой "органике"	Жидкие вещества, содержащие твердую фазу, но способные течь. Следует отдельно классифицировать жидкую и твердую фазы	Известковое молоко Натрий в масле
	Газообразные отходы	
Отходы, имеющие запах. Горючие пестициды: твердые, туманобразные, пары. Органические жидкости. Кислотообразующие газы	Данный класс содержит лишь такие газообразные вещества, которые должны пройти обработку перед выбросом в атмосферу	Меркаптан, сероводород, летучие растворители, SO ₂ , HCl

Токсичность веществ (о токсичности см. [8 - 12]) определяется показателями эффективной и летальной дозы ЭД₅₀ и ЛД₅₀, при которых у 50% исследуемых индивидуумов наблюдается соответствующий эффект. ЛД₅₀ считают характеристикой токсичности вещества. Значения токсичности, полученные в опытах с животными, являются основой при законодательном определении предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных (опасных) веществ на рабочем месте или допустимого уровня примесей в питьевой воде или продуктах питания. В международной практике сведения о токсических веществах собираются в единую информационную систему - Международный регистр потенциальных токсичных химических веществ (МРПТХВ). При сравнении токсичности некоторых химических соединений (примеры см. в табл. 1.2) становится очевидной их опасность.

Соответственно опасность промышленных химических отходов, содержащих какое-либо токсическое вещество или набор токсических веществ, определяется классом токсичности этих веществ (расчетный метод определения класса опасности веществ см. в прил. 1) Не случайно в основу системы классификации опасных промышленных отходов, разработанную ВОЗ совместно с программой ООН по окружающей среде [14], положен перечень токсичных и опасных компонентов промышленных отходов. В перечень входят, например, мышьяк и его соединения, ртуть и ее соединения, органические (в том числе хлорированные) растворители, кубовые остатки нефтеперегонки и дистилляции, фармацевтические препараты, канцерогенные полициклические ароматические и галогенорганические соединения за исключением полимерных материалов и некоторых других веществ.

Критерий наличия токсичных химических веществ в отходах использован в определении "опасные химические отходы", в специальных законодательствах развитых стран. Приведем некоторые примеры из [15]:

Т а б л и ц а 1.2

Примеры токсичности различных веществ [13]

Класс токсичности	Вещество	Допустимая доза при ежедневном потреблении, мкг/кг
Очень токсичные	Ботулинотоксин	0,00000003
	Синильная кислота	0,7-1,0
	Оксид мышьяка	1,4-4,3
	Пары хлорида ртути	2,9-14,3
	Паратион	4,3-14,3
Токсичные	Нитрат натрия	57-86
	Барбитураты	57-143
Умеренно токсичные	ДДТ	143-430
	Четыреххлористый углерод	457-686
	Метанол	357-1140
Практически не токсичные	Этанол	3300
	Поваренная соль	7150-14300

Франция: отходы могут быть отнесены к опасным предприятием, генерирующим их, транспортирующим или обезвреживающим в тех случаях, если отходы производят неприятные и вредные воздействия на почву, растения, животных, загрязняют воду и воздух, вызывают деградацию пейзажа в окрестностях и опасны для человека и окружающей среды (Ст. 8 и 2, Закон N 75 - 633; июль 16, 1975 г.);

Германия: специальные отходы коммерческих и торговых предприятий, природа, состав и качество которых опасны для здоровья человека, воздуха, воды. Это воспламеняющиеся или взрывоопасные вещества. Обезвреживание их должно производиться строго в соответствии с предписаниями закона (Федеральный закон по обезвреживанию отходов, 1972, дополненный 1976 г.);

Нидерланды: опасные отходы состоят в целом или содержат частично химикаты, указанные в общем Административном списке, или отходы тех химических технологий, которые отмечены в аналогичном списке (Закон о химических отходах, 1977 г.);

Великобритания: отходы, часть которых обладает ядовитыми, а также опасными или загрязняющими свойствами, присутствие их на Земле способно повышать экологическую опасность (Закон об обезвреживании ядовитых отходов, 1972 г.: Контроль загрязнений, 1974 г.).

По определению Resource Conservation and Recovery Actus (RCRA) в США к опасным относятся твердые или комбинированные с твердыми веществами отходы, которые из-за их количества, концентрации, физических, химических или инфекционных характеристик могут повышать смертность или увеличивать число серьезных заболеваний, т. е. обуславливают значительную настоящую или потенциальную опасность для здоровья и окружающей среды при неправильной переработке, хранении, транспортировке или размещении, т. е. при неправильном управлении ими. В дополнение к этому Environmental Protection Agency (EPA) установило четыре характеристики - воспламеняемость, корродирующая и реакционная способность, а также токсичность - как критерии при экспертной оценке степени опасности химических соединений [15, 16].

Перечень химикатов, попадающих под вышеуказанное определение, был разработан и пополняется EPA. К настоящему времени он насчитывает более 55 тыс. соединений [17].

Соответственно любые отходы, содержащие соединения, входящие в данный перечень, относятся к категории опасных. ЕРА отмечает, что особую опасность для окружающей среды представляют различного рода шламы, в которых концентрация токсичных соединений бывает очень высока, поэтому сведения об источниках их образования и составе имеют первоочередное значение, так как позволяют подбирать технологию обработки таких отходов. Следует особо отметить, что степень опасности отходов зависит не только от класса и концентрации содержащихся в них токсических веществ, но и от синергического эффекта нескольких химических компонентов.

В определенный ЕРА перечень опасных отходов входят шламовые отходы и остатки, получаемые в различных отраслях промышленности [18], в частности:

Производство продуктов консервации древесины:

кубовые шламы, получаемые при обработке сточных вод производства составов для консервации древесины, в которых используются креозот и пентахлорфенол.

Производство неорганических пигментов:

1. Шламы, получаемые при обработке стоков в производстве неорганических пигментов (хром желтый и хром оранжевый, молибден оранжевый, цинк желтый, хром зеленый и др.).
2. Части печей, в которых производился оксид хрома зеленый.

Производство органических продуктов:

1. Кубовые остатки дистилляции в производстве ацетальдегида из этилена.
2. Кубовая жидкость от отгонной колонны стоков производства акрилонитрила.
3. Кубовые остатки окончательной очистки акрилонитрила.
4. Жидкие остатки колонны выделения ацетонитрила в производстве акрилонитрила.
5. Кубовые остатки дистилляции хлористого бензила.
6. Тяжелые остатки и осадки дистилляции в производстве четыреххлористого углерода.
7. Тяжелые остатки колонны очистки в производстве эпихлоргидрина.
8. Тяжелые остатки фракционирования в производстве хлористого этила.
9. Тяжелые остатки дистилляции дихлорэтана.
10. Тяжелые остатки дистилляции винилхлорида в его производстве.
11. Жидкий отработанный сурьмяный катализатор в производстве фторметанов.
12. Кубовые смолистые остатки в производстве фенола и ацетона кумольным способом.
13. Легкие остатки дистилляции в производстве фталевого ангидрида и нафталина.
14. Остатки дистилляции в производстве нитробензола нитрованием бензола.
15. Остатки центрифугирования в производстве диизоцианатов.
16. Отработанный катализатор производства 1,1,1-трихлорэтана.
17. Отходы производственной отдувочной колонны в производстве 1,1,1-трихлорэтана.
18. Кубовые и тяжелые остатки совместного производства три- и перхлорэтиленов.

Производство пестицидов:

1. Солевые полупродукты, получаемые в производстве гербицида $\text{CH}_4\text{AsNaO}_3$.
2. Шламы обработки стоков в производстве хлордана.
3. Стоки и скрубберные жидкости процесса хлорирования циклопентадиена в производстве хлордана.
4. Шламы обработки стоков в производстве креозота.
5. Дистилляционные остатки при извлечении толуола в производстве дисульфотона.
6. Шламы обработки стоков в производстве дисульфотона.
7. Стоки и промывные воды производства фората.
8. Шламы обработки стоков производства токсафена.
9. Тяжелые остатки дистилляции тетрахлорбензола в производстве 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты.
10. Отходы 2,6-дихлорфенола в производстве 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Производство взрывчатых веществ:

1. Шламы обработки стоков производства и переработки взрывчатых веществ.
2. Активированный уголь, использовавшийся для очистки стоков, содержащих взрывчатые вещества.
3. Шламы обработки стоков в производстве свинецсодержащих взрывчатых соединений.
4. Розово-красные стоки производства тринитротолуола.

Нефтеперегонка:

1. Флотоконцентрат (пена) процесса очистки стоков нефтеперегонки.
2. Эмульсионные и твердые частицы.
3. Различные шламы.

Другие производства:

1. Галогенсодержащие растворители, применяемые для обезжиривания тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, метиленхлорид, 1,1,1-трихлорэтан, четыреххлористый углерод, фторхлоруглеводороды и шламы, получаемые при регенерации этих растворителей.
2. Растворители, не содержащие галогенов: ксилол, ацетон, этилацетат, этилбензол, диэтиловый эфир, н-бутиловый спирт, циклогексанон, крезолы, нитробензол, метанол, толуол, метилэтил- и метилизобутилкетоны, сероуглерод, изобутанол, пиридин и кубовые остатки регенерации этих растворителей.

В перечень входят также отходы черной металлургии, производство меди, свинца, цинка, шламы гальванических цехов, шламы скрубберных жидкостей, получаемых при обработке отходящих и продувочных газов коксовых печей.

И.П. Наркевич считает [3], что совместное рассмотрение перечня опасных промышленных отходов и схемы классификации отходов дает возможность предварительно определить наиболее рациональный метод утилизации или удаления отходов. Идентичный подход рекомендован в монографии [17], причем вопрос об опасности промышленных отходов предлагается решать с помощью диаграммы, разработанной EPA (**рис. 1.2**). Используя диаграмму опасности отходов и одну из систем классификаций, принятых в США (**см. табл. 1.2**), можно также выбрать оптимальный способ их обработки.

Потенциальная опасность отходов, представленных в **табл. 1.3**, а также методы обращения с ними, приведены для целого класса или определенной группы отходов. Так, жидкие или газообразные отходы, как правило, сжигают или подвергают химической обработке (исключением является захоронение в океане). Осадки, зола или шлам, образующиеся в результате химических реакций, относят к соответствующим категориям отходов в зависимости от их состава и выбирают соответствующий метод обращения с ними, учитывая степень возможной опасности. Для химических отходов, имеющих сложный состав и поэтому особые условия обработки, что выявляется при конкретном определении вида отходов, составляются схемы классификации специфических видов промышленных отходов.

Как видно, системы классификации отходов, используемые в США, а именно: по источникам образования; скорости образования (отражает технологию производства); агрегатному состоянию и его качественным характеристикам; потенциальной опасности; методам рекуперации - отражают как сырьевой, так и экологический аспекты проблемы отходов.

В нашей стране классификация опасных химических отходов проводится на основе Временного классификатора токсичных промышленных отходов [19] (прил. 2) и документа "Предельное содержание токсичных соединений в промышленных отходах, обуславливающее отнесение этих отходов к категории по токсичности" [20]. По аналогии с МРПТХВ, а также как часть этой системы, Госсанэпиднадзор РФ создает "Федеральный регистр потенциально токсичных химических и биологических веществ" (ФРПТВ). Кроме того разработана классификация основных видов ВМР [2], охватывающая их важнейшие характеристики, выбранные на основе анализа литературных данных по системам классификации отходов. Параметры, по которым характеризуются отходы как ВМР, в рамках предложенной классификации следующие [21]:

1. Общая характеристика.
2. Источник образования отхода.
3. Влияние на окружающую среду.
4. Возможные направления использования.
5. Степень отработанности технологических процессов.

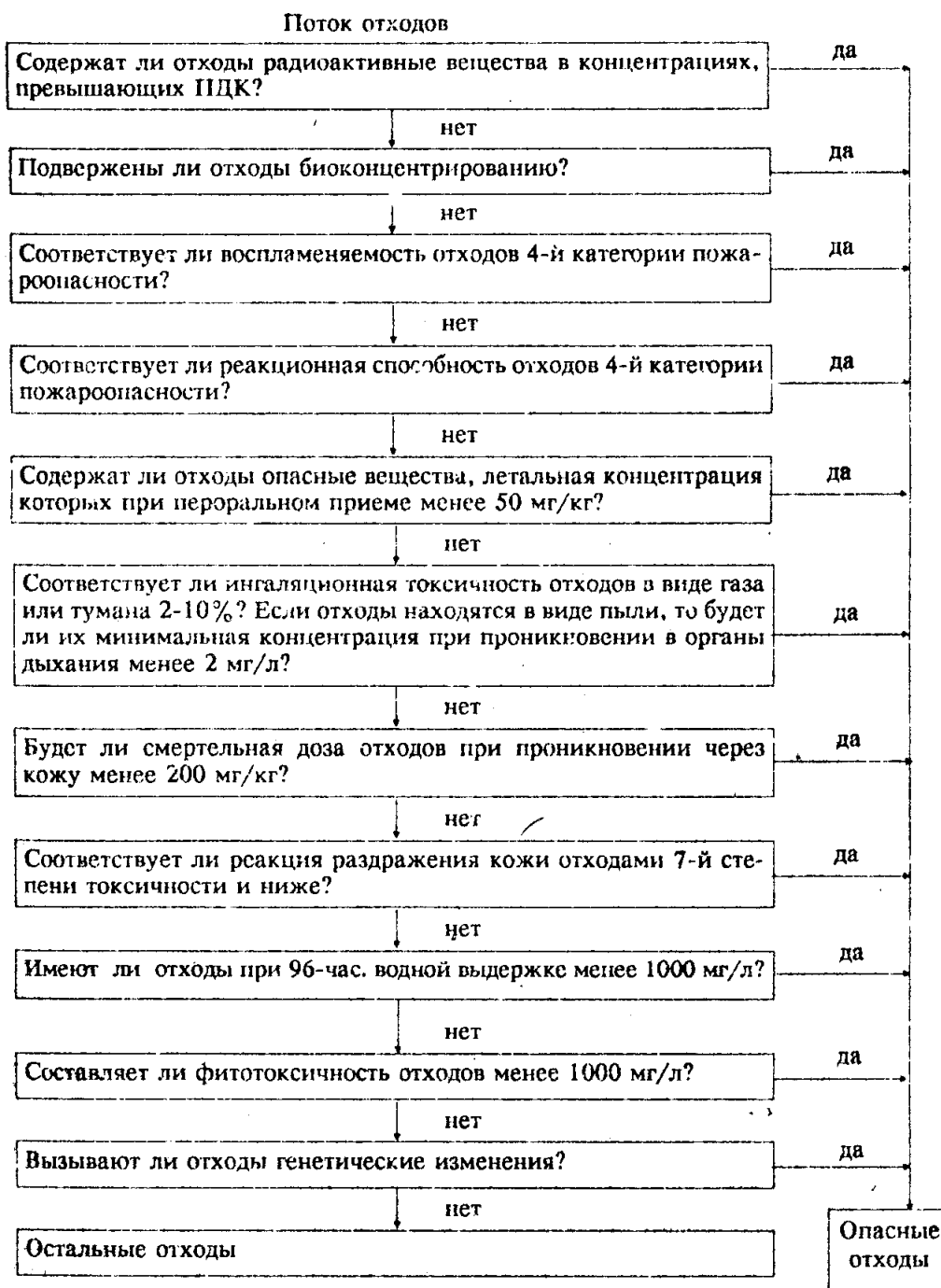


Рис. 1.2. Блок-схема оценки опасности отходов в рамках классификационной модели [7]

Таблица 1.3

Потенциально опасные отходы и методы их утилизации

Классификация отходов	Потенциально опасные								
	токсичные	взрывоопасные	патогенные	радиоактивные	стандартное хранение	специальное хранение	стандартный сбор	специальный сбор	стандартный трубопровод
Твердые:									
подверженные гниению			x		x		x		
громоздкие горючие						x		x	
громоздкие негорючие						x		x	
небольшие горючие					x				
небольшие негорючие ¹					x		x		
банки, бутылки и т.п.	x	x	x	x	x	x	x	x	
газовые цилиндры		x				x		x	
порошки		x				x		x	
патогенные	x		x	x		x		x	
шламы строительные				x	x				
автомобильный лом				x		x			
радиоактивные				x		x		x	
Жидкие:									
сточные воды									x
загрязненная вода ²	x			x		x		x	x
жидкие органич. вещества ²	x		x			x		x	x
смолы	x	x				x		x	x
шламы ²	x					x		x	x
Газообразные⁴									
с запахом	x	x			x			x	
горючие		x			x			x	
органические	x	x			x			x	
кислые	x	x			x			x	

¹ Только для оболочки.² Выбор трубопровода зависит от характера загрязнения.³ Требуется разрешение или запрет местных властей (нерекомендуемый способ).⁴ Окончательное захоронение требует перевода в твердое состояние.

специальный трубопровод	Способ обработки									
	прессование	размельчение	пульпирование	комплетирование	сжигание	сжигание (жидкости)	специальное сжигание	химическая обработка	санитарная свалка	захоронение океаническое
		x	x	x	x				x	
	x	x			x		x		x	
	x	x							x	
	x	x	x	x	x				x	
	x	x							x	
							x		x	
							x		x	
					x		x	x	x	x
		x					x		x	
	x	x					x		x	x
								x	x	
								x	x	
								x	x	

Несмотря на то, что предложенная система включает основные характеристики отходов, на основе анализа существующих систем классификации, В.А. Улицкий с соавт. [2] считают, что отходы следует классифицировать по более широкому набору параметров:

по источникам образования (отраслевой признак);
территориальному признаку;
агрегатному состоянию;
категории опасности;
составу, физико-химическим свойствам, примесному составу и пр.;
количественным оценкам;
производственным циклам;
методам рекуперации, удаления, захоронения, уничтожения;
направлениям использования;
степени очередности рекуперации или захоронения.

Разумеется, указанные признаки классификации следует использовать для паспортизации отходов.

Авторы работы [2] отмечают, что "введение территориального признака является актуальным, так как в соответствии с современной экономической политикой управление народным хозяйством, в основном, должно осуществляться на региональном уровне".

1.2. Сертификация отходов

Проведение классификации, вовлекающей наряду с количественными качественными характеристики отходов, невозможно без анализа, позволяющего охарактеризовать их с помощью определенного набора параметров (общих, физических, химических и т. д.), составляющих основу паспорта отходов.

Выбор оптимального набора паспортных параметров определяется не только необходимостью определения судьбы отходов, в том числе использования их в качестве ВМР, но и с учетом различных экологических факторов.

Формы паспортизации отходов могут быть трех видов [2]: учетно-статистические; кадастровые; экологические.

Учетно-статистическая паспортизация является сводом отраслевых, региональных, государственных сведений об отходах и выполняется в соответствующей форме статистической отчетности (см. прил. форма 2 "Токсичные отходы").

Основная цель кадастровой формы паспортизации отходов - предложение их в качестве ВМР.

Экологическая форма паспортизации отходов - необходимый элемент не только экологического паспорта промышленного предприятия¹, но и составная часть всех форм паспортизации отходов.

Как видно, паспортизация отходов по данным формам включает многие параметры, часто являющиеся общими для той или иной формы. Кроме того, паспортные данные отходов в определенной системе их классификации являются объектом как внутри-, так и межгосударственного использования. Это требует унификации методологии сертификации отходов, методов их анализа, а также формы, отражающей результаты анализов.

Методология сертификации промышленных отходов, рассмотренная в работе [23] и представленная на **рис. 1.3**, в определенной степени унифицирована. Результаты аналитических исследований отходов, выполненные в соответствии с данной схемой, оформляются по определенной стандартизованной (паспортной) форме, отражающей аспекты идентификации

¹ Паспортизация промышленных предприятий в нашей стране проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.0.0.04.90 [22].

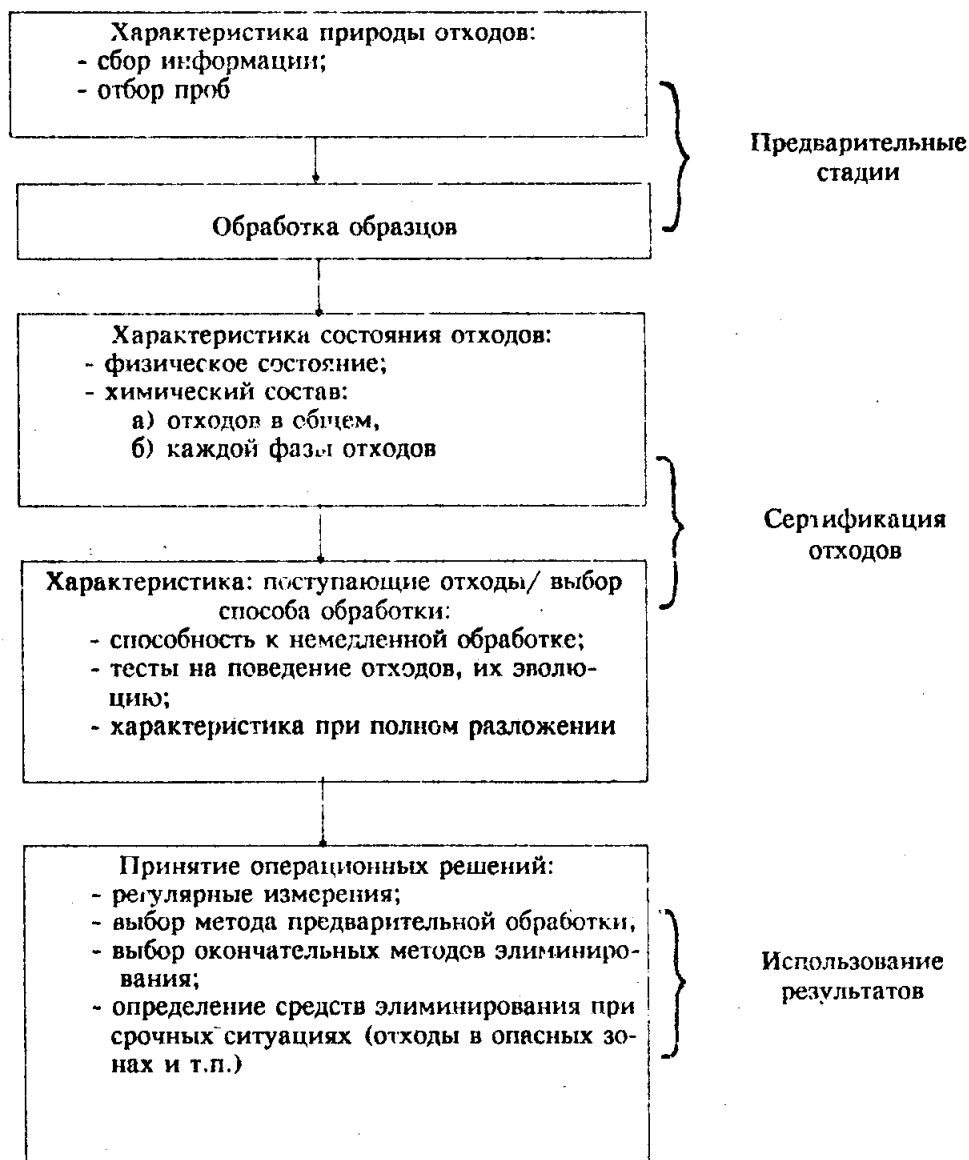


Рис. 1.3. Методология сертификации (паспортизации) промышленных отходов [23]

производства и непосредственно отходов, условий образования отходов по технологии (сырье, технологический процесс), данные по безопасности отходов (природа и степень риска, присутствие специфических составляющих, наличие инструкций по безопасности), физические и химические параметры, известные свойства и способность к переработке, а также сведения о превращениях, происходящих в отходах при хранении.

Как видно из схемы, начальным элементом сертификации отходов является сбор информации, при этом легче определять компоненты, составляющие отходы на стадиях их генерации до смешения с другими продуктами, когда происходит образование сложной композиции. Проблема сертификации отходов в местах их переработки значительно усложняется.

Процедура отбора проб из-за разнообразия характеристик, состояния и расположения отходов не может быть универсальной. Однако существует ряд общих рекомендаций, которые могут быть интегрированы в стандартные методы [24].

Непосредственно сертификация отходов включает описание их физического состояния и химического состава, что позволяет, используя основные критерии, характеризовать отходы как опасные, а также классифицировать их по какой-либо выбранной системе.

Сертификация отходов по физическому состоянию может быть проведена по следующим характеристикам:

1. Форма отходов (состояние, общий вид)¹:

- твердые отходы (разбивающиеся на куски размером ... мм, крошащиеся/некрошащиеся, растворимые в воде/нерастворимые);

- жидкие отходы (водные, неводные, смешанные, несмешивающиеся водная и неводная фазы);

- пастообразные.

2. Идентификация компонентов фаз (общее число фаз).

3. Соотношение компонентов фаз (в %):

- твердая фаза (содержание в отходах по объему, по массе);

- водная фаза (содержание в отходах по объему, по массе);

- жидкая неводная, несмешивающаяся фаза (содержание в отходах по объему, по массе).

4. Возможность разделения компонентов фаз:

- самопроизвольного (в случае твердых или пастообразных отходов - имеется ли возможность разделения с помощью жидкости; в случае жидких отходов - выделение твердой фазы седиментацией);

- стандартными лабораторными методами: декантацией, фильтрацией, центрифугированием, прессованием, другими методами; разделение обычными методами невозможно.

5. Визуальные и органолептические характеристики:

- вид (отходы в целом, твердая и жидкая фазы - гомогенные, гетерогенные);

- цвет (в целом, по фазам);

- мутность жидкой фазы;

- запах (без запаха, детектируемый запах, естественный, интенсивный, характерный переносимый, вредный, безвредный).

Сертификация отходов по химическому составу, как отмечено в [23], по техническим и экономическим причинам не может быть полной. Даже при доступности многих аналитических методов при идентификации состава промышленных отходов трудности и различные ограничения возникают, начиная с отбора проб, подготовки образца к анализу (использование доступных аналитических приемов, совместимых с выбранным методом анализа) и т. д. Аналитическая характеристика отходов может дополняться сведениями об их устойчивости в окружающей среде, что в свою очередь зависит от структуры химических веществ, составляющих отходы, их взаимодействия, способности к миграции и ее скорости в естественных условиях. Эти сведения могут быть получены определением ряда характеристик, описанных в [23] (табл. 1.4).

Они отражают способность соединений, составляющих отходы, изменяться в различных условиях обработки, включая полное разложение. Таким образом может быть проведена сертификация (и более узкая классификация) отходов по методам обработки. Важными характеристиками в таком случае являются [23]:

- при промежуточной обработке (жидкие отходы, отстой, влажные отходы): кислотность-основность, редокс-нейтрализация (рН, редокс-потенциал, энергия окисления или восстановления); фильтрационные характеристики (сопротивление фильтрации, коэффициент сжимаемости, вязкость); способность к гравитационному уплотнению (удельный вес или кривая седиментационного уплотнения); способность к отверждению - тест на обработку отходов (механическое сопротивление относительно изгиба, давление, удар, способность к высушиванию, замораживанию, тесты на выщелачиваемость);

- при сжигании отходов: проблемы сжигания (теплотворная способность, содержание воды, точка воспламенения); безопасность и защита персонала и установок (определение щелочей, серы, галогенов, тяжелых металлов); предотвращение загрязнения атмосферы (пыль, способная к воспламенению или сублимации, токсичные газы CO, HCN, галогены, галогено-

¹ В данном обзоре не рассматриваются газообразные отходы и промышленные сточные воды.

Тесты, определяющие трансформацию отходов в условиях окружающей среды [23]

Категория фактора риска	Основные свойства, принимаемые во внимание	Метод определения
Мобильность отходов	Физическое состояние	Измерения и характеристика относительной пропорции составляющих фаз (в частности, жидкой); - степень дисперсности (гранулометрически) твердой фазы и жидких, не смешивающихся фаз; - измерение вязкости жидкой фазы
Устойчивость отходов	Химическая устойчивость	Кинетика превращений отходов после перемешивания с почвой (лабораторный тест)
	Биологическая устойчивость	Измерение биоразлагаемости; определение окончательного состояния отходов
Загрязняющий потенциал отходов	Средний срок генерирования загрязнений	Характеристика жидкой фракции (анализ и определение критерия общего загрязнения): - конечного состояния отходов (тесты инкубационный и во времени...) - потенциально растворимой части (тесты, ускоряющие выплывание)
Опасность (токсичность) генерируемого растворимого загрязнения	Токсичность	Токсичность по отношению к живым организмам
	Патогенность	Микробиологические анализы
	Критерий качества различного вида вод по отношению к их возможной утилизации	Анализ (измерения основных свойств, коррозионность, склонность к образованию накипи и т.д.); - данные по ограничениям утилизации
Устойчивость генерируемого растворимого загрязнения	Аэробная и анаэробная биоразлагаемость	Измерение БПК [*] : - респирометрические измерения; - измерение полной биоразлагаемости; - тесты биологической обработки.
	Абсорбируемость	Изотермы активированного угля
	Способность к связыванию ионным обменом	Изотермы поглощения глиной

* БПК - биологическое поглощение кислорода

водороды, SO₂, NO_x, пары металлов и их оксиды (ртути, молибдена и др.); остаток после сжигания (полный анализ, растворимая часть);

- захоронение отходов в земле без дополнительного анализа применимо для нетоксичных отходов (характеристики сельскохозяйственной ценности отходов и возможность их разложения в почве, удобряющие элементы, органические гуминовые вещества, летучие вещества, окисляемость, элементы и токсичные минералы, идентификация патогенных микроорганизмов, вегетационные тесты).

Вышеприведенные характеристики показывают сложность и широту проблем сертификации промышленных отходов, однако ступенчатый анализ и классификация промышленных отходов необходимы и целесообразны с точки зрения практической деятельности общества, проявляющего все больший интерес к отходам как ВМР. При этом паспортные данные отходов помогают определить эффективные, в том числе нетрадиционные, пути использова-

ния вторичного сырья, планировать его наиболее полное использование, решать другие вопросы экологии, экономики, управления ресурсами, проводить ресурсосберегающую политику. Облегчить решение данных проблем может информация об отходах, собираемая в банки данных (БД), основанные на содержании классификационных систем и паспортов отходов. Использование информации в дальнейшем возможно с помощью автоматизированной поисковой системы.

Для объединения информации об отходах в единую систему необходимо кодирование отходов. Например, в США при сборе информации в БД вещества (отходы) классифицируют по названию, общему описанию, принятому наименованию и химическому составу. Индексы указывают на опасные качества, приемлемые методы захоронения и недопустимые методы обращения. Индексы, которые отражают опасные качества, токсичность, взрывоопасность и воспламеняемость, патогенность и радиоактивность, признаются главными.

При отсутствии централизованного БД по промышленным отходам система их кодирования, предложенная в работе [3], используется для классификации отходов при создании картотеки отходов, т.е. паспортизации отходов на каждом заводе, в подотрасли и в промышленности в целом.

По предложению И.П. Наркевича [3], кодируются отрасли, природа отхода, агрегатное состояние и т. д. Например, химическая промышленность будет иметь код А, и все отходы, генерируемые в ней, будут обозначены этим кодом (табл. 1.5). Далее идет подкод, указывающий природу отходов. Например, кислые отходы имеют подкод 1, который затем подразделяется по типам кислот: серная - 01, фосфорная - 02, азотная - 03 и т.д. Внизу подкода, указывающего конкретный тип соединения, входящего в подкод, необходимо указать агрегатное состояние отходов: ж - жидкие, г - газообразные, т - твердые и ш - шламовые. Щелочные отходы обозначаются подкодом 2, затем они подразделяются по типам оснований: NaOH имеет подкод 01, KOH - 02, Ca(OH)₂ - 03 и т. д.

Таким образом, полный код отхода включает первую букву (А, Б, В, и т. д.), обозначающую промышленность, в которой они получаются (химическая, металлургическая, нефтехимическая и т. д.), затем цифры 1, 2, 3, 4..., указывающие основную группу отходов (кислые, щелочные, цианосодержащие и т. д.) и затем подкод 01, 02, 03, ..., обозначающий конкретное химическое соединение, преобладающее в этом отходе и, наконец, индекс агрегатного состояния (ж, г, т, ш). Например, если код отхода А.2.01ж, это означает, что он производился в химической промышленности, представляет раствор, относится к группе щелочей и содержит в качестве основного компонента NaOH. Карточка промышленного отхода, по предложению [3], может иметь следующий вид;

Форма карточки промышленного отхода [21]

Код отхода	Объем, т/год	Состав, %	Категория токсичности	Метод утилизации (удаления)		Последующие операции
				используемый	рекомендуемый	

В ней отражена информация, включающая более детальное описание типа отхода и его природы: накопившееся и производимое ежегодно количество, состав, включая концентрацию токсичных компонентов, класс токсичности, существующие и возможные методы утилизации и удаления.

Проблемы инвентаризации промышленных токсичных отходов в нашей стране решаются следующим образом. Производственные объединения, комбинаты, предприятия, организации промышленности и сельского хозяйства, в производстве которых образуются, складываются (захораниваются), используются, обезвреживаются (уничтожаются) токсичные отходы, проводят их одновременный учет по форме N 2 "Токсичные отходы". Форма заполняется

Система кодирования промышленных отходов [3]

Группы и подгруппы отходов	Подход по группе отходов	Подход по основному компоненту и агрегатному состоянию	Полный код отхода
Химическая - А			
Кислотосодержащие	1		
неорганические кислоты:			
серная		01ж	А.1.01ж
фосфорная		02ж	А.1.02ж
азотная		03ж	А.1.03ж
соляная		04ж	А.1.04ж
фтористоводородная		05ж	А.1.05ж
органические кислоты:			
уксусная		06ж	А.1.06ж
Щелочесодержащие	2		
гидроксид натрия		01ж	А.2.01ж
гидроксид калия		02ж	А.2.02ж
гидроксид кальция		03ж	А.2.03ж
Цианиды	3		
калия и натрия		01ж	А.3.01ж
железа		02ж	А.3.02ж
Металлургия - Б			
Кислотосодержащие	1		
серная		01ж	Б.1.01ж
соляная		04ж	Б.1.04ж
Машиностроение - В			
и т.д.			

на основании паспорта отходов предприятия, при этом отходы классифицируются согласно ГОСТ 12.1.007-76 [25] на четыре класса опасности: 1 - вещества чрезвычайно опасные; 2 - высокоопасные; 3 - умеренно опасные и 4 - малоопасные. Каждая группа и вид токсичных отходов кодируется. Кроме того, определяются их физические характеристики и химический состав. В учетной форме должны быть приведены данные о наиболее токсичных компонентах отходов, а также о применяемых и рекомендуемых методах утилизации, обезвреживания и захоронения отходов.

Отчетная форма направлялась в статуправление страны, данные были использованы для пополнения банка данных по ВМР. По сведениям, приведенным в [2], в нашей стране в системе Госстандарта (ВНИЦТиВ) был создан и функционировал Госматериалбанк, в котором сосредоточена информация о веществах, материалах, технологиях и других данных, необходимых для проведения НИР, ОКР и других разработок. При Госнабве во ВНИИР аттестован в системе ГССД специализированный банк данных по ВМР (СБД ВМР). Как отмечают авторы [2], участвовавшие в формировании банка, работа по созданию подобного банка требует формализации данных технических паспортов отходов и представления их в виде машиноориентированных баз данных в обменном формате. Формализация БД по ВМР позволяет с помощью информационных сетей связать данные о материалах и веществах, накопленных в различных информационно-поисковых системах ведомств, предприятий, организаций, в единый массив, пригодный для решения комплекса задач по управлению процессами образования и использования ВМР.

В целом, основные аспекты концепции технической паспортизации ВМР авторы [2] изложили в виде схемы, изображенной на **рис. 1.4**. Схема отражает связи между различными

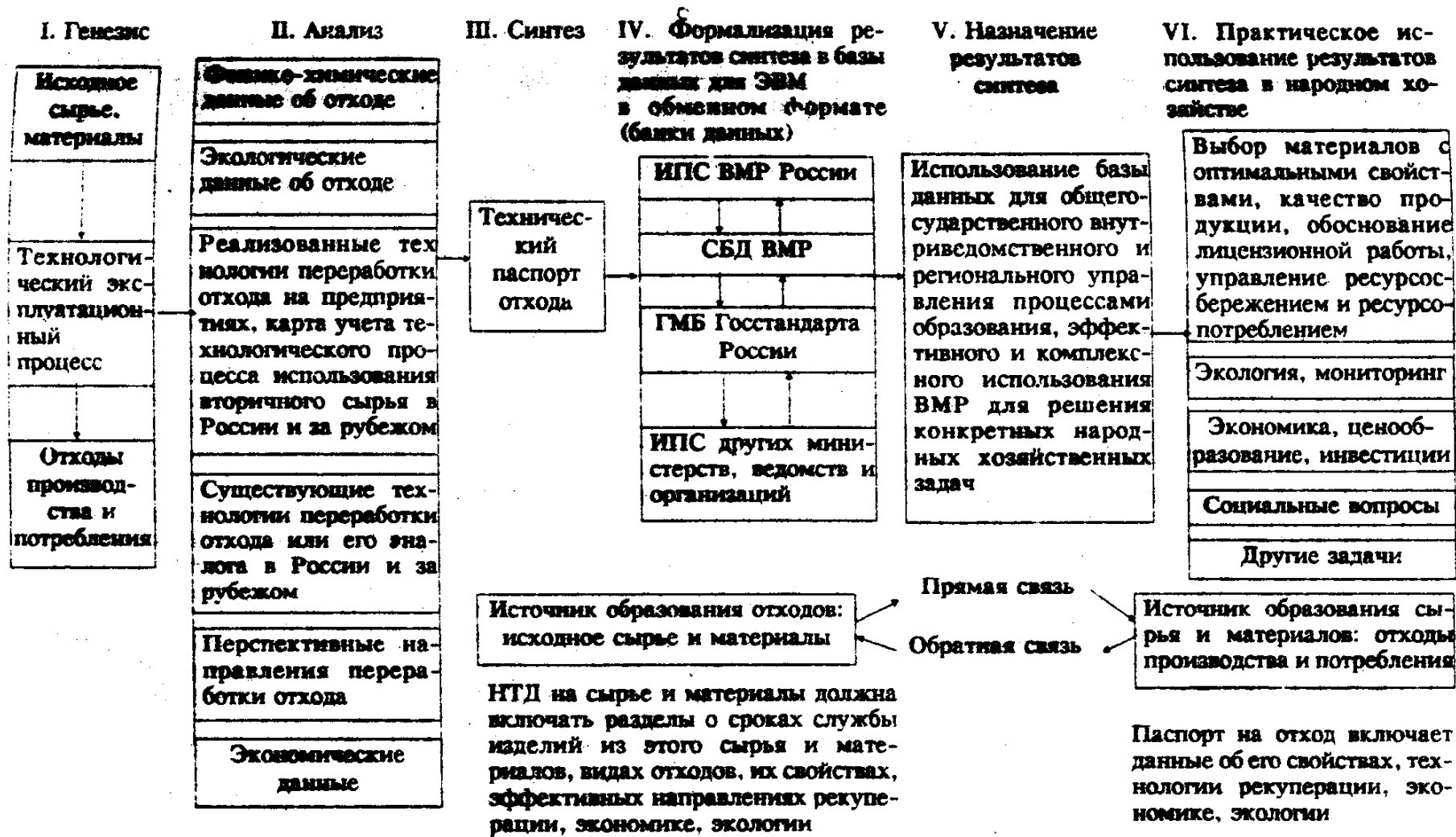


Рис. 1.4. Основные аспекты концепции технической паспортизации ВМР [2]

этапами вовлечения промышленных отходов в хозяйственный оборот с тем, чтобы извлечь из этого экономическую выгоду и уменьшить ущерб окружающей среде.

Из всех этапов обращения с промышленными отходами центральным и наиболее трудоемким является анализ, заключающийся не только в проведении научно-исследовательской аналитической и экспериментальной работы по изучению типичных физико-химических и технологических свойств отходов, но и в обобщении литературных данных, имеющих в стране и за рубежом. Этап анализа отходов тесно связан с принятием решения о выборе технологии обработки, определяющей и экологию, и экономику как перерабатываемых отходов, так и продуктов, образующихся в результате обработки.

Рассмотрим кратко общий подход к анализу, в частности, промышленных химических отходов и определение некоторых наиболее типичных характеристик, знание которых необходимо при последующих операциях с отходами.

1.3. Анализ отходов

Изучение промышленных химических, в том числе опасных, отходов, имеющих разнообразные физико-химические свойства, с целью их классификации и дальнейшей обработки связано с выбором процедуры отбора проб и методов анализа. Промышленные отходы могут быть в газообразном, жидком, пастообразном и твердом состоянии, включать десятки и даже сотни различных соединений, находиться в бочках, цистернах, в каком-либо резервуаре или другой части оборудования на производстве, например, на ленте транспортера, содержаться в определенной груде (куче), быть разбросанными на земле или захороненными в ней. В связи с этим, наряду с использованием утвержденных методов отбора проб и их анализа, часто необходимы нестандартные условия подготовки и исследования отходов.

Как отмечено в [24, 26], программы отбора проб отходов и их последующий анализ часто трудны, сложны и дороги. Успех идентификации отходов зависит от правильности выбора стратегии и тактики планирования и исполнения анализа и знаний в этой области. Так, например, при выбранной стратегии отбора проб детали последующей тактики касаются выбора оборудования, упаковки и транспортировки проб, возможности их совместного или раздельного анализа и многих других деталей, в том числе относящихся к технике безопасности.

Отбор проб промышленных химических отходов может быть простым случайным, случайным многопрофильным, случайным систематическим и представительным [4].

Простой случайный отбор проб используется, когда вся партия отходов идентифицирована и выбирается подходящее число проб для анализа.

Случайный многопрофильный отбор проб возможен при исследовании гетерогенных отходов. В этом случае отбор проб может быть проведен по пластам (слоям).

При *систематическом случайном отборе проб* первая проба отбирается произвольно, а последующие с фиксированным от нее пространственным или временным интервалом.

Представительный отбор проб основан на знании отходов и зависит от общей стратегии анализа отходов. Этот принцип очень редко рекомендуется при исследовании опасных отходов и почти не применяется в обычной практике.

Естественно, что при отборе проб отходов используется оборудование и приспособления в зависимости от агрегатного состояния отходов при этом нет общего положения о том или ином оборудовании, которое на практике может быть изготовлено или приспособлено к конкретным условиям и обстоятельствам.

В процессе *упаковки и транспортировки проб отходов* необходимо предотвратить изменение образца. Образцы органических соединений обычно не предохраняют добавками каких-либо консервантов. Лучшими условиями сохранения таких проб является герметичность, холод, отсутствие воздействия света и излучений. Обязательно соблюдение соответствующих требований техники безопасности.

В целом, подход к анализу промышленных химических отходов можно представить схемой из работы [24] (рис. 1.5).

При анализе образца отходов возможно использование таких приемов, как измельчение, просеивание, высушивание (подготовка и отбор усредненной пробы), разделение, растворение, фракционирование, экстракция, осаждение, корректировка pH в зависимости от решаемой задачи и т. д. Эти физические и химические приемы не только усложняют аналитический процесс, но и могут давать заметное искажение результатов из-за внесения каких-либо примесей. Например, при подготовке пробы следует учитывать адсорбируемость некоторых соединений на стенках сосудов или недостаточную десорбируемость при использовании в процессе анализа каких-либо адсорбентов и т. д.

Для исключения дополнительных ошибок при анализе состава промышленных отходов следует аналитический процесс выполнять весьма тщательно с соблюдением всех условий и мер, предписанных утвержденными методиками (например, [24] и ссылки оттуда), а также подробно описывать процедуру анализа.

Предварительный и отчасти обзорный анализ, а также определение ряда физико-химических характеристик отходов, не требуют использования сложной аппаратуры и методов. Некоторые из анализов, характеризующих отходы, относят к быстрым (скрининговым) тестам. Такие тесты дают возможность, например, обнаружить наличие или отсутствие неожиданных загрязнений, что позволяет вносить коррективы в принятые решения по обезвреживанию отходов и проводить полуколичественные определения: (высокое, среднее, низкое, неопределяемое содержание).

Цели скринингового анализа, по данным [26]:

- быстрая идентификация компонентов отходов и оценка их с точки зрения охраны окружающей среды;
- быстрое определение химического взаимодействия отходов с дождевой водой.

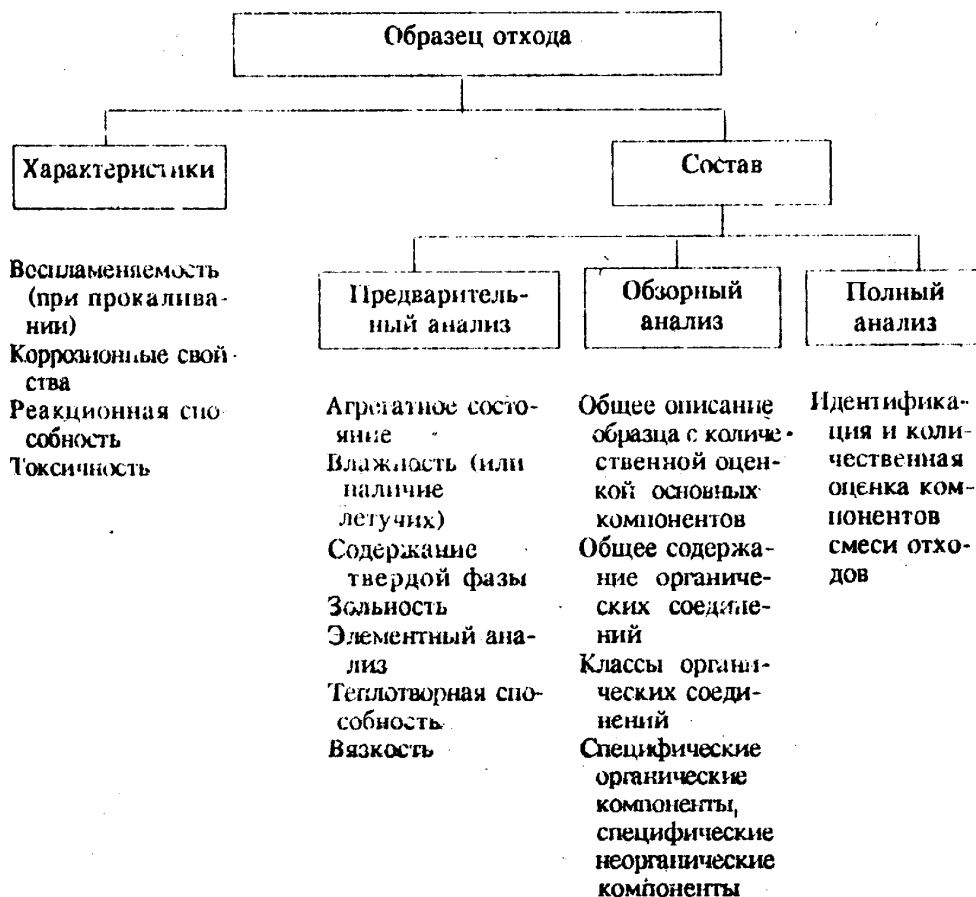


Рис. 1.5. Схема подхода к анализу промышленных отходов [23]

Приведем примеры некоторых скрининговых тестов [26].

Содержание воды и летучих соединений (потеря веса при высушивании при 105°C). Это определяющая характеристика для выбора подходящего размещения отходов. Тест одновременно дает информацию о возможности появления неприятного запаха при обработке отходов. Присутствие летучих органических соединений (растворителей, сублимируемых твердых соединений и т. д.) может внести ошибку. Об этом свидетельствует запах соединений. При дальнейшем исследовании необходимо определение легко летучих компонентов отходов.

Потери веса при прокаливании и остаток после прокаливании. Этот параметр показывает соотношение органического материала до и после высушивания. Следует отметить, что значительное число органических соединений может выпариваться при высушивании образца пробы.

Отмечено [26], что неправильные результаты и соответственно их неверная интерпретация возможны:

из-за отсутствия единого температурного режима прокаливании;

наличия большого количества кристаллизационной воды, что вызывает необходимость предварительного высушивания пробы;

невозможности препятствовать разложению неорганических соединений (например, карбонатов с образованием CO₂), что требует предварительной оценки содержания карбонатов в отходах;

возгорания при внесении в муфельную печь образцов, содержащих большое количество органического материала, приводящего к потере веса, предотвратить которое можно медленным нагреванием муфельной печи или уменьшением доступа воздуха;

медленного окисления органических компонентов пробы и остающегося несгоревшего остатка, что требует усиления подачи воздуха или обработки остатка раствором (1%) нитрата аммония.

Определение экстрагируемого материала в отходах (высококипящие жиры и масла). Этот скрининговый тест особенно полезен в производстве и утилизации минеральных масел. Пробу экстракта, полученного при использовании низкокипящего петролейного эфира, помещают на фильтровальную бумагу и после испарения растворителя измеряют диаметр остающегося пятна. Подбором стандартных условий (величины пробы, времени экстракции и т. д.) можно эмпирически оценить содержание экстрактивных веществ в пробе.

Содержание легколетучих соединений в отходах. Для выполнения этого скринингового теста необходима аппаратура, представленная на **рис. 1.6**.

Образец (100 - 200 г) усредненной пробы отходов в фарфоровой лодочке помещают в пистолет, снабженный обогревающей рубашкой. В пистолет подают регулируемый поток газа. Летучий материал из исследуемого образца при нагревании медленно выпаривается и, конденсируясь в охлаждаемом водой холодильнике, стекает в приемник. После нагревания пробы в течение 5 - 8 ч в приемнике обычно собираются две фазы, которые разделяют. Количество воды в органической фазе устанавливают дополнительно методом Карла Фишера. Разница между объемом конденсата и общим количеством воды представляет количество летучих органических соединений. Остаток определяют в конце эксперимента взвешиванием лодочки.

Образование над отходами потенциально взрывоопасных газоздушных смесей ("Ex-Test"). Этот тест особенно важен для почвенных образцов, содержащих растворители и другие летучие соединения. Для исследования берут образец отхода в количестве 1 - 2 кг. Если необходимо, крупные образцы вручную разбивают, определяя при этом запах, цвет и другие индивидуальные характеристики. Образец в емкости помещают в герметичный пластиковый пакет и оставляют на 0,5 ч. Пластиковый пакет перед измерением трясут для того, чтобы перемешать образовавшиеся слои паровой фазы. Затем газовую фазу из пакета отбирают в Ex-аппарат (калиброванный нонаном). Если "Ex-тест" положительный, необходимы дальнейшие исследования, т. е. определение воспламеняемости и горения, а также содержания летучих соединений.

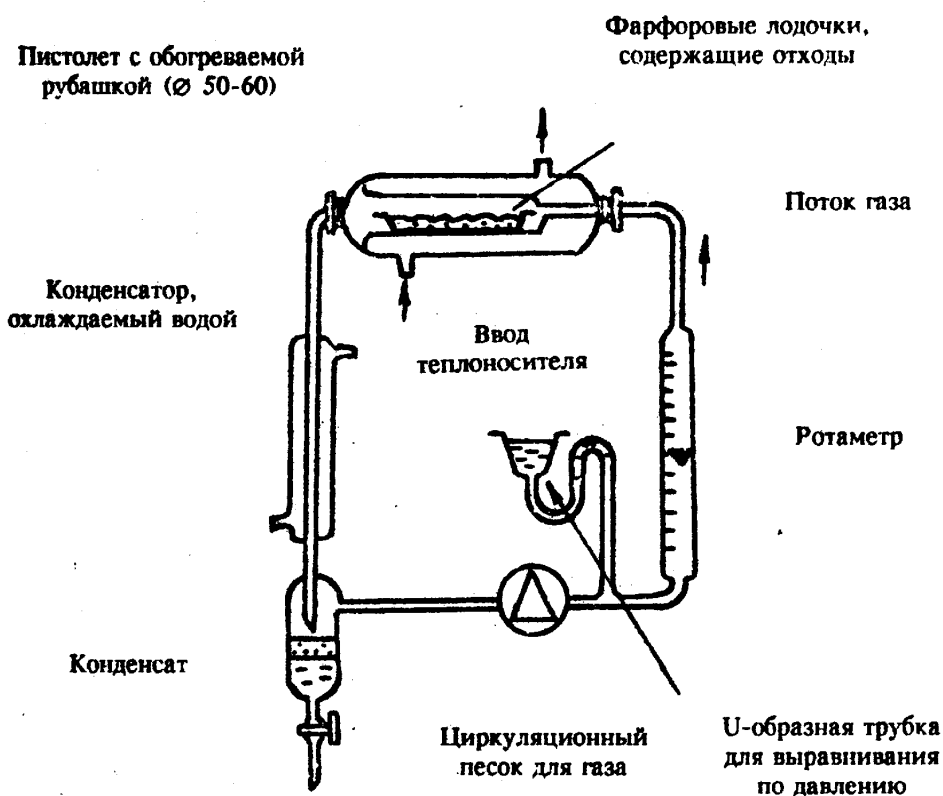


Рис. 1.6. Прибор для определения количества летучих соединений в химических отходах [26]

Присутствие в отходах галогенорганических соединений (проба Бейльштейна). Готовят концентрированный экстракт отходов в аппарате Сокслета, используя негалогенированный, несмешивающийся с водой растворитель. Отделяют от воды образовавшуюся органическую фазу и погружают в нее кусочек (3×3 см) предварительно прокаленной докрасна медной сетки. Затем ее вносят в несветящееся пламя горелки. Если в экстракте присутствуют галогенированные органические соединения, пламя окрашивается в зеленый или голубовато-зеленый цвет. Не следует допускать контакта медной сетки с отходами, так как неорганический хлор может также давать положительную реакцию. Подходящий растворитель выбирают методом проб и ошибок. Чувствительность метода в некоторых случаях может быть проверена сравнением с данными, полученными газохроматографическим анализом соответствующих соединений, и анализом на хлор.

Воспламеняемость и горение. Около 100 г усредненных отходов помещают на алюминиевую фольгу и пытаются поджечь с помощью горелки Бунзена. Если проба легко воспламеняется, необходимо исследование отходов на содержание горючих веществ. Для удаления на свалке в таком случае требуется особое разрешение. Если проба загорается и равномерно горит, необходим тест с использованием влажной лакмусовой бумажки, внесенной в газовый поток, на образование кислот (HCl , SO_2 , NO_x), одновременно контролируют запах. В некоторых случаях проба плавится и растрескивается, поэтому ее нужно разбавить.

Быстрое элюирование водой. Образец отходов (10 - 50 г) с водой (1:10) в небольшом цилиндре помещают в термостатированную ультразвуковую баню. Через 10 мин отфильтровывают элюат. При исследовании химических отходов возможно высаливание, а также элюирование кислотами или основаниями. Такие исследования иногда дают важную дополнительную информацию, которую нельзя получить, изучая водный элюат. Отмечено, что после выпаривания элюата при 105°C осадок соответствует содержанию (в %) в отходах водорастворимых соединений, или растворимого органического углерода (РОУ).

С помощью реакции сопряжения можно определить в элюате присутствие фенолов. Для этого к аликвоте элюата добавляют 1 каплю 2%-го раствора фенилдиметиламинопиразолона, 3 - 4 капли разбавленного раствора водного аммиака и 1 каплю свежеприготовленного 5%-го раствора ферроцианида калия. Если фенолы присутствуют, раствор окрашивается в красный (глубоко-красный) цвет.

С помощью скрининговых тестов могут быть также определены в отходах цианиды и тяжелые металлы.

Аналогичное описание методик и рекомендаций при проведении предварительного и обзорного анализов промышленных отходов, используемое в США, (см. схему на рис. 1.5) приведено в [27, 28].

Полный анализ промышленных химических отходов - это определение, идентификация и количественная оценка компонентов, входящих в отходы¹. Органические отходы, как правило, являются сложными и иногда трудными для определения и идентификации смеси. Сложная природа органических отходов предполагает использование современных аналитических методов, которые должны быть селективными и чувствительными. К таковым относятся газовая и различного вида жидкостные хроматографии (ГХ и ЖХ), масс-спектрометрия (МС), а также их комбинации (ГХ/МС и ЖХ/МС) [24, 29].

ГХ широко используется для анализа смесей органических соединений, которые могут быть в газообразном, жидком или твердом состоянии. Минимально определяемый уровень - 10^{-9} - 10^{-13} в зависимости от используемого детектора - позволяет оперировать с соответствующими количествами анализируемой пробы. Исключение для анализов с помощью методов ГХ составляют высокомолекулярные соединения, некоторые ионные, высокополярные и термически неустойчивые соединения. Однако использованием приемов получения производных или техники пиролиза можно расширить возможности по анализируемым соединениям [30].

Метод ГХ относительно недорог, достаточно прост в работе и информативен. Однако при анализе сложных композиций органических отходов с помощью ГХ некоторые соединения не могут быть идентифицированы из-за недостаточной селективности или высокой температуры кипения. В таких случаях помогает комбинация методов ГХ/МС, в которой МС позволяет подтвердить структуру соединений [31]. ГХ/МС достаточно универсальный метод, который, несмотря на дороговизну оборудования и сложность обслуживания, все более широко используется для решения аналитических проблем окружающей среды, особенно при анализе образцов, содержащих приоритетные токсиканты. По оценкам, приведенным в [24], использование ГХ/МС для этих целей достигает 80% от общего количества анализов органических смесей с помощью данного метода.

Соединения, не поддающиеся определению с помощью ГХ, могут быть проанализированы методом ЖХ. Метод ЖХ и особенно высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) может быть применен для анализа смесей отходов, в состав которых входят органические и неорганические соединения, твердые и жидкие продукты с молекулярными массами от 18 до 6 млн [24, 32]. Селективность определения зависит от типа образца и детектора. Наиболее универсально детектирование разделенных ЖХ компонентов отходов в УФ и видимом свете. Оно позволяет определять соединения в пределах 10^{-9} г, предел измерения с помощью электрохимического детектора достигает 10^{-1} г, а флуоресцентного - 10^{-12} г. Комбинация ЖХ/МС не столь распространена для определения состава промышленных органических отходов. Чувствительность детекторов, используемых для анализа органических смесей различными методами, представлена в **табл. 1.6**.

В принципе, как отмечено в [24], методики, разработанные для анализа приоритетных токсикантов в объектах окружающей среды, пригодны и для анализа состава опасных про-

¹ В некоторых случаях полный анализ отходов на составляющие не делается, а заменяется анализом на элементы, что позволяет делать расчеты для уничтожения отходов термическим, плазменным или другим методом.

Таблица 1.6

Методы, используемые для анализа смесей органических соединений [24]

Метод	Детектор	Чувствительность	Селективность
ГХ	По теплопроводности	10^{-9}	Универсальный
	Пламенно-ионизационный	10^{-11}	- " -
	Электронного захвата	10^{-13}	Селективный
	N - P детектор	10^{-13}	- " -
	Пламенно-фотометрический (S - модель)	10^{-9}	- " -
	Пламенно-фотометрический (P - модель)	10^{-11}	- " -
	Фотоионизационный	10^{-11}	- " -
	По электропроводности	10^{-11}	- " -
ЖХ	УФ-видимый	10^{-9}	Универсальный
	Электрохимический	10^{-9}	Селективный
	Флуоресцентный	10^{-12}	- " -
МС	Полного ионного тока	10^{-9}	Универсальный
	Избранного ионного контроля	10^{-12}	Селективный

мышленных химических отходов. В связи с этим могут быть полезны данные, приведенные в табл. 1.7.

Таким образом, быстрые скрининговые тесты помогают охарактеризовать промышленные отходы и крайне необходимы для их классификации, позволяющей принимать решения по дальнейшей обработке (обезвреживанию, захоронению, утилизации). Полный анализ позволяет провести сертификацию отходов как ВМР, и способствует квалифицированному подходу при выборе оптимального способа использования (утилизации) особенно опасных отходов.

Несомненно, в решении проблем промышленных химических отходов полезны различные схемы классификации, в том числе и составленные производителями отходов. Однако систематизация промышленных отходов по стандартным категориям и параметрам, позволяющим проводить сбор информации в БД способствует более рациональному решению проблемы промышленных отходов в межотраслевом и межгосударственном масштабах.

Т а б л и ц а 1.7

Методы химического анализа воды и отходов [24]

Метод ЕРА	Приоритетные загрязнители	Метод анализа
601	Летучие галоидуглеводороды	Оттдувка и улавливание (РАТ), ГХ,
602	Летучая ароматика	РАТ, ГХ, фотоионизационный
603	Акролеин и акрилонитрил	РАТ, ГХ, ПИД ¹
604	Фенолы	Экстракция, Кудерна-Даниша (К-Д)
605	Бензидины	Экстракция, концентрирование, ВЭЖХ, электрохимический детектор
606	Фталевые эфиры	Экстракция, очистка на колонке с флоризилом или А1, К-Д концентрирование, ГХ, ПИД-ДЭЗ ²
607	Нитрозамины	Экстракция, очистка на колонках с флоризилом или А1, К-Д концентрирование, ГХ, ПИД-ДЭЗ
608	Хлорсодержащие пестициды и полихлорированные бифенилы	То же
609	Нитроароматика и изофорон	- " -
610	Полиароматические углеводороды	То же или ВЭЖХ/УФ флуоресцентный детектор
611	Галозэфиры	Экстракция, обмен растворителей, К-Д концентрирование, ГХ, ДЭЗ
612	Хлорированные углеводороды	То же
613	2,3,7,8-тетрахлордibenzo-p-диоксин (2,3,7,8-ТХДД)	Экстракция с меченым 2,3,7,8-ТХДД, обмен растворителей, К-Д концентрирование, анализ ГХ/МС
624	Летучие органические соединения	РАТ, анализ ГХ/МС
624	Полулетучие органические соединения (основные, нейтральные и кислотно-экстрагируемые)	Экстракция, К-Д концентрирование, ГХ/МС

¹ ПИД - пламенно-ионизационный детектор
² ДЭЗ - детектор электронного захвата

Глава 2. СБОР, УЧЕТ, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ОТХОДОВ

Стадии накопления и временного хранения химических отходов являются составной частью практически любой технологии не только при производстве целевых продуктов на химических предприятиях, но и при дальнейшей обработке отходов. Выбору методов обработки отходов предшествует, как правило, их разделение или отдельный сбор или объединение в группы, безопасные для хранения и переработки. При обезвреживании отходов часть их может быть подвергнута обработке, с целью возврата в производство (рециклизация отходов), часть утилизирована с помощью подходящей технологии на исходном или другом предприятии. Определенная часть отходов обезвреживается (сжиганием, пиролизом, плазмохимическим или каким-либо другим методом), другая часть подвергается захоронению в специально отведенных местах-полигонах. Обработка отходов связана с необходимостью их транспортировки (перемещения) на большие или малые расстояния.

Например, схема химического предприятия (рис. 2.1) отражает возможные места сбора, перемещения и обработки отходов.

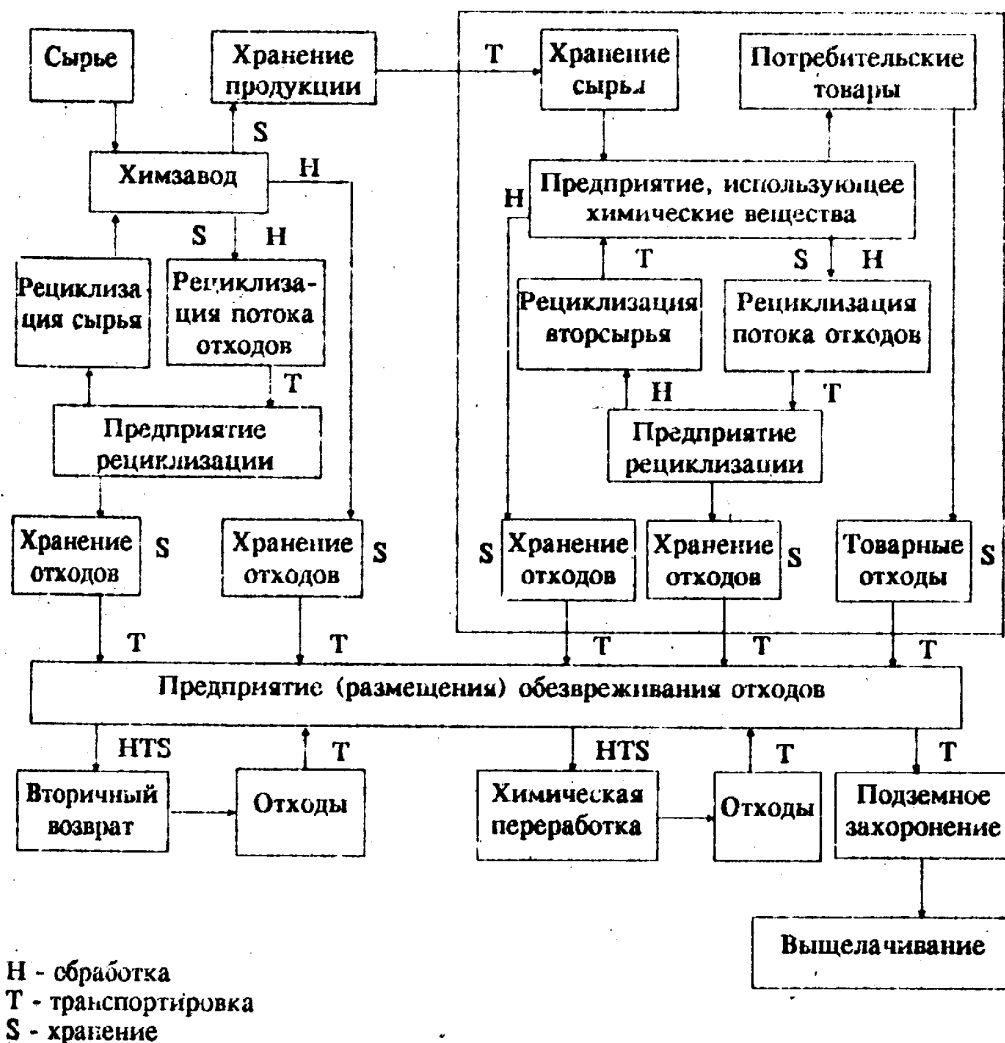


Рис. 2.1. Управление отходами на химическом предприятии [33]

Во всех странах стадии управления отходами регулируются утвержденными правилами, руководствами или инструкциями, предписывающими исполнение всесторонних мер безопасного обращения с химическими отходами (см., например, [16, 34 - 36]. В соответствии с этими положениями, предприятия-производители опасных химических отходов и частные фирмы, занимающиеся транспортировкой и обработкой отходов, используют для данных целей штат обученных сотрудников.

2.1. Сбор и хранение отходов

Сбор и временное хранение химических отходов сопряжены с опасностью, которая может быть обусловлена вредным воздействием химикатов на здоровье людей и окружающую среду. Это воздействие определяется классом опасности отходов. Ответственность за идентификацию и последующую классификацию отходов в этом отношении правила и законы большинства стран связывают в первую очередь с разработчиками технологий и производителями целевых продуктов. Например, в соответствии с Законом сохранения природных ресурсов в США (RCRA) любое предприятие (генератор отходов или занимающееся их переработкой) обязано определять опасность отходов, используя четыре критерия - воспламеняемость, реакционную и коррозионную способность, а также токсичную экстракционную вытяжку. Далее следует более конкретная идентификация опасных отходов с учетом характеристик определенных компонентов. Все это должно быть отражено в сертификате каждой партии отходов [34].

Сотрудники, занимающиеся сбором отходов, должны следить за концентрациями токсичных испарений, пыли, взрывоопасностью и воспламеняемостью отходов, а также ингаляционным воздействием на персонал. При необходимости в штат сотрудников, работающих с химическими отходами, включают медиков для определения токсикологических, дерматологических и других свойств.

Ряд проблем, возникающих при сборе и хранении опасных химических отходов, требуют знаний, опыта и строгого соблюдения соответствующих предписаний (см., например, [37] и прил. 2). Так, соответствующие правила разработаны для безопасного обращения с жидкими химическими отходами [34 - 36, 38]. При работе с твердыми отходами необходим респиратор, если это легколетучий порошок; нельзя пользоваться инструментом, вызывающим искры, в случае взрывоопасной пиррофорной пыли; нужно использовать защитные очки, одежду, кремы, если отходы вызывают раздражение слизистых оболочек глаз или оказывают дерматологическое действие. Количество собираемых на предприятиях отходов обычно лимитируется определенными законодательно утвержденными предписаниями.

В нашей стране, по данным [39], разработан и рекомендован для внедрения в практику нормативно-методический документ "Предельное количество накопления токсичных промышленных отходов на территории предприятия (организации)" [37]. Отмечено, что за предельное принимается количество отходов, допускаемое для размещения на территории промышленной площадки в закрытом или открытом виде, при условии возможного выделения вредных веществ в окружающую среду территории предприятия в концентрациях, не превышающих 30% ПДК для воздуха рабочей зоны, и при отсутствии загрязнения почвы и водных объектов в количествах, не приводящих к превышению санитарных норм.

Предельное количество отходов на территории определяется предприятием по согласованию с учреждениями санитарно-эпидемиологической службы и Госкомприроды на основе классификации отходов по классам опасности веществ компонентов отходов, по их физико-химическим свойствам, агрегатному состоянию, летучести, возможности химических реакций, направленности биологического действия, с учетом комбинированного воздействия.

В соответствии с рекомендациями RCRA в США¹, производитель более 1000 кг отходов в месяц имеет возможность хранить их 90 дней. Производители от 100 до 1000 кг могут хранить отходы до 180 дней, т. е. для меньшего количества отходов разрешается больший срок хранения перед проведением их учета, классификации и дальнейшей обработки. В то же время постоянно действует система согласования программ штатов по отходам и соответствующего Федерального закона, а также внесения в Федеральный закон дополнительных поправок, предусматривающих усиление ответственности организаций, занимающихся управлением отходами.

Способ временного хранения отходов зависит от класса опасности компонентов, входящих в композицию отходов. При сборе рекомендуется по возможности разделять токсичные химические отходы с целью обеспечения большей безопасности их дальнейшей обработки. При смешивании количество опасных отходов определяется общим количеством отходов, содержащих опасные вещества, несмотря на их долю в общей смеси. Особое внимание в последние годы обращается на химические отходы, содержащие хлорированные полициклические ароматические соединения.

2.2. Учет отходов

Требованиями правил и инструкций каждой страны регламентирован порядок учета или инвентаризации химических отходов. В частности, в нашей стране учет проводится по форме N 2 "Токсичные отходы" [38]. В инструкции отмечено, что учет выполняют предприятия, генерирующие, складировующие, использующие и обезвреживающие токсичные отходы на основании их паспорта. Класс опасности веществ, в соответствии с инструкцией, определяется с помощью классификатора токсичных промышленных отходов и прилагаемых к нему методических рекомендаций ([20] см. также прил. 1).

Неутилизируемые отходы, как правило, или не отражаются в отчетности, или предприятиями представляются неточные сведения об объемах и составе отходов.

В связи с принятием Постановления о введении Классификатора токсичных производственных отходов (ТПО) (см. прил. 2) в 1985 г. в СССР проведена первая инвентаризация ТПО. Данные проанализированы Всесоюзным проектно-конструкторским и технологическим институтом (ВИВР) Госнаба СССР. Как оказалось, полностью отсутствовали сведения от 13 министерств, а представленные в ВИВР данные от 55 министерств не отражали полной и достоверной картины [40]. Вторая выборочная инвентаризация по форме 2 "Токсичные отходы" была в 1990 г. Данные инвентаризации обрабатываются. По инициативе органов контроля за состоянием окружающей среды инвентаризация отходов проводится на региональном уровне. Так, в Иркутском промузле инвентаризировано 12 видов отходов, накопленных за 1987 - 1988 гг. [41]. Однако, как правило, такая работа проводится по различного рода выборкам, а получаемые данные малодоступны для широкого круга специалистов.

В качестве примера отметим, что общее количество промышленных отходов в Японии в 1980 г. составляло 292 млн т. Из этого количества 70% полностью перерабатывалось, часть подвергалась промежуточной обработке. Доля захороненных отходов постоянно снижается. Уровень использования отходов обычно превышает 80%.

В Новосибирской области при общем вторичном использовании ТПО на 17%, оно полностью отсутствует на 61 предприятии 15 отраслей. Достаточно высокий уровень вторичного использования ТПО существует в отраслях, имеющих крупнотоннажные виды отходов (золы, шлаки, древесные отходы и т. д.), а также на предприятиях, имеющих отработанные технологии переработки отходов, разработанные одновременно с технологией основного процесса.

¹ Следует отметить, что утвержденные ЕРА программы и правила по управлению опасными отходами в штатах, разработанные на основе федерального закона, зачастую намного строже последнего [34].

Всего утилизируются ТПО 16 групп, среди них на первом месте зола (25,4% от общего количества используемых отходов), пластмассы - 16%, резина - 12,8%, нефтеотходы - 12,2%, металлическая пыль - 8%, отходы лакокрасочных материалов - 6% и т.д. Вопросы комплексной переработки отходов, как правило, рассматриваются и решаются на отраслевом уровне (см., например, [42 - 46]).

Наиболее высокий уровень утилизации отходов на предприятиях Минмедпрома (50%), Минэнергопрома (27%), Атомэнергопрома (20%), Минэнерготехпрома (15%) [47].

Как было отмечено, физико-химические характеристики химических отходов определяются производственными аналитическими лабораториями, причем токсичные отходы рассчитывают и показывают в учетной ведомости только по конкретному преобладающему вредному соединению без учета сопутствующих компонентов [38] (см. прил. 1, 2). Определяемые параметры опасных химических отходов, по которым затем проводится их классификация, практически идентичны для разных стран. На примере [38] видно, что при учете отражаются такие показатели, как код группы токсичных отходов и видов отходов; наименование группы и видов отходов, их класс опасности; технологический процесс или производство, где образуются отходы; физико-химические характеристики отходов, наименование токсичного компонента, его удельный вес (в %) в химическом составе отходов. В графах "Движение отходов" - получение отходов (в т), использование (утилизация), обезвреживание (уничтожение), захоронение, складирование, передача другим предприятиям, остатки отходов в хранилищах и, наконец, затраты (в тыс. руб.) на стадии обработки отходов.

Перемещение опасных химических отходов в пределах предприятия, транспортировка их к местам переработки, в том числе за пределы государства, сопряжены с необходимостью соблюдения требований специальных правил, касающихся данной стадии управления отходами.

2.3. Транспортировка отходов

Необходимость переработки или захоронения опасных отходов в местах, удаленных от их производства, создает достаточно серьезную проблему транспортировки отходов, связанную с потенциальной угрозой для человека и окружающей среды. Эта проблема имеет как внутренний, так и международный характер, ибо различные страны производят и в то же время экспортируют или импортируют различного рода загрязняющие и опасные отходы [48]. Связи с этим транспортировка опасных химических (и других) отходов регулируется в пределах любой страны внутренним законодательством, а на международном уровне - рекомендациями ООН [49 - 51]. Строгое соблюдение данных предписаний может обеспечить безопасную транспортировку токсичных грузов, в противном случае адекватную ответственность.

По данным [48] в мире образуется около 430 млн т/год опасных промышленных отходов. На страны - члены Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) приходится около 300 млн т опасных отходов, в том числе США 264 млн т ежегодно. По данным, приведенным в докладе Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) [52], за государственные границы стран членов ОЭСР вывозится более 10% промышленных отходов. Крупнейшим экспортером опасных отходов является США. Перевозки опасных отходов масштабны [53]: только по территории США транспортируется ежегодно более 1,5 млрд т опасных химических грузов, в том числе опасные отходы. Это означает, что ежедневно в США совершается более 250 тыс. грузоперевозок опасных материалов на скоростных автомагистралях, железных дорогах и водных путях. При этом возможный или совершившийся непредвиденный инцидент, или авария сопряжены с загрязнениями опасными химикатами объектов окружающей среды.

В работе [33] риск, интерпретируемый как возможность пагубного (опасного) события для человека и окружающей среды, произведенный химическими, физическими или биологическими агентами, представлен в виде следующего уравнения:

$$R = f(I) \cdot f(P) - f(D),$$

где $f(I)$ - внутренний фактор, являющийся функцией характеристичных свойств вещества или опасного продукта, содержащегося в отходах; $f(P)$ - фактор присутствия - функция количества вещества, выбрасываемого в окружающую среду, и всех методов накопления и удаления, связанных с химическими и физическими параметрами продукта (например, летучестью, растворимостью, реакционной способностью, биотической и абиотической деградацией и т.д.) и параметрами, типичными для окружающей среды; $f(D)$ - фактор защиты - функция действий человека в условиях защиты или сведения к минимуму вредного эффекта опасных компонентов отходов.

В этом уравнении функция $f(D)$, включающая обычную защиту (это индивидуальная или коллективная, выражающаяся в регенерации, обезвреживании или удалении) и законодательные меры, определяющие условия транспортировки опасных грузов посредством строгих предписаний, является наиболее важной.

В работе [33] показана общая модель транспортировки опасных грузов, включающая законодательные меры, обеспечивающие безопасность транспортирования рассматриваемых грузов на всех стадиях. В связи с этим представим данные этой работы более подробно.

В нормальных условиях правила транспортирования включают следующие необходимые условия:

- классификация грузов (перечисление);
- содержание грузов (упаковка, емкость, тара);
- сигналы опасных грузов (метки, надписи, этикетки, ярлыки);
- административные предписания (транспортные декларации грузов);
- меры предосторожности, условия транспортировки (путь перевозки, погрузочные приспособления, средства транспорта и средства ликвидации возможной аварии).

Авторы работы [33] подчеркивают, что классифицировать химические отходы, значит определить их опасность с помощью химических и физических параметров.


Система классификации опасных грузов тесно связана с системой обозначения их опасности (этикеток, ярлыков), являющихся неотъемлемой, важнейшей частью грузов при их движении от производителя до места размещения или утилизации. Обычно разные страны используют собственные разработанные системы информации, размещаемые на ярлыках опасных грузов [34, 35]. В связи с этим существуют и различные системы классификации опасных грузов. Так, для международных перевозок опасных химических (в том числе отходов) грузов классификационная система ООН (ГТ) использует систему, разработанную для чистых химикатов, которые разделяются на девять классов: 1 - взрывоопасные; 2 - газы; 3 - воспламеняющиеся жидкости; 4 - воспламеняющиеся твердые вещества; 5 - окисляющие агенты; 6 - отравляющие вещества; 7 - радиоактивные вещества; 8 - коррозионные вещества; 9 - разнообразные смеси опасных веществ.

Система классификации и соответственно отметок опасных химических грузов постоянно совершенствуется и в настоящее время страны Европейского содружества (ЕЕС) и ООН (UN) разделяют их на 18 групп: опасные жидкие отходы, содержащие кислоты; опасные твердые или пастообразные отходы, содержащие кислоты; опасные жидкие отходы, содержащие щелочи; то же самое твердые отходы; опасные жидкие воспламеняющиеся отходы с точкой вспышки менее 23°C; с точкой вспышки в интервале 23 - 61°C; опасные воспламеняющиеся твердые или пастообразные отходы; различные смешанные отходы - твердые, жидкие, пастообразные; отходы, содержащие цианиды, агрохимикаты, изоцианаты, свинец-содержащие органические вещества и другие токсичные соединения. Таким образом каждый класс опасных химических отходов имеет свой идентификационный (классификационный) номер, отражаемый на упаковке и в сопровождающих груз документах.

Обозначение на панели ярлыка опасных грузов обычно состоит из набора цифр и буквенных символов, составляя идентификационный код опасного груза, обозначающего набор его свойств и признаков. Этот код с помощью прилагаемого к документам груза интерпретатора может быть понятен не только получателю груза, но и аварийным службам. Стороны, участвующие в системе международных перевозок, обычно действуют в соответствии с соглашением (договором), предусматривающим использование в системе информационного ярлыка опасных грузов согласованную кодовую систему.

Например, существует система HAZCHEM (Hazardous chemicals - опасные химикаты) для грузов, отправляемых в Европу [35]. В дополнение к HAZCHEM коду на ярлыке опасных грузов прилагают Tremcard (transport emergency card) - транспортную аварийную карту, где дается полное, подробное описание ярлыка - кода HAZCHEM. Пример информационного ярлыка опасных химических грузов приведен на рис. 2.2. В пределах Великобритании действует английская информационная система обозначения опасности - UKHJS, где также кодовой системой дается информация о необходимых действиях пожарных и аварийных служб в случае опасного инцидента.

Система кодирования чистых химикатов, действующая в США, известна как MCA CHEM-CARD-Transport-Emergence Guide. В определенной степени она используется и для кодирования химических отходов. По данным [34], цифровые номера "идентификационные номера", цифровые коды химические отходы получают от специалистов EPA. Этот номер сопровождает отходы при перевозке от производителя до мест размещения или утилизации и отражается не только на ярлыках (этикетках), как визуальная информация, но и в декларациях, а также в двухгодичных отчетах об отходах. Каждый производитель отходов запо-

Emergency Action Code Scale			
For Fire or Spillage			
1	JETS		
2	FOG		
3	FOAM		
4	DRY AGENT		
P	V	FULL	DILUTE
R			
S	V	BA	
S		BA for FIRE only	
T		BA	CONTAIN
T	V	BA for FIRE only	
W		FULL	
X	V		
Y		BA	CONTAIN
Y	V	BA for FIRE only	
Z		BA	
Z	V	BA for FIRE only	
E	CONSIDER EVACUATION		

NOTES for Guidance

FOG

В отсутствие туманобразующего оборудования может быть использован тонкий spray-распылитель

DRY AGENT

не допускается контакт воды с веществом

V

Возможна энергичная или взрывоопасная реакция

FULL

Необходима защитная одежда с BA

BA

Аппаратура, защищающая дыхание + защитные перчатки

DILUTE

Можно отмыть большим количеством воды

CONTAIN

Защитить любым способом от возможного разлива и от проникновения воды

Рис. 2.2. HAZCHEM scale card - транспортный ярлык для опасного химического груза с использованием кода HAZCHEM [35]

лняет несколько копий деклараций на отходы. Декларации, содержащие цифровой код ЕРА, официальную классификацию, описание отходов, тип, количество, название и адреса транспортирующей, обрабатывающей, хранящей и утилизирующей организаций, являются действенным инструментом стратегии контроля за отходами (RCRA). Производитель отходов обязан в течение трех лет сохранять все перечни генерируемых опасных отходов, транспортные декларации и двухгодичные отчеты, в которых суммируется движение опасных отходов в течение предыдущего календарного года.

Следует отметить, что, наряду с декларацией, одним из требований RCRA являются обязательства предприятий, генерирующих и обрабатывающих отходы, минимизировать опасные отходы, и использовать при размещении методы, уменьшающие ущерб, наносимый человеку и природе.

Авторы работы [35] отмечают, что система визуального кода (обозначение на этикетке) химических отходов должна быть тщательно продумана скорее продуцирующими, нежели транспортирующими компаниями (предприятиями), так как первым состав отходов должен быть известен в деталях. Кроме того, они считают, что в настоящее время проблема кодирования (меток, ярлыков) опасных химических отходов в достаточной мере еще не решена. Эта проблема обсуждалась на Международной конференции "Опасные отходы" [54], признавшей необходимость создания единой международной системы классификации и маркировки опасных отходов с целью обеспечения безопасности при их транспортировке.

В дополнение следует отметить, что ярлыки (этикетки) опасных химических грузов располагаются на внешней стороне тары, упаковки, соответствующей виду грузов. Для всех видов транспорта они унифицированы в той степени, которая позволяет получать визуальную информацию о виде опасности. Кроме того баки, цистерны с опасными отходами должны быть снабжены оранжевой полосой с двумя номерами, первый указывает вид опасности транспортируемого груза, другой идентифицирует само вещество, соответствуя нумерации, предложенной комитетом экспертов UN [33].

Для транспортировки опасных химических грузов (в том числе отходов) используются все виды транспорта, но чаще других - перевозки по автострадам и железным дорогам. Как отмечено в [35], если в США значительная доля чистых химикатов, соответственно и отходов, идет по железным дорогам, то в странах Европы - по автострадам. Транспортировка опасных грузов по дорогам Европы регулируется Европейским соглашением по международному транспорту опасных грузов на дорогах (European Agreement relating to the International Transport of Dangerous goods by Road - ADR), на основе которого работает Группа экспертов транспортировки опасных грузов, относящаяся к Внутреннему транспортному комитету, действующему в рамках Экономической комиссии Европы под эгидой Экономического и социального Совета ООН [33].

В каждой стране транспортировка опасных химических отходов регулируется утвержденным Кодексом практических правил, предусматривающим, например, контроль по позициям:

- отметки опасности на упаковках и средствах транспорта;

- инструктаж операторов и водителей;

- очистка средств перевозки в интервалах между пробегами (серьезные инциденты могут возникать при закачивании кислот в емкости, содержащие остатки органических отходов от предыдущей транспортировки);

- маршруты дорог, по которым должны перевозить опасные отходы, необходимо тщательно планировать для исключения возможного нарушения общественного порядка;

- водитель должен иметь декларацию об отходах, руководство о действиях в случае непредвиденного инцидента и защитную одежду, противогаз, средства связи.

Транспортировка опасных отходов по железным дорогам регулируется "Правилами транспортировки опасных отходов по международным железным дорогам" (Regulations Concerning the International railway Transport of Dangerous goods - RID). Правила предусматривают транспортировку опасных грузов закрытым (лимитированным) и от-

крытым (нелимитированным) классами. Принадлежность опасных грузов к тому или иному классу, а значит и разрешение на соответствующую транспортировку, регулируется предписаниями RID/ADR. При этом в закрытом классе перевозят опасные грузы, которые внесены в специальный список; другие грузы, не вошедшие в список, не должны транспортироваться этим же классом. Открытым классом идут грузы (отходы), соответствующие общим грузам и не являющиеся предметом предписаний RID/ADR.

С 1988 г. действуют поправки к данным правилам. Они касаются грузов, не упомянутых в списках, регулируемых RID/ADR. В отношении химической продукции и химических отходов наряду с другими действуют подходы, позволяющие выбрать класс транспортировки. Так, растворы и смеси, содержащие два опасных компонента или более, могут быть классифицированы как опасные в соответствии с их характеристиками. Если определение характеристик невозможно, то отходы транспортируют тем классом, которому соответствует по опасности преобладающий компонент смеси.

Правила, имеющие специфический технологический текст, издаются и периодически подвергаются ревизии Комиссией экспертов транспортировки опасных грузов, которая является одной из организаций, обеспечивающих функционирование "Межправительственной организации международных транспортных перевозок по железным дорогам" (Intergovernmental Organization for the international railway transport OTIF), располагающейся в Берне. "Центральное ведомство международных транспортных перевозок по железным дорогам" ОСТІ - является частью этих организаций и обеспечивает заседания Секретариата СОТІF и экспертной комиссии [33].

Следует отметить, что в США компании, занимающиеся транспортировкой опасных химических отходов, подчиняются общим правилам ЕРА и Департамента штата в отношении данных грузов.

Административные предписания, касающиеся формализации контракта перевозки опасных химических отходов посредством транспортных документов, декларируют не только природу транспортируемых грузов, их классификацию, упаковку, отметки ярлыки, различные коммерческие сведения, но и ответственность транспортирующей стороны за соблюдение всех оговоренных соглашением технических и других условий перевозки. Законодательства о перевозке опасных химических грузов (в том числе отходов), постоянно совершенствуются. Один из членов Законодательного собрания шт. Нью Джерси, призывая ужесточить соблюдение законов и правил транспортировки опасных химических грузов, подчеркнул, что транспортировка опасных грузов - это всегда потенциальная катастрофа, которая может случиться где угодно. "Бхопал на колесах - это не фантазия." По его предложениям, необходима лучшая подготовка программ перевозки опасных грузов; большая и лучшая информация и контроль за тем, где и как идет перевозка данных грузов [53].

Анализ инцидентов, произошедших за последние годы при перевозке опасных химических грузов, привел к принятию ряда поправок к существующим законам в США. В частности, учреждена программа Федерального гранта для помощи штатам в определении транспортных маршрутов и мест парковок при перевозке опасных грузов, регистрации предприятий, транспортирующих опасные грузы. Программа грантов касается также введения униформы и национальных стандартов дизайна (оформления) опасных грузов, транспортируемых различными путями. Поправки к законам требуют получения специального разрешения от Department of Transportation (DOT) для транспортировки исключительно опасных грузов, а также установления повышенных штрафов для служащих за каждое нарушение правил и предписаний при транспортировке опасных химикатов. Наряду с этим в США создана автоматизированная отчетная система и центр данных, обеспечивающие немедленную техническую информацию команде, действующей на месте возникновения непредвиденного инцидента при перевозке опасных химических грузов.

Таким образом, в целом гарантия безопасного обращения с химическими отходами, начиная с их сбора, заканчивая доставкой к месту захоронения или утилизации, зависит от многих параметров и может быть обеспечена успешным сотрудничеством предприятий, ге-

нерирующих, транспортирующих и утилизирующих опасные химические отходы, а также законодательной власти, создающей законы, нормы и правила, регулирующие безопасное обращение с этими группами веществ.

Глава 3. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Классификация химических отходов, выполненная на основе паспортных данных в соответствии с принципами, описанными в гл. 1, помогает выбрать оптимальные в данных условиях либо пути утилизации отходов, либо приемлемый метод их обезвреживания. Качественные характеристики отходов, определяющие класс их токсичности и опасности, обуславливают соответствующие условия складирования и транспортировки к местам обработки.

Как было отмечено в гл. 1, обезвреживание химических отходов в зависимости от качественных характеристик может быть проведено без предварительной обработки (наземное размещение, подземное захоронение, спуск в поверхностные воды, сжигание) и с предварительной обработкой, заключающейся в использовании методов возможной детоксикации опасных химических отходов с последующей ликвидацией остатков любым из вышеуказанных способов. Так, гигиеническая классификация не утилизируемых отходов, предложенная авторами работы [55], рекомендует следующие методы обезвреживания (табл. 3.1).

Каждый из используемых методов имеет свои преимущества и недостатки (табл. 3.2), и, судя по данным, приведенным в табл. 3.3, какой-либо из них в конкретной стране (и месте) в существующих условиях был выбран как оптимальный.

В целом, как видно из табл. 3.3, наиболее используемыми методами обезвреживания опасных промышленных отходов были:

- санитарная земляная засыпка;
- подземное размещение, в том числе захоронение в шахтах;
- сбрасывание в поверхностные воды (водоем, море);
- сжигание, в том числе в море.

В меньшей степени использовалась биологическая обработка опасных отходов, что связано с их качественными характеристиками, определяющими возможность обезвреживания с помощью микроорганизмов. Определенная часть отходов подвергалась обработке физико-химическими методами. Наглядно данные табл. 3.2 для трех стран представлены на рис. 3.1.

В приведенном сообщении ООН [57] отмечено, что количество отходов, в том числе опасных, постоянно возрастает в большинстве стран. В связи с этим для охраны окружающей природной среды необходимо увеличение финансирования исследований, направленных как на создание малоотходных и безотходных технологий, так и на поиск путей безопасного обезвреживания опасных отходов.

Представим кратко методы, используемые для обезвреживания и ликвидации опасных химических отходов.

3.1. Санитарное захоронение токсичных отходов

Вывоз опасных отходов с последующим размещением на специальных полигонах с учетом класса опасности - один из методов обезвреживания химических опасных отходов. Этот способ обезвреживания опасных отходов (с использованием соответствующих мер экологической защиты) до сих пор широко распространен, несмотря на отторжение значительных площадей земли для этих полигонов. Например, в Швеции 41% опасных отходов размещают на санитарных свалках, в Голландии - 52, в Великобритании - 83% [58]. Следует отметить, что до 80-х гг. вывоз опасных промышленных отходов и захоронение их в земляных ямах и на свалках практически во всех странах был широко распространен. В последующие, и осо-

Гигиеническая классификация не утилизируемых промышленных отходов [55]

Категория	Характеристика отходов по виду содержащихся в них загрязнений	Рекомендуемые методы складирования или обезвреживания
I	Практически инертные	Использование для планировочных работ или совместное складирование с твердыми бытовыми отходами
II	Биологически окисляемые легко-разлагающиеся органические вещества	Складирование или переработка совместно с твердыми бытовыми отходами
III	Слаботоксичные малорастворимые в воде, в том числе при взаимодействии с органическими кислотами	Складирование совместно с твердыми бытовыми отходами
IV	Нефтемаслоподобные, не подлежащие регенерации в соответствии с действующими указаниями	Сжигание, в том числе совместно с твердыми бытовыми отходами
V	Токсичные со слабым загрязнением воздуха (превышение ПДК в 2-3 раза)	Складирование на специальном полигоне промышленных отходов
VI	Токсичные	Групповое или индивидуальное обезвреживание на специальных сооружениях

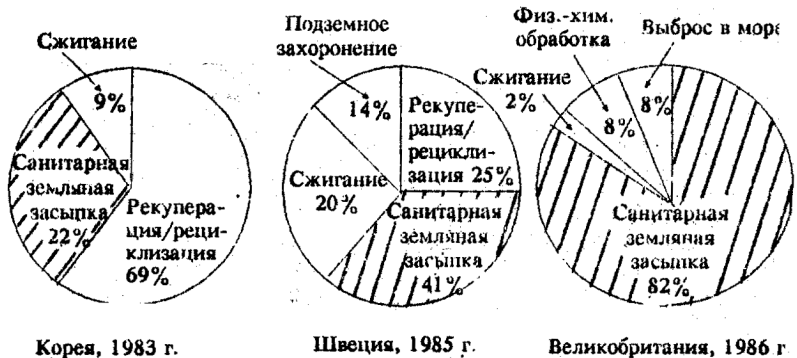


Рис. 3.1. Примеры обработки опасных отходов в некоторых странах [57]

Таблица 3.2

Характеристика методов ликвидации химических отходов [56]

Метод ликвидации (хранения)	Преимущества	Недостатки
Санитарное захоронение	Землю можно использовать, если соблюдены все необходимые меры предосторожности. Если производится предварительная обработка отходов, то нет риска загрязнения поверхности и грунтовых вод. Не требует изолирующего слоя, когда отходы обезврежены.	Требуются незанятые земельные площади. Имеется потенциальная опасность загрязнения вод в случаях устойчивых химических отходов или разрушения изолирующего слоя. Связано с применением дорогостоящих и не всегда доступных изоляционных материалов.
Шламохранилища	Относительно недорогой метод	Требует наличия больших земельных участков. Земля не может быть использована. Потенциальный источник загрязнения вод и воздуха. Требует применения дорогостоящих и не всегда доступных изоляционных материалов.
Сжигание	Эффективно для обезвреживания токсичных соединений. Не требует использования земельных участков.	Относительно дорогой метод. Требует дополнительного расхода топлива. Образуются остатки, требующие складирования. В процессе горения образуются вторичные загрязняющие вещества.
Подземное захоронение	Не требует использования поверхности земли.	Требует специфических геологических условий. Может быть источником неконтролируемого загрязнения подземных вод в будущем.
Спуск в поверхностные водоемы Захоронение в океане		Источник загрязнения водоемов. Приводит к деградации океанов и прибрежных зон в случае неконтролируемого сброса отходов.

* Наиболее варварский способ и экологически вреднейший

Таблица 3.3

Обработка и размещение опасных отходов (10^3 т) [57]

Страна	Год	Общее количество отходов	Физико-химическая обработка	Биологическая обработка	Подземное захоронение	Сжигание	Обрасывание в море	Захоронка в скважины	Рекуперация
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Северная Америка									
Канада	1985						7976 ¹		
США	1981		54000 ²		3000	2700		32000 ³	
Азия									
Япония	1987	292 ⁴							171 ⁴
Корея	1983	153 ⁵			29	12			89
Европа									
Австрия	1985					0.4 ⁶			
Бельгия	1985					12.8 ⁶	618		
Дания	1982	90							
Финляндия	1986					53 ⁷			
Франция	1985		220 ^{8, 9}		700 ⁸	10 ⁶	842		
Германия (ФРГ)	1985		280 ¹⁰		384 ¹⁰	58 ⁶	1,271		
Венгрия	1984		710	1400	3550	1400			
Ирландия	1985				80 ¹⁰		684		
Италия	1985					2.8 ⁶			

Окончание табл. 3.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Люксембург			1,1	0	3,6	0	0	0	
Нидерланды	1985					2,8 ⁶	1,7		
Норвегия	1985	57 ¹¹				15 ¹²			45 ¹³
Испания	1985					0,1 ⁶	539		
Швеция	1985				195,3	97,6		65,7	117
Швейцария	1985					13,3			
Англия (ИК) ¹⁴	1986	3900	308		3237 ¹⁵	62,4	312		

¹ Представленные данные включают $75 \cdot 10^3$ т промотходов, $7900 \cdot 10^3$ т дренлируемых и 1000 т сжигаемых.

² Включает обработку опасных отходов и обработку только в емкостях.

³ Подземное захоронение опасных отходов (закачивание в скважины).

⁴ Общие промышленные отходы (опасные и неопасные).

⁵ Грузополучателем было размещено $29 \cdot 10^3$ т с помощью различных методов.

⁶ Количество отходов, переработанное на 4 инсинераторах, установленных на кораблях (сжигание в море).

⁷ Опасные отходы сожжены на Ekokem Oy Ab's перерабатывающем заводе.

⁸ Данные 1982 г.

⁹ Только государственные установки.

¹⁰ Данные 1984 г.

¹¹ Данные 1987 г.

¹² Галогенсодержащие органические соединения, включая ПХБС, (7000 т) сожжены в море, 8000 т негалогенированных органических отходов - в контролируемых условиях.

¹³ Данные относятся только к отходам масел.

¹⁴ Только Англия и Уэльс.

¹⁵ Подземное захоронение с отверждением отходов или размещением в шахтах - 79%.

бенно в последние годы, использование полигонов для обезвреживания опасных отходов в законодательстве развитых стран рекомендуется рассматривать как вынужденную меру, имеющую ограниченное применение для токсичных отходов. Защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами в широких масштабах должна решаться путем внедрения малоотходных (безотходных) технологий, а также массовой утилизацией компонентов промышленных отходов по принципу: отходы одного производства - сырье для другого и т. д. [36, 59 - 62].

Автор работы [62], подчеркивая эволюцию в области переработки отходов для 12 государств Европейского содружества, отмечает тенденцию уменьшения относительной доли промышленных отходов, вывозимых на свалки (при общем росте объема отходов). В настоящее время на свалки (полигоны) для захоронения вывозят остатки от переработки отходов, а также те отходы, для которых не найдены методы переработки.

Полигоны для размещения и захоронения опасных химических отходов должны быть спланированы, сконструированы и выполнены в соответствии с предписаниями правил и законов страны, обеспечивая долговременную защиту окружающей среды от опасного воздействия токсикантов.

3.1.1. Гигиенические требования к выбору территории полигона

При выборе места, пригодного для размещения полигона, уделяется внимание как техническим вопросам так и социально-экономическим аспектам использования земли. Для решения проблемы выбора места для захоронения опасных отходов привлекаются различные специалисты, которые предварительно оценивают не только краткосрочные, но и долгосрочные воздействия полигона на объекты окружающей среды, а также имеющиеся и будущие близлежащие застройки.

Выбор места для полигона требует учета различных факторов [36, 61, 63 - 66]. Основные из них:

Климатические характеристики - господствующие ветры; количество осадков; испарения; колебания температуры, влияющие на образование запахов, пыли; выщелачиваемость; выдувание верхнего слоя; эрозия почвы и т. д. Полигоны рекомендуется размещать на проветриваемых территориях (с подветренной стороны от населенного пункта), в местах незатопляемых ливневыми, тальными и паводковыми водами, во избежание возможного загрязнения населенных пунктов, включая источники питьевого и хозяйственного водоснабжения. Полигоны должны располагаться ниже мест массового нереста и нагула рыб, за пределами зон водосборной площадки открытых водоемов.

Топография места полигона определяет не только рациональное использование земли, но и эксплуатационные характеристики полигона: устройство дренажа, подъездные пути, контроль загрязнения поверхностных и подземных вод и т. д. Расположение захоронений отходов в выработанных шахтах, карьерах, каньонах обычно сопряжено с недостатком подходящей для покрытия отходов земли. Возможен ее подвоз для покрова, однако это требует больших расходов, поэтому планирование полигона и его емкость связывают с наличием достаточного количества покровной земли. Размещение полигонов должно быть проведено с учетом сельскохозяйственных угодий и транзитных дорог, лесных массивов и лесопосадок, не предназначенных для рекреационных целей. Запрещается размещение полигонов для токсичных отходов в долинах рек, балках, на участках с просадочными и вспучивающимися грунтами, а также в местах развития карстовых процессов.

Почвы. Знание характеристик почвы важно при планировании полигонов. Почвы, используемые как конструкционный материал при создании полигонов, должны:

а) в качестве покрывающего слоя препятствовать проникновению воды в нижние слои, поддерживать рост растений, уменьшать запахи и улучшать эстетическое восприятие (изолируя размещенные отходы в локальном объеме);

б) быть разбавителем потенциальных загрязнителей при возможном выщелачивании отходов. На это свойство почвы влияют такие показатели как, рН и катионообменная способ-

ность, которые являются функцией содержания глины, свободных оксидов железа, органического материала, извести и т.д. Обычно при возрастании катионообменной способности и рН почвы легче удерживают тяжелые металлы.

Подземные воды. При проектировании полигонов должны быть учтены:

а) глубина залегания подземных вод, считая от дна предполагаемого хранилища. Рекомендуется расстояние до 4 м от основания дна захоронения до наивысшего сезонного стояния уровня подземных вод; одновременно учитываются физические и химические характеристики почв.

б) направление движения подземных вод (гидравлические характеристики подземных вод должны быть рассчитаны на основе данных, полученных при изыскательских работах).

Наряду с другими характеристиками подземных вод, учитываемыми при планировании полигона, принимается во внимание потенциальный контакт захоронения опасных отходов с подземными водами.

3.1.2. Планировка и устройство полигонов

До принятия регламентирующих законов захоронение промышленных отходов почти во всех странах было практически одинаковым. Накапливающиеся промышленные отходы хранились недалеко от предприятий, генерирующих их, в смеси с гравием или песком. Кроме того, промышленные отходы размещали в отработанных карьерах, при этом проблемы проницаемости отходов в местах расположения или их компонентов в подземные воды рассматривались на уровне знаний об этом. Постепенно с пониманием необходимости защиты грунтовых вод и почв от опасных загрязнений во многих индустриально развитых странах начали разрабатывать специальные технологии обезвреживания таких отходов, в том числе связанные с размещением их на специально сконструированных и оборудованных полигонах.

Основные требования к конструкции и обустройству полигонов практически одинаковы во всех странах (см. [36, 61, 65]) и касаются, главным образом, как расположения самого полигона, так и эффективного укрепления изолирующих слоев, разделяющих зоны захоронения опасных отходов и естественные почвы.

Территория полигона по периметру обычно ограничивается кольцевым каналом для перехвата дождевых и талых вод. Для предотвращения попадания отходов в канал и на территорию, окружающую полигон, канал обвалован грунтовым валом (высота 1,5 - 1,7 м, ширина 3,0 - 3,5 м), укрепленным с внутренней стороны быстрозатвердевающими смесями (например, бетоном).

Полигон имеет две зоны: производственную - для размещения и захоронения опасных отходов и подсобную; зоны разделяются свободной полосой (ширина не менее 25 м). Производственная зона делится на карты с учетом раздельного размещения отходов различных классов опасности. Размеры карт определяются количеством поступающих отходов, их характеристиками и расчетным сроком действия полигона. Схемы примерного устройства полигона и секционное размещение отходов (в контейнерах) показаны на **рис. 3.2 и 3.3**.

Для сбора талых и ливневых вод внутри полигона должны быть предусмотрены отдельные карты - испарители. Для контроля глубины залегания грунтовых вод (загрязнение этих вод на территории полигона и вне его) проектируется сеть наблюдательных скважин, сооружаемых до начала эксплуатации полигона.

Неотъемлемой частью любого полигона является сеть дорог: подъездные - к картам, а также дорога с железобетонным покрытием, окольцовывающая полигон.

В зоне подсобно-бытового обслуживания наряду с помещениями, необходимыми для эксплуатации полигона, должна (может) быть предусмотрена контрольно-аналитическая лаборатория.

Территория полигона должна круглосуточно охраняться, иметь ограждение и озеленение густорастущим кустарником.

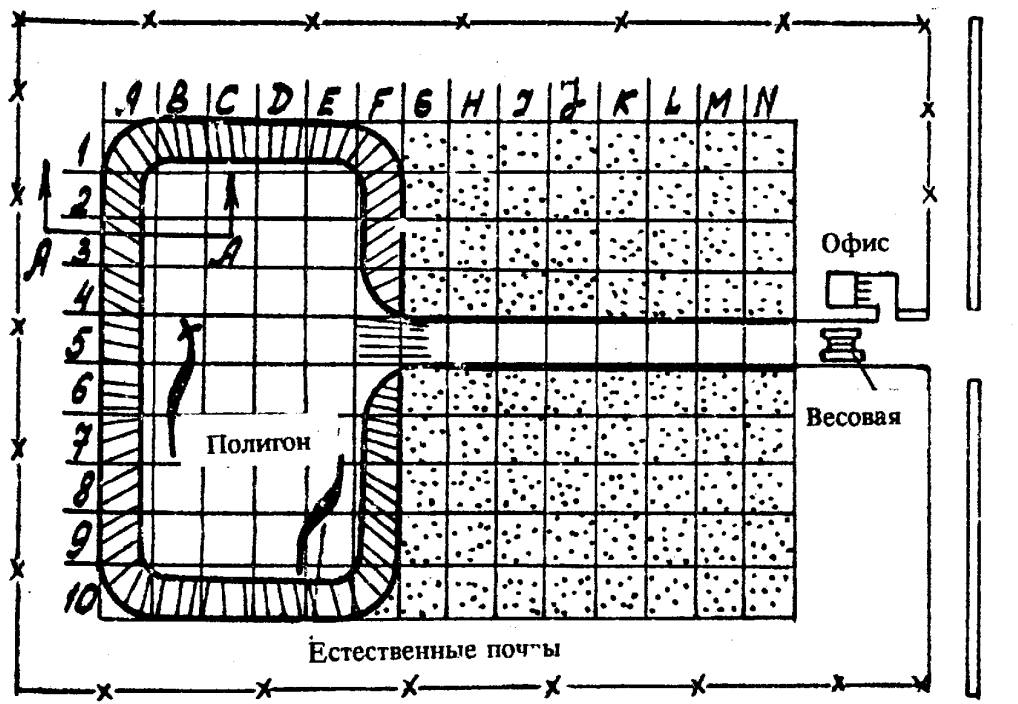


Рис. 3.2. Схема сетчатой системы полигона для захоронения опасных отходов [65]

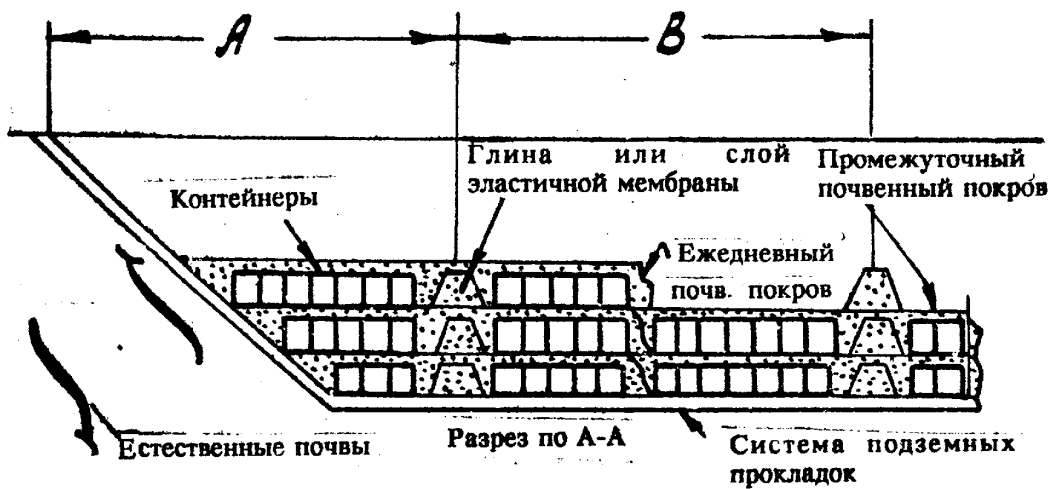


Рис. 3.3. Размещение контейнеров с опасными отходами на картах полигона [65]

3.1.3. Размещение и захоронение опасных отходов на полигонах. Требования и проблемы

Метод размещения и захоронения опасных отходов на специальных полигонах с последующей земляной засыпкой может быть использован для твердых отходов. Для уменьшения потенциального отрицательного воздействия на окружающую среду разработанные в разных странах санитарные правила предписывают определенные ограничения при использовании этого способа (см., например, [36, 65])

Захоронение доставляемых на полигон отходов обычно производится в соответствии с данными паспорта конкретной партии отходов, где отмечены состав, класс опасности, методы (меры) безопасного обращения с данной партией отходов, рекомендуемое обезвреживание (в данном случае земляная засыпка отходов на полигоне), в том числе возможное сжигание отходов на полигоне.

Правила запрещают захоронение на полигонах опасных отходов, содержащих жидкости. Для этого жидкую фазу отходов предварительно либо декантируют, либо в общую смесь добавляют какой-либо адсорбент или отвердитель.

Правилами ЕРА сделано исключение для очень маленьких упаковок (ампул) и небольших лабораторных упаковок контейнеров, содержащих жидкости, при условии, если они в среде инертного адсорбционного материала помещены в большого размера непроницаемые контейнеры, размещаемые в дальнейшем на полигоне. Несовместимые отходы таким образом упаковывать запрещено [65].

Твердые отходы, содержащие вещества 4-го класса опасности, т. е. наименее опасные, можно размещать на картах полигона послойно (подобно бытовым отходам) с последующей засыпкой, разравниванием и уплотнением покрывающего слоя грунта. Как отмечено в [36, 66], каких-либо специальных мероприятий для захоронения таких отходов не требуется. По согласованию с санитарными службами их захоронение может быть проведено на полигонах (свалках) для муниципальных отходов.

Твердые и пастообразные отходы, содержащие токсичные вещества 2-го и 3-го класса опасности, нерастворимые в воде, могут быть захоронены в ненормируемых котлованах уплотненными слоями. Регламентируется верхний уровень размещения отходов в котловане: он должен быть ниже планировочной отметки прилегающей к котлованам территории не менее, чем на 2 м. Для захоронения нерастворимых в воде отходов может быть использован грунт с коэффициентом фильтрации не более 10^{-6} м/сут [36, 63 - 67].

Захоронение отходов, содержащих растворимые в воде токсичные вещества 2-го и 3-го класса опасности, производится в котлованах с дополнительной изоляцией дна и боковых стенок котлована уплотненным слоем глины (толщиной 1 м). В последние годы из-за недостатков, присущих гидроизоляционным слоям, выполненным из глины (главным образом, увеличение проницаемости глины со временем в результате ионообменных реакций в присутствии кислот и щелочей), все шире применяют геомембраны из синтетических материалов (полиэтилена высокого давления (ПЭВД), поливинилхлорида (ПВХ) и др.) [65, 68, 69] (см. рис. 3.3). Возможна гидроизоляция с одновременным использованием глины и ПЭВД. Основной недостаток гибких мембран из синтетических материалов - разрушение со временем.

Наиболее жесткие требования предписываются правилами к захоронению на полигонах **отходов, содержащих вещества 1-го класса опасности**. Если эти соединения плохо растворимы в воде, то должно быть предусмотрено не только дополнительное укрепление дна и стенок полигона уплотненным слоем глины (толщина 1 м) с обеспечением коэффициента фильтрации 10^{-8} см/с (возможно совместное использование глины и геомембран), но и бетонными плитами с заливкой стыков битумом или другими водонепроницаемыми материалами.

Захоронение отходов, содержащих водорастворимые вещества (в том числе высокоопасные), производится в котлованах в контейнерной упаковке - в стальных баллонах с толщиной стенок 10 мм - с двойным контролем на герметичность до и после размещения их в бетонном коробе. Покрывающий бетонный короб изолирующий слой обычно состоит из уплотненного грунта толщиной 2 м и покрытия из гудрона, быстрозатвердевающих смол, цементогудронов и т. п. Композиции материалов, используемых для изолирующего слоя, могут быть различными, но в любом случае должен обладать высокой плотностью, стабильностью, водонепроницаемостью и прочностью в течение многих лет.

Уровень уплотняющих изоляционных слоев должен быть выше планировочного уровня территории, примыкающей к котловану. Покрытия котлованов должны выходить за пределы

на 2,0 - 2,5 м и состыковываться с соседними покрытиями таким образом, чтобы был возможен сбор и отвод талых и ливневых вод.

Захоронение токсичных отходов на полигонах с последующей земляной засыпкой сопряжено с опасностями загрязнения окружающей среды (земли, воздуха и воды). Безопасность использования данного способа обезвреживания обуславливает необходимость систематического текущего контроля лабораторной службой полигона и выборочного контроля территориальными санитарными службами. Контролируются уровень содержания токсичных ингредиентов, входящих в состав заложенных отходов, в грунтовых водах, в водах близлежащих от полигона водных объектов, в почве территории, в растениях вокруг полигона, а также в атмосферном воздухе в радиусе 3000 м [36, 65, 70, 71].

Наибольшую опасность представляет загрязнение воды, связанное с выщелачиванием токсичных компонентов отходов, перенос их водой на большие расстояния и последующая миграция в почвы, растения и т. д. Именно выщелачивание токсичных веществ из отходов вызывает необходимость соответствующего устройства полигонов (двойной слой, дренажные полости, надежная футеровка и т. д.), использование эффективной иммобилизации опасных отходов с последующим захоронением, применение системы контроля и мониторинга мест захоронения опасных отходов.

Обычно полигон для подземного захоронения опасных отходов должен быть обеспечен системой сбора и контроля выщелачиваемых материалов. Для этого при создании полигона предусматривается под дном и стенками, как минимум, двойной слой (см. пример на рис. 3.4). Отсюда выщелачиваемый материал через систему перфорированных пластмассовых труб стекает в коллекторный колодец, который должен периодически подвергаться контролю и последующей очистке. Следует отметить, что система сбора дренажных вод должна быть неотъемлемой частью полигона, используемого для захоронения отходов. При отсутствии такой системы эксплуатация полигона недопустима.

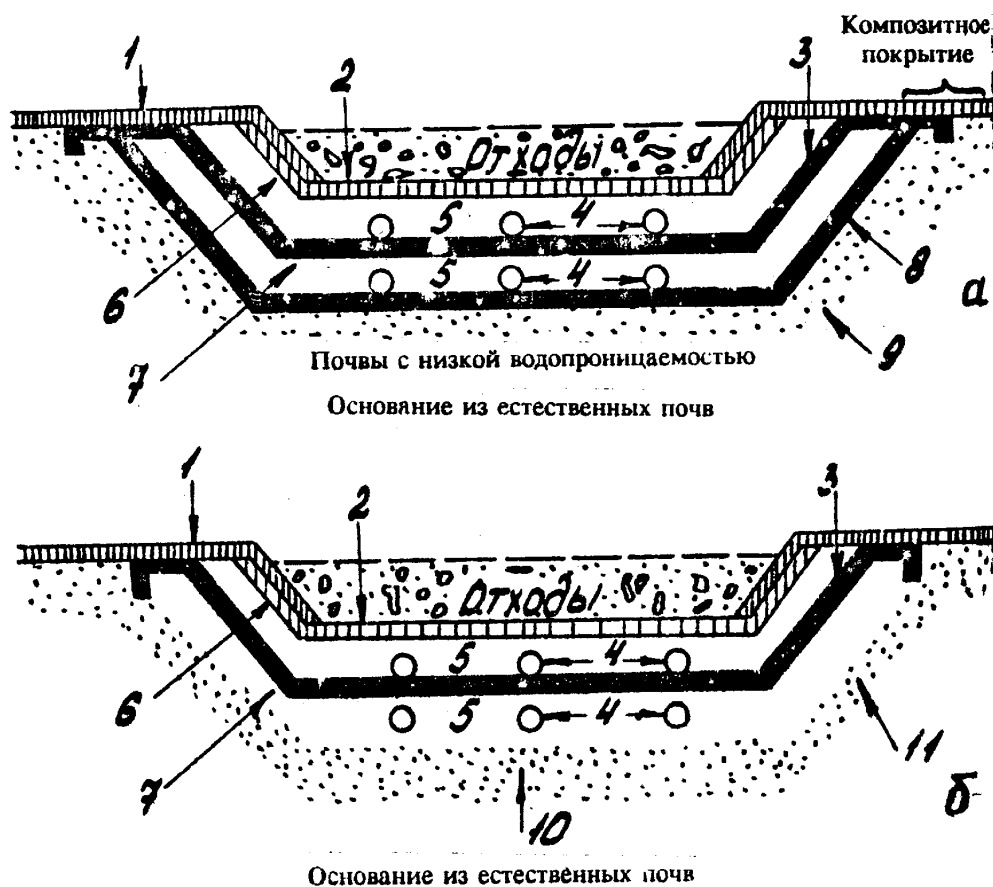


Рис. 3.4. Схемы (а, б - варианты) полигонного захоронения опасных отходов с использованием системы двойной футеровки котлована из синтетических геомембран и уплотненного слоя почвы [65]:

Футеровка дна котлована (например, в соответствии с требованиями ЕРА [65]) должна быть из уплотненной глины или другого природного материала (с толщиной слоя не менее 0,91 м и водопроницаемостью $1 \cdot 10^{-7}$ см/с). В качестве пограничного может быть использована эластичная синтетическая мембрана. Верхняя футеровка двойного слоя - гибкая синтетическая мембрана - исключает миграцию выщелачиваемых материалов за пределы футеровки.

Если установлено, что гидрогеологические условия или мероприятия по иммобилизации опасных отходов препятствуют миграции выщелачиваемых материалов, то захоронение отходов может быть выполнено без использования системы двойного слоя, требующего постоянного контроля эмиссии токсичных продуктов.

Для уменьшения и исключения выщелачивания токсичных компонентов разрабатывают и используют различные иммобилизационные способы обработки опасных отходов, например, смешивание с известью или продуктами, содержащими известь [72 - 74], с цементом [75, 76], песчано-цементной смесью [77]. Отверждение отходов может быть также проведено стеклованием [78, 79] или использованием композиций, состоящих из цемента, летучей золы и плавящихся силикатов [80, 81]. Иммобилизация опасных отходов может быть выполнена также с помощью органической матрицы, а именно - термопластичных полимеров (ПЭ, ПВХ), мочевиноформальдегидных и эпоксидных смол, асфальтов [82, 83].

Высокоэффективный метод иммобилизации жидких, полужидких, твердых органических и неорганических отходов в матрице неорганического полимера представлен в сообщении [78]. Он основан на введении отходов в систему, получаемую при взаимодействии Na-Mg-F-Li-силиката или бентонитовых глин с химическим соединением. Следует также отметить способ полного или частичного отверждения одно- или многофазных отходов смесью цемента, фиксатора, абсорбента и при необходимости - эмульгатора [84]. В качестве абсорбента токсичных отходов (фенолов, полиароматических углеводородов, хлорированных углеводородов, тяжелых металлов) рекомендуют использовать лигнин [85, 86].

Несмотря на различные способы стабилизации опасных отходов необходим всесторонний контроль полигона и мониторинг в прилегающих объектах окружающей среды. В связи с этим постоянно совершенствуются методы и методики контроля выщелачиваемости отходов. В США с августа 1988 г. введен запрет на сброс и захоронение на засыпных свалках (полигонах) необезвреженных и токсичных отходов [87]. Установлена обязательная иммобилизация таких отходов и введена специальная стандартная методика оценки стабилизированных отходов на выщелачиваемость применительно к условиям их захоронения (Методика 1311, разработанная ЕРА).

Из других примеров следует привести данные из [88 - 93], показывающие, что для оценки выщелачиваемости твердых отходов может быть использован аппарат ускоренной фильтрации пробы [88], а модель экранирования [90] позволяет оценить относительные утечки органических соединений. Возможно также дистанционное обследование загрязненных участков территории спектральными и фотометрическими методами с помощью оптических волокон для передачи излучения между исследуемым объектом и стационарно установленным прибором [91].

Таким образом, выщелачиваемость различных составных частей отходов оценивается контрольными службами полигонов и исследователями, изучающими процессы диффузии веществ через различные материалы для количественной оценки интенсивности процессов выщелачиваемости. В связи с этим справедливо мнение [70] о том, что крайне необходима систематизация информации о возможном вымывании различных веществ из различных композиций твердых отходов, а также способах стабилизации опасных отходов.

Другая проблема подземного захоронения отходов - образование газов в процессе аэробного разложения органических веществ, содержащихся в отходах [94 - 98]. Выделяющиеся газы в основном состоят из метана и двуоксида углерода. Примесями в них могут быть легколетучие органические соединения, придающие газовым смесям неприятный запах. Опасность газовой выделенности заключается в том, что присутствие в воздухе метана в концентрациях 5 - 15% придает смеси взрывоопасность, а при более высоких концентрациях - воспламеняемость.

При захоронении опасных органических отходов на полигонах с последующей земляной засыпкой образующиеся газы диффундируют вертикально и горизонтально. Учитывая возможность образования газов, при строительстве полигонов предусматривается вентиляционная система из горизонтальных и вертикальных перфорированных труб (рис. 3.5).

Собираемые газы могут сбрасываться в атмосферу, а при наличии токсичных соединений - сжигаться в факеле или в инсинераторе. Для сбора и вентилирования образующихся газов используются воздухоподувки.

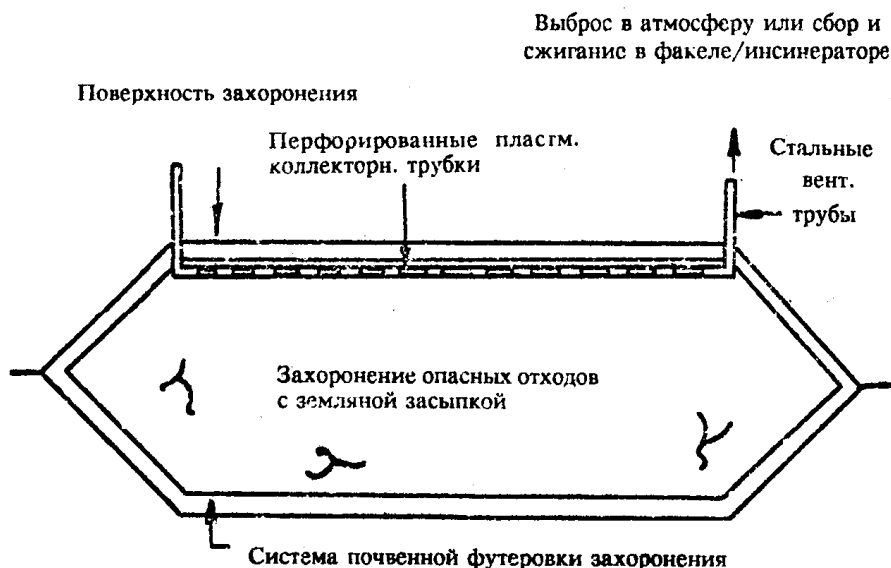


Рис. 3.5. Типичная схема вентиляционной системы при захоронении опасных отходов на полигоне с земляной засыпкой [65]

3.2. Подземное размещение и захоронение опасных химических отходов

Локализация опасных химических отходов в глубокозалегающих горизонтах земной коры используется во многих промышленных странах таких, как США, Канада, Россия, Германия и др. Эта технология применяется чаще для ликвидации сточных вод и жидких отходов предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, атомной и других отраслей промышленности [65, 99, 100].

Так, в США из действующих скважин для локализации опасных отходов, расположенных в основном в 15 промышленных штатах, наибольшее количество скважин используется химической промышленностью. Предприятиями органического синтеза задействовано около 44% общего числа скважин (около 50% объема захоронений); нефтеперерабатывающими - около 20% (25% объема), другими предприятиями - (производства неорганической химии, биохимии, сельскохозяйственные) - до 17,5% от всех скважин (12,6% объема), производства металлов и минералов, соответственно, 8,2% и 5,8% и аэрокосмическая промышленность - 1% и 1,5% [65].

В России удаляют жидкие химические отходы в подземные горизонты такие предприятия, как Тамбовское ПО "Пигмент", Первомайское ПО "Химпром", Оренбургский газоперерабатывающий завод, Новомосковское ПО "Оргсинтез" и др. Следует отметить, что при разработке технологии уничтожения химического оружия в качестве одного из экологически приемлемых путей обезвреживания отравляющих веществ (ОВ), рассматривается подземное размещение продуктов, образующихся при нейтрализации ОВ [99].

Для глубинного размещения (или захоронения) отходов могут быть использованы геологические формации, удовлетворяющие ряду требований, основные из которых связаны с обеспечением безопасности, а именно ограничением области влияния отходов, находящихся в геологической среде, устанавливаемой санитарно-защитными зонами, и пользования недрами в районе захоронения.

Требования к условиям залегания геологических формаций и свойствам горных пород, пригодных для глубинного захоронения отходов, устанавливаются в зависимости от вида и свойств отходов, технологии предварительной подготовки к ликвидации отходов. Соответствие геологической среды установленным требованиям оценивают посредством специальных комплексных геолого-разведочных исследований на территориях, планируемых для использования. Исследования начинаются с регионального уровня, сужаются до окрестностей расположения планируемого размещения отходов и фокусируются на конкретном локальном месте планируемой скважины или другого устройства для закачки жидких или размещения твердых и отвержденных отходов (см., например, [101]).

В рамках региональных геологических и гидрологических изысканий при исследовании местности рассматриваются: физиография и общая геология, структура, стратиграфия, подземные воды, минеральные ресурсы, сейсмичность, гидродинамика [65].

Локальная геология и геогидрология предусматривают: структурную геологию, геологическое описание лежащих под поверхностью породных образований:

общие типы пород и их характеристики;

описание нагнетательных горизонтов и ограниченных слоев: литология, толщина, вертикальное и горизонтальное разрушение, порообразование (тип и степень разрушения), проницаемость (соответствующие характеристики), температура и давление в резервуаре, химические характеристики потоков резервуара, образование разрушающих разломов или разрывов под давлением;

водоносные горизонты в месте расположения скважины и в окрестностях: глубина, общий характер, качество содержащейся воды, количество используемой воды и потенциал ее использования;

минеральные ресурсы и их расположение в месте планируемой скважины и прилегающих площадях: нефть и газ (включая прошлые, настоящие и возможно будущие разработки), уголь, рассолы и др.

Результаты исследований являются исходными данными для обоснования и проектирования системы подземного размещения или захоронения отходов одним из следующих способов [99]:

размещение твердых и отвержденных отходов в горных выработках;

захоронение жидких отходов в глубокозалегающих пластах-коллекторах;

захоронение жидких и пульпообразных отходов в слабопроницаемых породах в отверждаемых композициях.

Размещение и захоронение твердых и отвержденных опасных отходов в горных выработках специально сооружаемых для этих целей или оставшихся после разработки месторождений полезных ископаемых (шахтные стволы, штольни, буровые скважины) выполняется в соответствии с требованиями, предъявляемыми к месту захоронения (отсутствие в массиве пород зон трещиноватости, тектонических нарушений, водопротока и т. д.), а также конкретным составом и свойствами отходов. В отдельных случаях такое размещение отходов рассматривается как складирование для последующего возможного извлечения и использования. При захоронении опасных отходов в горных выработках производится дополнительная изоляция цементами и бентонитами [102].

Технология захоронения или размещения твердых и отвержденных отходов в горных выработках интенсивно разрабатывается применительно к радиоактивным веществам. Например, в Швеции (г. Форстак) захоронение таких отходов производят в камерах штольни, расположенной под дном моря [99], в Нидерландах [103] и в Германии [104, 105] в соляных шахтах, в других странах [106, 107] сооружают могильники в скальных породах.

Захоронение жидких химических отходов может быть проведено в глубокозалегающих пористых пластах-коллекторах, насыщенных пластовыми водами с высоким солесодержанием и надежно изолированных от поверхности и горизонтов, содержащих пресные воды, а также в слабопроницаемых породах способом гидроразрыва пласта. В любом случае для изучения возможности подземного захоронения жидких органических отходов, определения технологии и связанных с нею технических проблем предварительно оценивают такие факторы, как [65]:

объем отходов;

физические характеристики (плотность, вязкость, суспензированные твердые компоненты, газовые компоненты);

химические характеристики (растворенные компоненты, рН, химическая устойчивость, токсичность, возможность взаимодействия: а) компонентов отходов между собой, б) с залегающими водами, в) с ограничивающими минералами;

биологические характеристики.

Знание указанных характеристик позволяет выбирать технологию захоронения жидких химических отходов, и необходимую подготовку отходов с целью сокращения объема, снижения механических примесей, корректировки рН и т. д.

Захоронение жидких химических отходов в пластах-коллекторах, залегающих на глубинах более 100 м, обычно производится через буровые скважины специальной конструкции (диаметр 0,1 - 0,2 м). Нагнетаемые отходы заполняют поровое пространство пласта-коллектора, образуя искусственную залежь, сохраняющуюся в месте захоронения длительное время (**рис. 3.6**). Как показано на схеме, пласт-коллектор должен перекрываться толщей слабопроницаемых водоупорных пород, препятствующих вертикальному распространению отходов. Выше водоупора располагается буферная зона, обладающая свойствами пласта-коллектора и допускающая попадание ограниченного количества жидких отходов при непредвиденных обстоятельствах в процессе закачки. Как отмечено в [99], при нагнетании отходов в количестве 500 м³/сут в течение 20 лет в пласт-коллектор мощностью 50 м и пористостью 10%, радиус распространения в нем отходов с учетом дисперсии составит 500 - 600 м.

Жидкие химические отходы являются сложными системами, устойчивость которых определяется протекающими физико-химическими процессами в самих отходах и в геохимической среде геологической формации. Эти процессы могут быть связаны с наличием легко гидролизующихся ионов металлов, различных классов органических соединений, поверхностно-активных веществ. Наиболее распространенные процессы в системе отходы-порода - осадкообразование и процессы сорбционного характера, приводящие к снижению его проницаемости и ограничению распространения загрязнений в пласте-коллекторе. Для обеспечения надежности работы нагнетательных скважин необходима подготовка отходов к захоронению. Исследуется возможность к отверждению отходов в пласте-коллекторе [99].

Захоронение жидких и пульпообразных отходов в полостях - горизонтальных трещинах, образуемых в слабопроницаемых породах гидроразрывом под воздействием повышенного давления, применяют в значительно меньшей степени по сравнению с захоронением в пластах-коллекторах (**рис. 3.7**).

Метод гидроразрыва пласта впервые был использован при нефтеразработке, когда для поддержания пластового давления в обрабатываемые нефтяные пласты закачивались промышленные воды. Отличительная особенность метода - возможность закачки в полости жидких, в том числе содержащих мелкодисперсный материал отходов. Как отмечено в [99], после захоронения отходов в слабопроницаемой толще, необходимо фиксирование "опечатыванием" торца полости отверждающей композицией, чаще всего из глинистых пород, или отходами в смеси с отвердителями. При этом образуется ряд расположенных поэтажно пластообразных тел, заполненных твердым веществом, включающим отходы. Исследования захоронений жидких радиоактивных отходов в отверждаемых композициях методом гидроразрыва пласта показали эффективность и надежность этой технологии.

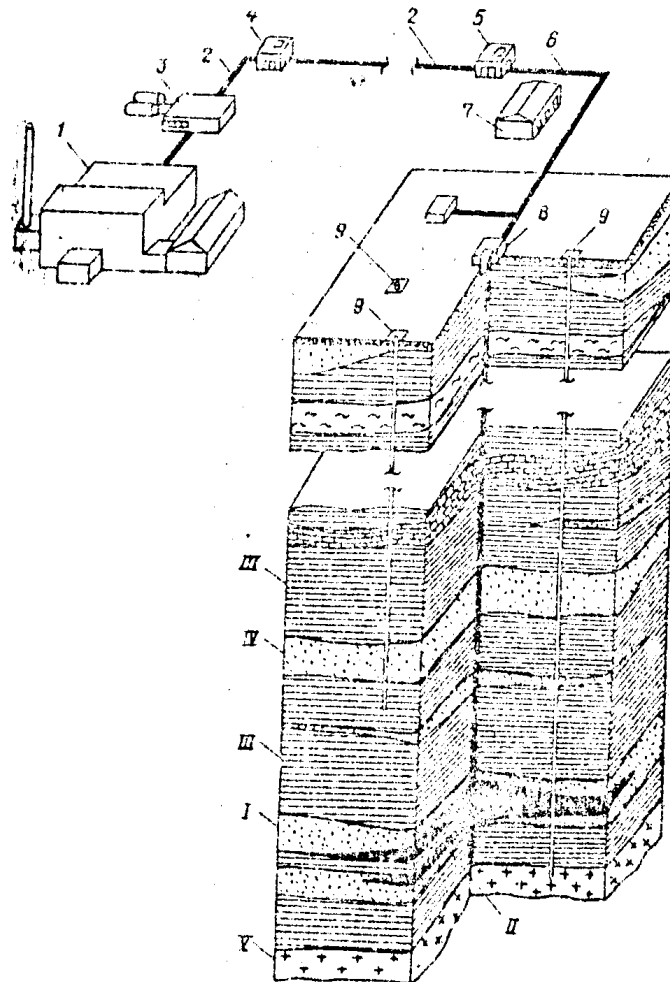


Рис. 3.6. Схема захоронения жидких промышленных отходов в глубокие геологические формации [99]:

1 - источник отходов; 2 - трубопровод низкого давления; 3 - узел подготовки отходов; 4 - станция перекачки; 5 - станция нагнетания; 6 - напорные трубопроводы; 7 - корпус техобслуживания; 8 - нагнетательные скважины; 9 - наблюдательные скважины;
 I - поглощающий горизонт; II - поглощающий горизонт, заполненный отходами; III - изолирующая слабопроницаемые породы; IV - буферный горизонт; V - кристаллические породы.

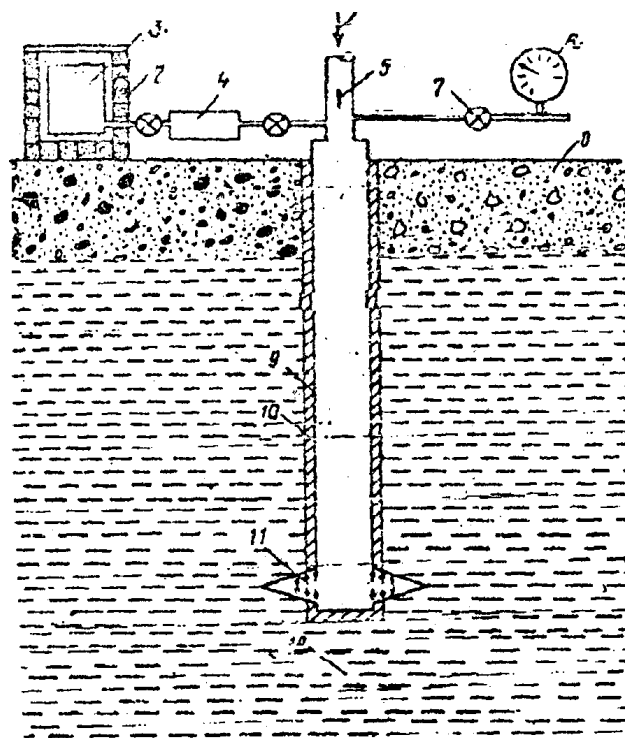


Рис. 3.7. Схема захоронения жидких отходов методом гидроразрыва пласта [99]:

1 - жидкость, подаваемая насосом; 2 - бетонный блок; 3 - резервуар с изотопными индикаторами; 4 - насос; 5 - расходомер; 6 - манометр; 7 - клапан; 8 - ледниковые отложения; 9 - обсадная труба; 10 - цемент; 11 - перфорация; 12 - глинистый шпатель.

3.2.1. Мониторинг подземных захоронений жидких химических отходов

Опыт подземного захоронения показывает, что это достаточно эффективный способ изоляции опасных отходов от окружающей среды, однако он не исключает возможность попадания опасных загрязнений в горизонты подземных вод в непредвиденных аварийных ситуациях (например, при поломках оборудования) и в случае негерметичности скважин. Использование метода подземного захоронения жидких опасных химических отходов регулируется законодательством стран и предусматривает постоянный контроль надежности захоронения [108].

Всесторонний контроль подземных захоронений опасных отходов (гидрологический, гидрохимический, герметичность скважин и т. д.) осуществляется с помощью наблюдательных скважин, сооружаемых в санитарно-защитной зоне [65, 100].

Санитарно-защитная зона состоит из трех поясов. Первый пояс включает область распространения отходов. С помощью наблюдательных скважин в нем проводят мониторинг геологических изменений, давления в поглощающем горизонте, определяют скорость и направление движения закачиваемых отходов, изменения в подземных потоках рассол-вода. Второй пояс санитарно-защитной зоны ограничивается областью распространения отходов. Здесь проводится мониторинг геологических изменений и утечек в пограничных участках. Третий пояс устанавливается в том случае, если поглощающий горизонт содержит пресные воды. С помощью наблюдательных скважин проводится мониторинг загрязнений воды, в том числе, микробиологический и радиохимический состав, содержание химических веществ, характерных для захороненных отходов.

Однако мониторинг подземного захоронения и состава подземных вод с помощью наблюдательных скважин - трудоемкое и дорогостоящее мероприятие, так как требует бурения, установки и обслуживания скважин по всем водоносным горизонтам,

расположенным выше поглощающего горизонта, включая последний. Кроме того, каждая пробуренная скважина может быть одной из потенциальных причин ослабления или нарушения герметичности поглощающего горизонта и водоупоров, а также служить каналом для перетока жидких отходов. В обзоре [100] подчеркнуто, что в соответствии с накопленным опытом использования метода контроля с помощью наблюдательных скважин целесообразны одна-две наблюдательные скважины на поглощающем и выщелачивающем буферном водоносном горизонтах, причем особое значение должно придаваться контролю герметичности колонн нагнетательных скважин. Скважины для мониторинга загрязнений подземных пресных вод нужно располагать как можно ближе к возможному источнику загрязнений.

Таким образом, установка нагнетательных и наблюдательных скважин требует значительных финансовых затрат и всестороннего обсуждения возможных положительных и отрицательных аспектов их создания, а также специальных постановлений по этому поводу. Так, в США [65] использование нагнетательных скважин для захоронения опасных отходов регулируется программой Underground Injection Control (UIC), которая является составной частью Закона о безопасности питьевой воды - Safe Drinking Water Act (SDWA). Некоторые другие постановления о скважинах учтены в законе о чистой воде - Clean Water Act - и в законе о сохранении и возобновлении ресурсов - RCRA.

В SDWA (1980) определен необходимый минимум стандартов для эффективного действия программы UIC, которая классифицирует скважины в соответствии с их принадлежностью и использованием. Скважина для закачивания опасных отходов отнесена к классу I и в соответствии с этим их инструкция и эксплуатация должны удовлетворять самым жестким требованиям. Отмечено, что основной целью SDWA является проведение программ UIC в штатах. EPA содействует выполнению программы UIC в тех штатах, которые имеют наибольшее количество скважин для подземного захоронения опасных отходов, и обеспечивает техническую и финансовую поддержку этим штатам для исполнения данных программ. При нарушении программ EPA принудительно ее реализует с возложением на нарушителя соответствующей ответственности и штрафов.

3.3. Захоронение опасных отходов в море

Места размещения (изоляции) опасных отходов прибрежные страны расширяют за счет площадей примыкающих морей и океанов. По данным, приведенным в табл. 3.3 [57], среди стран, использующих для захоронения отходов, в том числе опасных, морские глубины, приоритет принадлежит Канаде и Германии, в меньшей степени Франции, Бельгии, Ирландии, США и Испании (данные 1985 - 1986 гг.). В соответствии с опубликованными данными [109] за период с 1946 по 1967 г. в водах Тихого и Атлантического океанов, а также в Мексиканском заливе США захоронили в общей сложности 86537 контейнеров с 852 кг радиоактивных отходов, суммарная радиоактивность которых составила 94202 Кр. Другие отходы, сбрасываемые в море, являются не только бытовыми отходами и строительным мусором, но и включают отходы различных предприятий от пищевой до военной промышленности.

Как отмечено в [109], размещение отходов в море возможно при выполнении следующих требований:

1. Обработка грузов - измельчение, брикетирование, разгрузка автомашин и погрузка на баржи - эффективными, производительными и рациональными методами с помощью портовых средств.

2. Транспортировка уплотненных отходов через прибрежные воды должна выполняться безопасным способом, не допускающим попадания отходов в море, даже во время шторма.

3. Размещают отходы в специально отведенных зонах, где брикеты погружают на дно, исключая их разлом и всплытие. В море сбрасывают лишь инертные материалы, относительная плотность которых выше, чем плотность морской воды. Отходы, содержащие орга-

нические материалы, упаковывают в контейнеры, погружая затем их в воду в специально отведенных местах с соблюдением мер безопасности для персонала и объектов окружающей среды.

Общая схема обработки отходов и их захоронение, предложенная фирмой "Сидан" США, показана на **рис. 3.8**. Твердые отходы после взвешивания подаются в мельницы или молотковые дробилки. После измельчения, сортировки и выделения ценных компонентов отходы брикетируют, обертывают пластиком и укладывают на баржу с открывающимся дном. Баржу транспортируют к месту захоронения отходов, где брикеты затапливают на глубине более 1800 м. Эта схема может быть использована для обработки муниципальных и промышленных отходов.

Несмотря на затраты, превышающие таковые при захоронении опасных отходов на полигонах с земляной засыпкой (по данным [109] по расчетам 1975 г. захоронение 1 т в море составляет 10 - 20 дол.), в прибрежных странах, подписавших конвенцию о захоронении опасных отходов в море (океане), этот способ рассматривается как один из экологически приемлемых (см., например, [112]).

3.4. Термические методы обезвреживания опасных органических отходов

Несмотря на предусмотренные правилами и предписаниями меры предосторожности, размещение опасных химических отходов в земле и захоронение в морских глубинах представляют серьезную угрозу окружающей среде.

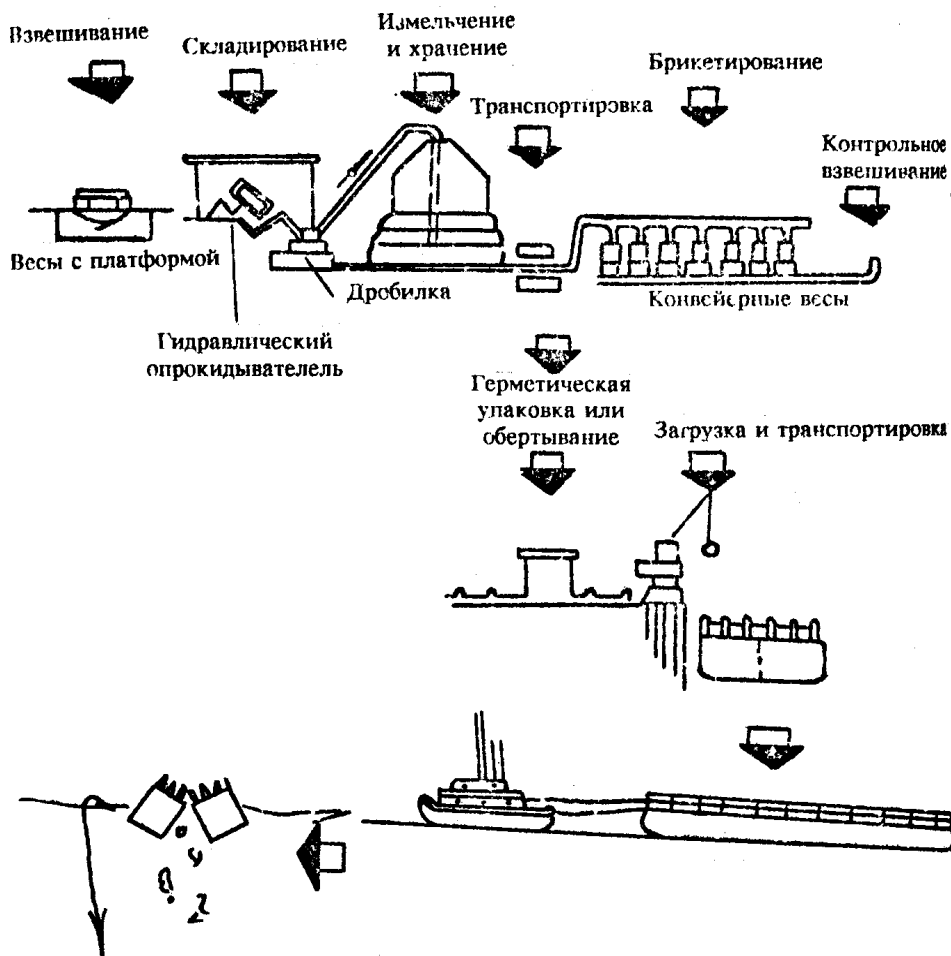


Рис. 3.8. Схема удаления отходов в море [109]

Альтернативными способами обезвреживания отходов являются термические методы, к которым относят жидкофазное окисление, гетерогенный катализ, газификацию отходов, пиролиз, плазменный и огневой методы. Наибольший интерес для обезвреживания опасных органических отходов представляют пиролиз, плазменный и огневой методы [113, 114].

3.4.1. Огневой метод обезвреживания отходов

Сжигание органических отходов в настоящее время является наиболее распространенным методом их обезвреживания. Так, в Швейцарии сжигается до 80% отходов, в Японии - 68 - 72, Дании - 65, Швеции - 55, США - 40, ФРГ - 30 - 40, Франции - 35, Голландии - 32, Италии - до 10% [115, 116]. Количественные данные по России нам неизвестны. Однако, благодаря работам ПО "Техэнергохимпром", его отделений и филиалов, большинство крупных химических предприятий России оснащено установками огневого обезвреживания отходов различных типов и производительности¹.

Имеется достаточное количество популярной и специальной литературы, посвященной этому методу (см., например, [115 - 124]). Большинство мусоросжигательных заводов использует огневой метод обезвреживания промышленных и бытовых отходов.

В промышленно развитых странах мероприятия по утилизации бытовых отходов имеют широкую государственную поддержку, что позволяет разрабатывать высокоэффективные технологии и оборудование. По мнению [116], "...современные мусоросжигательные установки, оборудованные системами очистки дымовых газов, не оказывают вредного воздействия на окружающую среду и не создают для населения медико-токсичных проблем". Однако зачастую прогрессу в этой области препятствует общественность, стремящаяся не допустить сжигания отходов в своих регионах, и несогласованность действий государственных и муниципальных органов [115].

В апреле 1986 г. ЕРА США выпустило перечень источников токсичных отходов, включающий 68265 продуктов. Проанализировав известные способы обезвреживания, ЕРА считает, что одним из наиболее перспективных методов является термическая переработка - сжигание при высокой температуре [117]. Союз немецких инженеров, рассмотревший технологии "холодной" и термической обработки отходов, отмечает, что после "холодной" обработки обычно остается необезвреженной до 20 - 39% органической части, в то время как после термической - не более 5%. Эти показатели позволяют оценить термический метод как наиболее перспективный [118].

Для сжигания отходов в последнее время достаточно широко стали применять вращательные печи. Установками такого рода оснащаются заводы по уничтожению бытового мусора, а также предприятия по обезвреживанию промышленных отходов. В частности, сообщается [115] о мусоросжигательной станции производительностью 500 т/сутки бытового мусора и осадков от очистки стоков в г. Вероне (Италия), установке мощностью 200 т/сутки для сжигания мусора и промышленных отходов, установке производительностью 2 т/сутки для обезвреживания отходов фармацевтического предприятия. Перечислены действующие мусоросжигательные станции, приведены их особенности и производительность.

В нашей стране специалисты, рассмотрев основные факторы, влияющие на степень обезвреживания загрязняющих веществ огневой переработкой, пришли к выводу, что она наиболее эффективна для охраны окружающей среды от химических продуктов, утилизация которых нецелесообразна [119].

3.4.2. Жидкофазное окисление

Метод "мокрого" сжигания (метод Циммермана) используется в основном для обезвреживания жидких отходов и осадков сточных вод [120]. Он заключается в окислении кислородом воздуха органических и элементоорганических соединений при 150 - 350°C и давлении 2 -

¹ Более подробная информация о разработанных технологиях и установках огневого обезвреживания будет опубликована в отдельном сборнике.

28 МПа. В зависимости от условий процесса (температуры, давления, концентрации примесей, количества окислителей и времени взаимодействия соединений) органические примеси окисляются либо полностью до CO_2 , H_2O и N_2 , либо до промежуточных кислородсодержащих соединений, в основном, уксусной и муравьиной кислот. Продуктами окисления элементоорганических соединений являются дополнительно растворы солей и оксиды металлов.

Метод нашел ограниченное применение в нашей стране и за рубежом. Основное достоинство метода - меньшие по сравнению с другими затраты энергии. Недостатки: высокая стоимость оборудования, сильная коррозия, образование накипи на теплообменниках, невозможность полного окисления ряда органических соединений и обезвреживания сточных вод с высокой теплотой сгорания и т. д. Широкому распространению препятствуют также высокие требования к квалификации эксплуатационного персонала.

3.4.3. Метод гетерофазного катализа

Данный метод используется для обезвреживания газообразных (термокаталитическое окисление и восстановление) и жидких отходов (парофазное каталитическое окисление). В процессе парофазного каталитического окисления органические примеси сточных вод переводятся в парогазовую фазу с последующим каталитическим окислением кислородом воздуха. При наличии в воде нелетучих примесей метод дополняют огневым обезвреживанием загрязнителей стоков, т. е. он является составной частью комбинированных методов обезвреживания сточных вод [120].

3.4.4. Метод газификации

Газификация может быть использована для получения горючего газа, смолы и шлака в процессе обезвреживания твердых, жидких и пастообразных отходов [120]. Образующиеся газы могут быть использованы в качестве энергетического и технологического топлива, а смола - как химическое сырье.

Газификацию можно проводить на воздушном, паровоздушном и парокислородном дутье в механизированных газогенераторах шахтного типа с вращающимися колосниковыми решетками и твердым шлакоудалением; в газогенераторах с псевдооживленным слоем или в шахтных газогенераторах с фурменной подачей дутья и жидким шлакоудалением. В зависимости от используемого дутья при прямоточной или противоточной подаче отходов получают газ, характеристики которого обуславливают либо утилизацию его на месте (с низкой теплотой сгорания - 3,5 - 6,0 МДж/м³), либо на расстоянии от газогенератора (газ с повышенной теплотой сгорания - до 16 МДж/м³). Образование газа, смолы и шлака зависит от состава отходов и технологии. Отмечено [120], что у нас в стране и за рубежом, метод газификации промышленных отходов не получил пока широкого распространения и находится в стадии разработки и испытания опытно-промышленных установок (см. [123]).

Более подробно рассмотрим методы пиролиза, плазменного и огневого обезвреживания отходов.

3.4.5. Пиролиз отходов

Пиролиз - это процесс разложения органических соединений под действием высоких температур при отсутствии или недостатке кислорода. Применяя термин "пиролиз" к термическому преобразованию органического материала, подразумевают не только его распад, но и синтез новых продуктов. Эти процессы взаимосвязаны и протекают одновременно с тем различием, что каждая из них преобладает в определенном интервале температуры и времени.

Общую схему пиролиза авторы [124] представили следующим образом: твердые отходы + Q → твердый остаток + жидкие продукты + газы ± Q₁ (где Q - дополнительное тепло, Q₁ - вторичное тепло). Качественный и количественный состав продуктов пиролиза определяется составом пиролизуемых материалов и условиями процесса.

Обычно при нагревании веществ в условиях пиролиза происходят следующие процессы: в интервале 100 - 120°C высушивание веществ; до 250°C - деоксидирование и десульфуризация с видимыми признаками разрушения, выделение компонентов, составляющих воду и двуоксид углерода; выше 250°C - деполимеризация молекул, выделение сероводорода; около 340°C расщепляются алифатические соединения, образуются метан и другие углеводороды; нагрев при 380°C определяется как фаза карбонизации; при 400°C выделяются углерод-, азот- и кислородсодержащие соединения; в интервале 400 - 420°C битуминозный материал трансформируется в низкотемпературные карбонизованные масла и смолы; к 600°C битумы разрушаются до газообразных низкомолекулярных углеводородов и кокса; выше 600°C образуются ароматические углеводороды по схеме, предложенной в [125]: этилен димеризуется и дегидрируется до бутадиена. При взаимодействии последнего с этиленом образуется циклогексен, который может в дальнейшем ароматизироваться и конденсироваться с другими углеводородами.

Таким образом, процесс пиролиза, определяемый как "сухая перегонка", в зависимости от температурного режима разделяется [120]:

- на низкотемпературный пиролиз или полукоксование (450 - 550°C), при котором максимален выход жидких продуктов и твердого остатка (полукокса) и минимален выход пиролизных газов с высокой теплотой сгорания;

- среднетемпературный пиролиз - полукоксование (до 800°C), когда увеличивается выход пиролизного газа с меньшей теплотой сгорания и соответственно уменьшается выход жидких продуктов и коксового остатка;

- высокотемпературный пиролиз - коксование (900 - 1050°C) приводит к максимальному выходу пиролизных газов с минимальной теплотой сгорания.

Модификацией сухой перегонки (сухого пиролиза) является процесс термического разложения материалов (отходов) при их частичном сжигании или контакте с продуктами сгорания топлива [125 - 127]. По определению авторов [120], это окислительный пиролиз, протекающий в две стадии. На первой стадии термической обработки при нагревании отходов отделяются летучие компоненты (сгораемые газы, пары воды и т. д.) от нелетучих (обуглившийся остаток, зола). На второй стадии летучие компоненты (пиролизный газ) сжигают в обычных топочных устройствах (инсинераторах). Образующийся кокс можно использовать в качестве топлива и в других целях [125, 126, 128, 129].

Метод окислительного пиролиза со сжиганием пиролизных газов универсален в отношении фракционного состава и фазового состояния отходов, их влажности и зольности. Этим методом можно ликвидировать отходы, прямое сжигание которых затруднено. Метод особенно полезен для ликвидации опасных отходов, так как сжигание выделившихся на стадии пиролиза летучих компонентов практически полностью их уничтожает [126]. Отмечено также [126], что двухступенчатый окислительный пиролиз предпочтителен для обезвреживания опасных органических отходов, так как в отличие от сжигания в инсинераторах он легче контролируется.

Пиролизу чаще всего подвергают пастообразные отходы, влажные осадки, пластмассы, шламы с большим содержанием золы, землю, загрязненную мазутом, маслами и другими соединениями, отходы, содержащие соли и металлы, которые плавятся и возгоняются при нормальных условиях сжигания, автомобильный скрап и др.

Оборудование, используемое для пиролиза, бывает различной конструкции, причем основное требование для него - отсутствие кислорода воздуха в рабочей зоне пиролизера. Сухой пиролиз обычно проводится в реакторах с внешним и внутренним обогревом. Так, внешний обогрев применяют в вертикальных ретортах (рис. 3.9) и во вращающихся барабанных реакторах [128, 130, 131]. Пиролизные газы, образующиеся при сухой перегонке, характеризуются высокой теплотой сгорания и обычно не разбавляются газовыми теплоносителями.

Внутренний обогрев используется в вертикальных шахтных пиролизерах, вращающихся барабанах с псевдоожиженным слоем [126, 128, 132]. Теплоносителем при этом служат на-

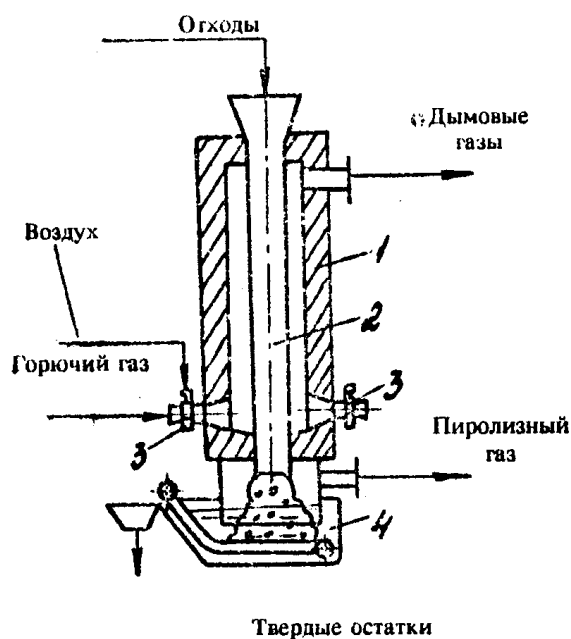


Рис. 3.9. Схема реторты для сухого пиролиза твердых отходов [120];

- 1 - кирпичная шахта
- 2 - металлическая реторта
- 3 - газовые горелки
- 4 - узел гашения и удаления твердого остатка

гретые до 600 - 900°C, не содержащие кислород инертные и горючие газы, которые не реагируют с отходами. Наиболее целесообразен в качестве теплоносителя рециркулирующий пиролизный газ [126, 128, 131]. Особенности внутреннего и внешнего обогрева представлены в табл. 3.4.

По данным [126], в США для пиролиза отходов используются роторные и цилиндрические печи и печи с нижней топкой. В последних отходы, помещенные в контейнеры, подаются на тележках в камеру пиролизера.

Т а б л и ц а 3.4

Сравнение моделей прямого (внутреннего) и непрямого (внешнего) обогрева в процессе пиролиза [126]

Прямой обогрев	Непрямой обогрев
Общий процесс теплопереноса более эффективен	Для теплопереноса требуется промежуточная ступень
Невозможно независимо варьировать температуру в различных местах пиролизера	Можно независимо изменять температуру пиролизера в различных местах. Используются многозональные действия
Не требуются теплопроводящие слои (стенки). Можно ограничиться внутренним диаметром и работать при высокой температуре (около 1193°C)	Необходимы теплопроводные стенки. Температура лимитируется подбором материала стенок (около 748°C)
Изолирующие металлические стенки не претерпевают значительных термических расширений	Горячие металлические стенки претерпевают значительное термическое расширение, поэтому необходимы как аксиальные, так и радиальные приспособления
Холодные металлические стенки не испытывают значительных термических напряжений	Высокие температуры разрушают прочные металлические стенки
Пиролизные газы включают все продукты сгорания и выделяющиеся летучие вещества	Пиролизные газы содержат только летучие вещества

Роторные пиролизеры - стационарные шарообразные пиролизеры с внешним диаметром от 7,5 до 9 м. Отходы шнеком подаются в холодную, затем в нагреваемую зону, обогреваемую в радиальном направлении. Отходы проходят горячую зону, выгорают, а твердый остаток разрушается шнеком. Роторный пиролизер работает в полунепрерывном режиме. Небольшие контейнеры с отходами подаются через воздушный затвор. Следует отметить, что роторные пиролизеры просты в эксплуатации.

Другая конструкция вращающейся (роторной) печи - горизонтальный обогреваемый цилиндр (диаметром 1,8 м). Отходы подаются в пиролизер с одной стороны и медленно перемещаются по всей длине печи при постоянном ее вращении. Роторная печь может нагреваться прямым способом с помощью газовых или мазутных горелок или снаружи электроиндукционными элементами. Обычно такого рода пиролизеры работают в системе прототока в непрерывном режиме, обезвреживая отходы в виде ила или гранул.

Цилиндрический пиролизер используется для обезвреживания твердых, пастообразных, жидких отходов, упакованных в контейнеры. Загрузка контейнеров в зону нагрева производится по рельсам с одного конца печи через определенные интервалы толкателем, предусмотренной конструкцией печи. Роликовый пиролизер имеет много движущихся частей в зоне нагрева. Как правило, эти детали металлические, поэтому могут подвергаться сильной коррозии усталости. Горелки этих пиролизеров требуют особого содержания и эксплуатации.

По такому же принципу сконструированы пиролизеры Roller Rail и Car Bottom [126]. В пиролизерах Roller Rail материал фиксируется, а горелки двигаются вперед-назад, что уменьшает обезвреживание обрабатываемого материала. Контейнеры заполняются периодически. Очень важной является степень герметизации пиролизера. В пиролизерах Car Bottom емкость с отходами вдвигается внутрь камеры с горелками и герметизируется; загрузка и выгрузка проводятся через один и тот же ввод; в контейнерах предусмотрено устройство, позволяющее регулировать работу горелок, чтобы можно было бы отводить газы, когда контейнеры открыты. Отведенный в этих случаях газ может быть использован в работе инсинератора.

Производительность указанных типов пиролизеров показана в **табл. 3.5**.

Для создания установок большой мощности признано целесообразным объединять единичные блоки в комплексы (например, вертикальные пиролизные реторты в батареи реторт) [120, 126]. Регулярно появляются публикации, посвященные совершенствованию конструкции пиролизеров и самого процесса, например, за счет использования плазменных горелок для генерации нагретых газов при внутреннем обогреве пиролизера; микроволновых генераторов, с помощью которых можно быстро обезвреживать отходы, поступающие на пиролиз; высокоинтенсивных лазеров для воспламенения материала и др. (см., например, [133 - 137]). Отмечено [120, 125], что и в нашей стране, и за рубежом в настоящее время созданы лишь опытно-промышленные установки, на которых проводятся исследования в следующих направлениях:

Т а б л и ц а 3.5

Производительность различных типов пиролизеров [126]

Пиролизеры	Интервал, кг/г	Производительность, т/час
Кольцевой	450-4500	0,50 - 5,0
Вращательный цилиндрический	225-2700	0,25 - 3,0
Вращающаяся топка	900-4500	1,00 - 5,0
Ленточный	225-900	0,25 - 1,0
Контейнерный	90-900	0,10 - 1,0

1. Сухая перегонка (сухой пиролиз) и/или газификация муниципальных отходов, которые используются для генерирования газообразного топлива. Гетерогенные смеси отходов (старые шины, осадки сточных вод и т.д.) обрабатываются при 800 - 1000°C. Недостаток данного способа - необходимость измельчения предварительно отсортированных отходов, что требует дополнительных затрат;

2. Сухая перегонка и/или газификация промышленных отходов, главным образом для утилизации веществ. Гомогенизированные специфические промышленные отходы с высоким содержанием органических веществ (пластмассы, резина, старые шины и др.) обрабатываются при 500 - 700°C;

3. Окислительный пиролиз, т. е. комбинация сухой перегонки (и/или газификации) и сжигания для обезвреживания опасных и муниципальных отходов. Стадия пиролиза перед сжиганием отходов уменьшает количество дымовых газов, наносящих ущерб окружающей среде. Наряду с тепловой энергией, на подобных установках производится пригодный к использованию в строительстве гранулированный шлак. Недостатком метода является необходимость измельчения отходов, иногда требуется их сортировка, поскольку не все смешанные отходы дают эффективный результат пиролиза.

Установки-пиролизеры, по данным [126], в основном создаются для переработки специфических отходов. При этом капитальные затраты и затраты на эксплуатацию бывают различными в зависимости от типа перерабатываемых отходов и требуемой степени их переработки. Эксплуатационные расходы, естественно, увеличиваются с возрастанием мощности установки.

В целях обеспечения контроля за полнотой обезвреживания особо опасных отходов сухим или окислительным пиролизом и выдерживания оптимальных режимов работы отдельных узлов установки могут оснащаться компьютерными системами.

Некоторые зарубежные фирмы выпускают комплектные установки пиролиза (Salzgitter, AG, Noval и др.). Например, австрийская фирма "Noval" (см. проспекты фирмы Noval) предлагает 5 типов установок "Noval Multizon", различающихся мощностью (от 0,7 до 14,4 т/сутки), габаритами и степенью автоматизации процесса. Установки предназначены для обезвреживания промышленных отходов, отходов учреждений здравоохранения, тары и тарных материалов, негодных автопокрышек, пластмасс, отходов текстильных производств и др. Возможно использование установок для получения серебра из отработанных проявительных растворов, отходов кино-, фото-, и рентгеновских пленок и фотобумаг. Для улучшения экономических показателей установки снабжаются утилизаторами тепла для выработки пара или нагрева воды.

Особенность установок "Noval Multizon" (рис. 3.10) - разделение нагрева, сушки, карбонизации сжигаемых отходов в пиролитической камере и смешивания, зажигания и сжигания карбонизационных газов в реакторе, что позволяет надежно управлять любой операцией процесса и проводить их оптимизацию. Результатом этого является особенное, независимое от свойств отходов (как по удельному содержанию горючих составляющих, так и по количеству и составу токсичных продуктов) бездымное сжигание.

В конструкцию пиролитической камеры фирмы "Noval" заложен ряд специальных инженерных решений, обеспечивающих высокую надежность работы установки. Главные из них:

- специальная форма пиролитической камеры, обеспечивающая равномерное сжигание материала;

- "дюзовое" днище пиролитической камеры: стальные литые плиты перфорированы отверстиями малого диаметра, имеют гладкую поверхность, что обеспечивает равномерность поступления первичного воздуха, исключает провал отходов из зоны, легкость удаления остатков из пиролитической камеры.

Основная часть установки - реактор - выполняется из набора элементов, позволяющих "приспосабливать" работу установки к требованиям по защите окружающей среды за счет увеличения времени пребывания отходов в реакторе. Реактор разделен на три зоны:

- смешения (с подачей вторичного воздуха - "воздух смешения");

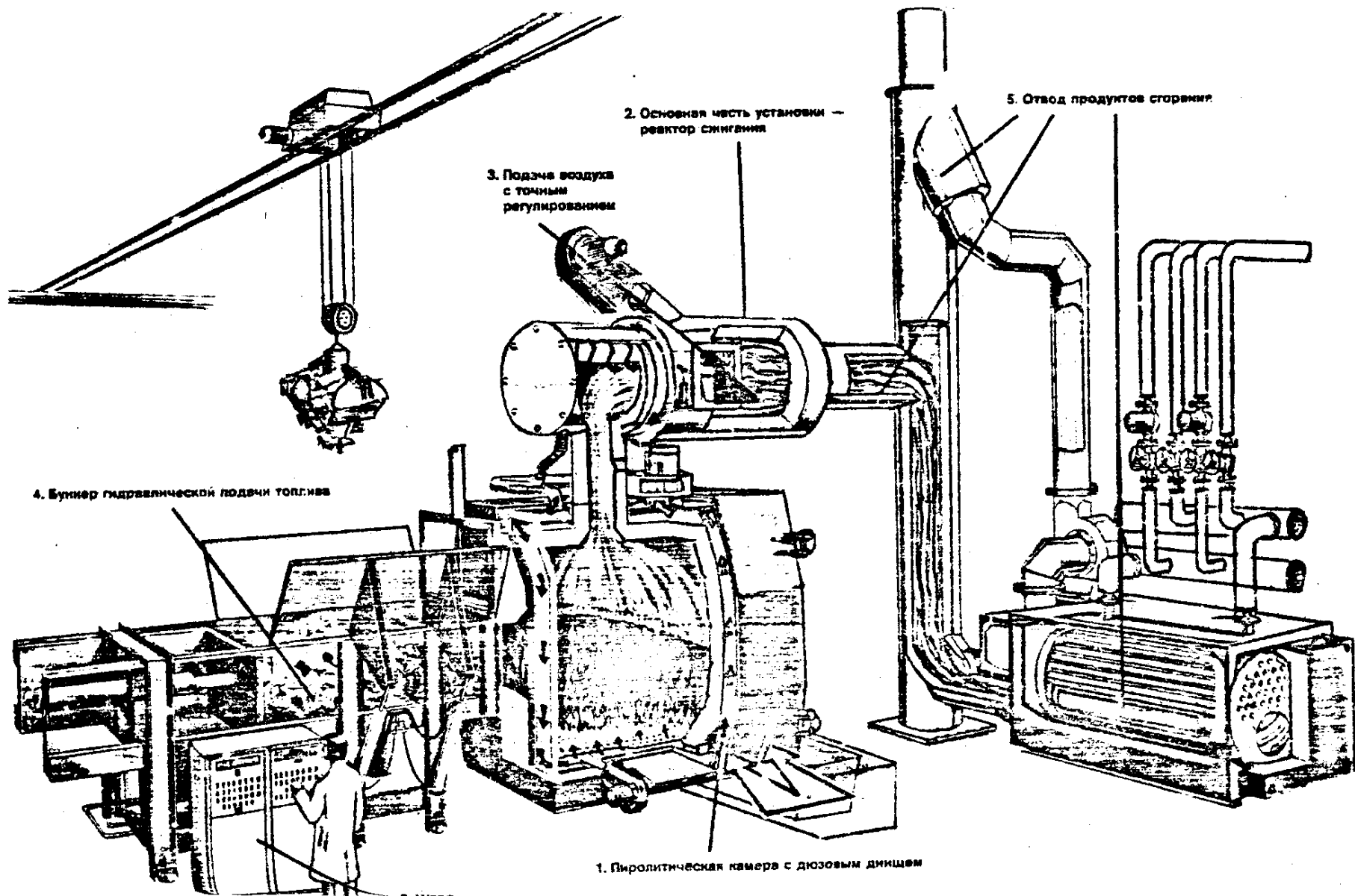


Рис. 3.10. Автономная установка для ликвидации отходов:

1. Пиролитическая камера с дюзовым днищем. Пиролитическая камера установки ХОВАЛ МУЛЬТИЗОН состоит из жесткого стального каркаса, в котором выполнена шамотная футеровка толщиной более 200 мм, с теплоустойчивостью до 150°С. В шамоте устроены воздухопроводные каналы, через которые проходит воздух, охлаждающий кожух, и воздух, который заодно нагревается в целях дальнейшего его использования в процессе сжигания. Часть его - первичный воздух подается в топливо в распределенном состоянии, что достигается за счет дюзового днища пиролитической камеры. Эта система разработана фирмой ХОВАЛ. Она состоит из плит литой стали с большим количеством малых дюз. Таким образом, обеспечивается оптимальное распределение воздуха для подстехиометрического сжигания. Так как дырчатые плиты обладают гладкой поверхностью, отстранение пепла не вызывает проблемы. В случае повреждения одной из плит ее можно заменить, не трогая других плит. В ликвидации специальных больничных отходов важно то, что данный тип дюзового днища не допускает низкого пропускания этих отходов наружу. Для чистки пиролитической камеры предназначена большая стальная дверь. Специальная форма пиролитической камеры является результатом многолетнего опыта и многочисленных экспериментов. Она обеспечивает равномерное прогорание.

2. Основная часть установки - реактор сжигания. Реактор состоит из большого числа цилиндрических элементов с толстой внутренней футеровкой. Ввиду этого его величина может произвольным образом меняться, приспособляясь к требованиям правил, связанных с временем выдержки отходов в реакторе. Реактор сжигания разделяется на три зоны: зона смешивания с подачей вторичного воздуха (воздух смешивания), зона зажигания с модулированной горелкой реактора сжигания, зона сжигания (зона выдержки) с управляемой подачей третичного воздуха (воздух сжигания).

3. Подача воздуха с точным регулированием. Радиальный вентилятор, установленный на пиролитической камере, служит для подачи воздуха в пиролитическую камеру (первичный воздух) и в зону смешивания реактора сжигания (вторичный воздух). Количество первичного воздуха установлено на постоянную величину. Третичный воздух подводится по специальному поддерживающему сжигание воздухопроводу в зону выдержки и сгорания. Количеством третичного воздуха можно точно управлять при помощи системы клапанов с серводвигателем.

4. Бункер гидравлической подачи топлива. К загрузочному отверстию пиролитической камеры закреплена система подачи топлива с гидравлическим приводом. Установленный непосредственно перед пиролитической камерой золотник вертикального хода создает вместе с крышкой бункера закрытое пространство. Подобная конструкция предотвращает нежелательное проникание воздуха или утечку дыма.

5. Отвод продуктов сгорания. Элементы установки ХОВАЛ МУЛЬТИЗОН соединены стальными трубами либо с шамотной футеровкой, либо с термостойкой обработкой. Благодаря этому можно оперативно приспособить установку к местным условиям.

6. Шкаф управления. Количество элементов шкафа зависит от исполнения установки ХОВАЛ МУЛЬТИЗОН. В минимальный комплект входят: управление подачей материала в пиролитическую камеру, управление подачей первичного и третичного воздуха, управление горелками камеры сжигания, стартовой камеры (стартовая горелка).

- загорания (с модулированной горелкой реактора сжигания);
- сжигания (зона выдержки) с регулируемой подачей третичного воздуха.

Кратко рабочий процесс может быть описан следующим образом. При помощи горелки в пиролизической камере отходы нагреваются до температуры зажигания. Количество подаваемого воздуха выбирается таким, чтобы выделяющееся при сжигании тепло было достаточным для теплообразования и разложения отходов. Пирогаз, содержащий высокую долю ценных в энергетическом отношении горючих газов, подается в реактор сжигания.

В зоне смешения газ за счет подачи вторичного воздуха превращается в воспламеняющуюся смесь, которая сгорает вместе с третичным воздухом в зонах загорания и сжигания. Этот процесс сопровождается выделением большого количества тепла и повышением температуры.

В зависимости от состава карбонизационного газа температура может достигать 1400°C.

Установки "Noval Multizon" соответствуют высоким экологическим требованиям:

- за счет ограничения подачи воздуха в пиролизическую камеру устранена опасность выноса твердых частиц (сажи);
- из-за особой формы реактора сжигания и режимов эксплуатации проводится полное сжигание отходов, в продуктах сжигания не наблюдается, как правило, органических соединений, особенно диоксинов;
- количество неорганических соединений в продуктах сжигания зависит от их содержания в исходной смеси;
- для снижения в газовых выбросах количества хлора, серы и других соединений можно установить дополнительные очистные устройства;
- оставшаяся после процесса сжигания в пиролизической камере зола стерильна, что позволяет ее захоронение без дополнительных мер безопасности.

3.4.6. Плазменный метод обезвреживания отходов

Применение плазменного метода для обезвреживания отходов началось сравнительно недавно [120, 138 - 143]. Первые эксперименты использования плазменного метода для обезвреживания опасных отходов показали, что он альтернативен сжиганию, загрязняющему окружающую среду продуктами сгорания, и предпочтителен при переработке особо токсичных, канцерогенных и других опасных отходов, которые трудно поддаются обезвреживанию известными методами [138].

Интенсивность плазмохимических процессов выше, чем термических и термокаталитических. При взаимодействии с плазменной струей рабочего газа скорость деструкции подаваемых веществ резко увеличивается, что обеспечивает высокую степень превращения сырья в целевые продукты, низкий выход побочных продуктов. Плазмохимические реакторы имеют более высокую удельную производительность реакционного объема (в 50 - 100 раз) по сравнению с термическими. Плазмохимические процессы достаточно гибкие по сырью, позволяют перерабатывать органические продукты, в том числе отходы различного химического состава и фазового состояния (газообразные, жидкие, твердые).

В зависимости от вида плазмообразующего газа, технологической направленности процесса и органического сырья можно получать непредельные углеводороды (ацетилен, этилен, пропилен), технический углерод (сажу), топливный газ и другие продукты. Плазмохимические процессы в значительной мере замкнуты, практически безотходны, позволяют возвращать в технологический процесс часть сырья, перерабатывать отходы многих химических производств. Так, степень разложения полихлорбифенилов, метилбромида, фенилртуутьацетата, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, полиароматических красителей плазмоллизом достигает 99,9998%. Испытания, включающие разложение смесей СС14 с метилэтилкетонам и водой и деструкцию трансформаторного масла, содержащего 13 - 18% полихлорированных бифенилов и столько же трихлорбензола показали, что эффективность обезвреживания хлорсодержащих компонентов превысила 99,99995% [120].

Плазменный метод переработки промышленных отходов позволяет утилизировать часть из них и может быть использован для получения товарных продуктов (см., например, [120, 141, 144 - 146]). Основными продуктами деструкции хлорорганических отходов в водородной плазме являются ацетилен и хлористый водород - сырье для синтеза хлорорганических продуктов.

Высокая температура (5000 К) и энергия плазменной струи позволяют:

- проводить процесс деструкции органических продуктов с высокой степенью превращения;
- обезвреживать трудногорючие и негорючие отходы;
- обеспечивать высокую удельную производительность реакционного объема.

Как правило, при переработке отходов на плазмохимических установках образуются газы и расплавленные металлы и их оксиды (в виде шлака). Жидкие отходы (при работе на плазменных установках) генерируются только с очистных устройств.

Суть плазменного метода состоит в использовании устройства-генератора, преобразующего вещества за счет различных видов энергии электрических разрядов в состояние плазмы - газа, часть молекул которого ионизована. Существуют различные генераторы низкотемпературной плазмы, но для промышленных технологических плазмохимических процессов наиболее перспективны электродуговые и высокочастотные генераторы - плазмотроны, удовлетворяющие следующим основным требованиям [128]: температура плазмы на выходе из генератора должна быть порядка нескольких тысяч градусов (от 2500 до 20000 К); параметры низкотемпературной плазмы должны обеспечивать оптимальные условия процесса и быть управляемыми; генерация плазмы должна обеспечиваться в течение длительного промежутка времени (от нескольких минут до сотен часов); коэффициент полезного действия процесса преобразования первичной энергии в энергию плазмы должен быть достаточно высоким.

В условиях низкотемпературной плазмы молекулы химических веществ расщепляются на атомы, радикалы, ионы, которые при понижении температуры (остывании плазмы) образуют простые соединения такие, как CO_2 , H_2O , HCl , HF , и др., т.е. происходит не только пиролиз химических продуктов, но и синтез новых соединений.

В общем случае плазменный агрегат (рис. 3.11) состоит из зоны генерации низкотемпературной плазмы, плазмохимического реактора и закалочного устройства.

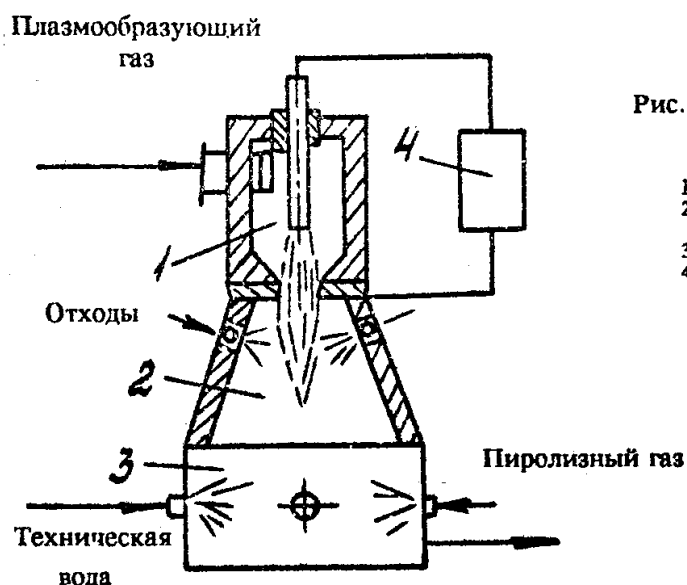


Рис. 3.11. Схема плазменного агрегата [120]:

- 1 - плазмотрон;
- 2 - плазмохимический реактор;
- 3 - закалочное устройство;
- 4 - источник электропитания.

Эффективность плазмохимической технологии была показана при обезвреживании отходов хлорорганических производств [147]. Технологическая схема, использующая опытно-промышленную установку по переработке отходов, включала пиролиз, очистку газов от технического углерода, гомологов ацетиленов и углеводородов $C_3 - C_4$ и синтез хлорорганических продуктов.

Плазмообразующий газ (водород, азотно-водородная смесь и др.) нагревается электрической дугой в плазмотроне до 4000 - 5000 К. Образующаяся низкотемпературная плазма поступает в плазмохимический реактор, куда подаются отходы, и осуществляется их пиролиз. Продукты пиролиза подвергаются скоростной закалке, затем их охлаждают, очищают от технического углерода с помощью фильтра. Далее пирогаз методом селективного хлорирования очищается от гомологов ацетиленов, углеводородов $C_3 - C_4$ и поступает в реактор синтеза с последующим выделением товарных продуктов.

Производительность установки по отходам - 750 кг/ч, степень превращения сырья за проход - 100%, энергозатраты на переработку - не более 2 кВт·ч/кг. Процесс - замкнутый, малотходный и предложен для химической и нефтехимической промышленности.

Исследования процесса переработки органических отходов струей низкотемпературной плазмы с целью получения синтез-газов, необходимых для химической промышленности, проведены в Московском институте химического машиностроения и представлены в работе [142]. В качестве исходных органических отходов, подвергаемых конверсии, использовались твердые полимерные материалы (полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат), жидкие масла (масло "х" производства капролактама) и пастообразные отходы (отходы производства глифталевого лака и др.). Конверсия отходов проводилась на экспериментальной установке (рис. 3.12), состоящей из электродугового генератора низкотемпературной плазмы, реактора, источника электрического питания плазмотрона, системы возбуждения электрической дуги (осциллятора), дозирующего устройства, холодильника, фильтра для очистки газов, контрольно-измерительных приборов.

Плазмообразующий газ (диоксид углерода, воздух и водород) подавался в камеру плазмотрона закрученным потоком через тангенциально расположенные отверстия. В поток плазмообразующего газа на выходе из анода в камеру смешения поступал кислород для образования высокоэнтропийной струи водяного пара. Плазменная струя окислителя затекала в вертикально установленный реактор, где она взаимодействовала с органическими отходами. Реактор представлял собой стальной водоохлаждаемый цилиндр, футерованный жаростойкими материалами. Отходы подавались в реактор шнековым питателем, работающим от электродвигателя с переменным числом оборотов. Продукты реакции из реактора направлялись в холодильник и фильтр. Количество образующихся конечных продуктов измерялось газовым счетчиком, анализ их осуществлялся газохроматографическим методом. Реактор работал в периодическом режиме.

Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты показали, что практически любые органические отходы, состоящие из углерода, водорода и кислорода, могут быть переработаны в оксид углерода и водород (синтез-газ) с высокой степенью превращения далее в целевые продукты. В интервале температур 1200 - 2500 К степень превращения почти 100%. Различные соотношения между концентрациями оксида углерода и водорода могут быть достигнуты подбором соответствующего окислителя. Минимальные удельные затраты энергии на получение синтез-газа составляют 4200 - 5000 кДж/м³.

Плазмотроны, разработанные Днепропетровским химико-технологическим институтом [148], были применены в качестве генераторов тепла для интенсификации процесса термообработки обезвреживаемых отходов. Плазмотроны работают на воздухе или водяном паре с газодинамической или электромагнитной стабилизацией дуговых разрядов, погруженных с дугой внутри разрядной камеры или с дугой, размещенной снаружи генератора тепла. В рабочей камере при этом достигается температура 3000 - 10000 К при коэффициенте передачи энергии 60 - 80% и плотности теплового потока от 0,1 до 2,10 кВт/м², что позволяет перерабатывать тугоплавкие вещества, увеличить коэффициент обезвреживания, ускорить процесс, уменьшить его энергоемкость и расход воздуха, а также габариты установки.

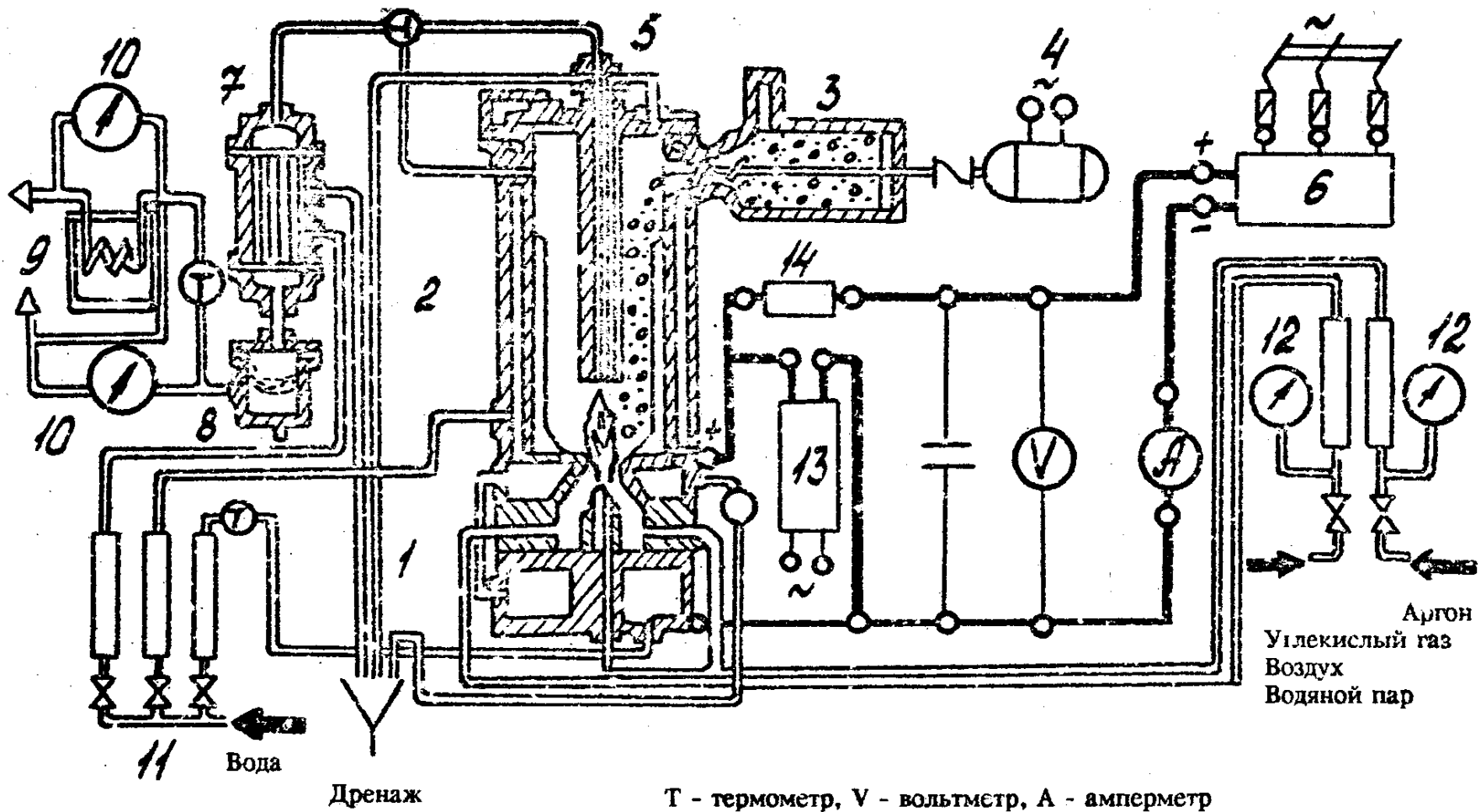


Рис. 3.12. Схема экспериментальной установки [142]:

1 - плазмотрон; 2 - реактор; 3 - дозатор; 4 - электродвигатель; 5 - зонд; 6 - выпрямитель; 7 - холодильник; 8 - фильтр; 9 - вымораживатель; 10 - газовый счетчик; 11 - ротаметр; 12 - манометр; 13 - осциллограф; 14 - дроссель.

Используя разные конструкции плазмотронов, авторы [148] разработали различные типы плазмохимических реакторов для обезвреживания широкого диапазона промышленных отходов. Все они проходят опытно-промышленную стадию испытаний. Так, сжигание шламов и твердых отходов может осуществляться в стационарных камерах или с помощью передвижных установок погружными плазмотронами или плазмотронами с открытой дугой. Погружные плазмотроны постоянного тока предназначены для работы в зоне высоких температур внутри камер или полостей различной формы и подачи теплоносителя на расстояние до 40 - 60 м. Проведены промышленные испытания плазмотрона этого типа мощностью 250 кВт.

Плазмотрон с открытой дугой обладает высоким ресурсом работы за счет расщепления дуги электрического разряда на 8 - 12 одновременно существующих дуг, равномерно распределенных по периметру торцевого разрядного канала и перемещающихся вдоль него. Дуговые разряды расположены снаружи плазмотрона и передают большую часть энергии излучением, что обеспечивает высокую плотность теплового потока и теплоотдачу. Проведены лабораторные испытания плазмотрона мощностью 50 кВт.

Отмечено [148], что наиболее экономичным является вакуумный плазмохимический реактор, в котором термолитиз материалов (отходов) идет без подачи газообразного теплоносителя в реакционную камеру в результате теплообмена излучением от дуговых разрядов.

Установка обезвреживания опасных органических отходов плазменным методом, схема которой представлена на **рис. 3.13**, сконструирована венгерскими исследователями (Electrical Industry Research Industry, Budapest) [143]. Она испытана и адаптирована в Европе и в других странах.

В плазмотроне при температуре электрической дуги 25000 К генерируется плазма, факел которой нагревает отходы до температуры выше 2000 К и переводит их в состояние плазмы. Процесс нейтрализации опасных отходов реализуется в атмосфере высокого содержания кислорода в реакторе плазмохимического агрегата. В адиабатическом охладителе с помощью интенсивно разбрызгиваемой воды пирогазы охлаждаются до 1000 К, а очистка их от хлора проводится в тарельчатом скруббере рециркулирующим раствором NaOH или Ca(OH)₂.

Опытная плазмохимическая установка большей (чем вышеупомянутая) мощности (4 кг/мин) была также сконструирована в 1982 г. в результате разработок по совместной программе EPA и New York State Department of Environmental Conservation (NYSDEC). Она успешно испытана в Кингстоне, Канаде.

Таким образом плазменный метод привлекает внимание исследователей для обезвреживания опасных органических и других промышленных отходов, особенно галогенсодержащих токсических веществ таких, как полихлорированные бифенилы, пестициды, материалы, загрязненные опаснейшими токсикантами - диоксинами.

В работе [138] отмечены следующие преимущества плазменного метода для обезвреживания отходов:

- плазменная дуга обладает чрезвычайно высокой излучающей энергией и высокой степенью переноса тепла по сравнению с обычным пламенем;
- плазменный процесс является, по сути, пиролитическим и по сравнению со сжиганием, требующим для полного разложения материала до 150%-го избытка воздуха, может протекать в "бескислородной" среде. Поэтому в плазменной технологии требуется расход энергии только на разложение материала; к тому же в данном процессе при разложении материала по сравнению со сжиганием образуется значительно меньшее количество побочных газообразных продуктов;
- плазменный метод имеет очень короткий цикл;
- компактность плазменного оборудования позволяет создавать мобильные перерабатывающие установки, которые можно перевозить на место обезвреживания отходов.

Недостатки плазменного метода:

- потенциальные проблемы устойчивости дуги из-за высоких температур (около 10000°C в центральной части дуги);

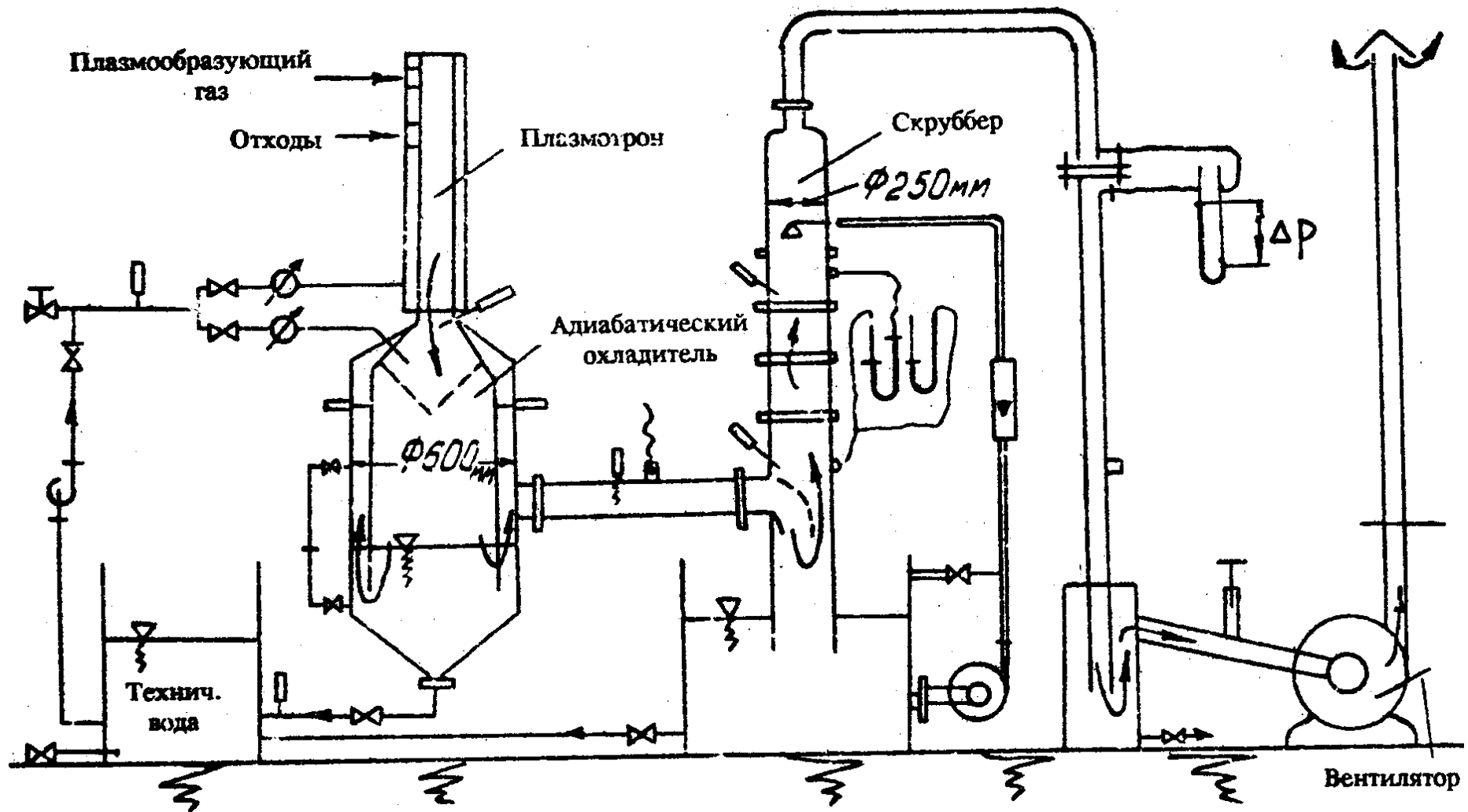


Рис. 3.13. Установка обезвреживания опасных отходов плазменным методом мощностью 10 кг/ч [143]

- необходимость выбора высокоустойчивых огнеупорных материалов;
- высокие требования к обслуживающему персоналу, так как плазменная дуга чувствительна ко многим параметрам (неожиданное падение напряжения, энергетический и массовый баланс системы и т. д.).

Развитие плазмохимических методов позволяет оценить перспективность их для обезвреживания муниципальных отходов: примерно 80% (по массе) этих отходов может быть превращено в газы. Газовая фаза (по объему) состоит из H_2 (41%), CO (30%), N_2 (16%), CO_2 (8%), C_xH_y (4%), прочие (1%).

Утилизация газов, образующихся из 1 т отходов, при затрате примерно 500 кВт·ч электроэнергии позволяет получить до 800 кВт·ч электроэнергии, от 250 до 350 л метанола, 3,5 т пара. Твердые остатки - примерно 20% (по массе) от первоначальной массы отходов - представляют стерильные остеклованные гранулы, которые могут быть использованы в строительстве, поскольку содержание в них токсичных веществ от 50 до 200 раз ниже ПДК.

Из всех перечисленных ранее предпочтительных характеристик плазменного метода в качестве доминирующей, как отмечает автор [138], в экологическом аспекте является возможность обезвреживания опасных органических отходов до "шести девяток" [120, 138] (см., например, табл. 3.6).

Не менее важное направление применения плазменных методов - ликвидация масел ПХБ, и ПХБ-содержащих конденсаторов. В этом случае обязательно улавливание хлористого водорода с помощью скрубберов с водяным или щелочным ($NaOH$ или $Ca(OH)_2$) орошением. Потребность электроэнергии, необходимой для ликвидации таких масел, содержащих ПХБ, достигает 1000 кВт·ч.

Т а б л и ц а 3.6

Результаты опытного обезвреживания ПХБ плазменным методом [138]

Показатели	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Продолжительность опыта, мин	50	60	60
Параметры отходящих газов			
Объемная скорость потока, m^3/min	37,9	45,0	38,1
Температура, °C	836	678	962
NO_x , ppm	117	NA	139
HCl , мг·мин/ m^3	NA	43	68
O_2 , %	14	14,5	16,5
CO_2 , %	5,5	5,0	3,0
Общее содержание ПХБ, мкг·мин/ m^3 *	0,013	0,46	3,0
..	0,013	0,32	0,011
Общее содержание диоксинов, мкг·моль/ m^3 ***	0,076	0,43	0,13
- " - фуранов, - " -	0,26	1,66	0,30
- " - бенз(а)пирена, - " -	0,18	0,145	2,8
Эффективность переработки и очистки			
ПХБ, % *	99,99999	99,99994	99,99999
- " - ..	99,99999	99,99997	99,99999

* Эти значения относятся к декахлорбифенилу

** - " - тридекахлорбифенилу

*** Тетра- и пентахлордиоксины не обнаружены

NA - не определены

Следует отметить некоторые разработки зарубежных фирм в области использования плазменных технологий для обезвреживания отходов. Так, имеется "Westinghouse-PSI" процесс для жидких хлорорганических отходов; "CHEM-AEROSPATIALE" - для переработки медицинских (больничных) отходов; канадский "Canadian Resorption Process" - для обезвреживания муниципальных отходов и плазменной газификации отходов другого происхождения; "The Pykal Process" - обезвреживание хлорсодержащих отходов в бескислородной среде; процесс переработки отработанных конденсаторов - "Arc Technology Company" и др.

Процесс "Westinghouse-PSI", разработанный фирмами "Westinghouse" и "Pyrolysis System Inc." для переработки хлорорганических отходов, основан на быстром пиролизе органических молекул в высокотемпературной плазменной струе (1000 - 10000°C). Установка включает следующие основные узлы (типичные для всех установок и технологий, использующих плазму):

реактор пиролиза, снабженный плазмотронами и вводом отходов в плазменную струю; скруббер Вентури (или аналогичное устройство) для очистки отходящих газов от твердых частиц и кислых составляющих.

Фирмой были изготовлены две мобильные установки, смонтированные на передвижных автоплатформах. Установки различаются по мощности плазмотрона (350 и 500 кВт), производительности (4,5 и 13,5 л/мин), времени пребывания продуктов в реакторе при 1200°C (2 и 0,5 с).

Испытания эффективности разложения ПХБ, проведенные на установке с плазмотроном 350 кВт, показали, что степень разложения превышает 99,9999%. Необходимые анализы и измерения сделаны в соответствии с требованиями EPA.

Установка "CNEM-AEROSPATIALE PROCESS" включает подвижный плазмотрон (2 МВт), устанавливаемый на тележке; модифицированный литейный ковш (емкость 4м³); расположенную над ковшом шлюзовую камеру для загрузки больничных отходов, приемник (под ковшом) для раскаленной золы, горизонтальную газоотводную трубу. Отходящие газы охлаждаются и сжигаются на выходе из установки. Испытания показали высокую эффективность разработки: твердый остаток составил 0,25%, в то время как для установок другого типа - от 2 до 8%. Ни в золе, ни в газовых выбросах не обнаружено бактериологической активности.

Пилотные установки производительностью 200 кг/ч, разработанные канадской фирмой "Resorption Canada Ltd.", предназначены для переработки муниципальных отходов и газификации других отходов. Основные элементы установок:

система подачи отходов;

реактор (температура 1200°C) с плазмотроном (150 кВт) и устройством отвода шлака;

система рекуперации и очистки отходящих газов.

Испытания такого типа установок показали их работоспособность и соответствие параметров очистки современным стандартам. Энергетический баланс процесса выглядит следующим образом: $4 \text{ кДж}_{\text{отх}} + 1 \text{ кДж}_{\text{эл.энергии}} \rightarrow 4 \text{ кДж}_{\text{газ}} + 1 \text{ кДж}_{\text{потери}} + \text{тверд.отх.}$

Для переработки 100 т/сутки установка требует 2 - 2,5 МВт электроэнергии. Затраты на строительство могут составить 5 - 6 млн канадских дол. (Стоимость "классического" мусоросжигающего завода такой же мощности 8 - 12 млн канадских дол.)

Следует отметить, что расходы на эксплуатацию плазменной установки выше. Например, на установке "Resorption Canada Ltd." они составляют 18 канадских дол. на 1 т при стоимости электроэнергии 4 цента за 1 кВт·ч.

3.5. Биоразложение опасных органических отходов

Наряду с термическими способами (сжигание, пиролиз, плазмолиз) обезвреживания отходов распространение получают биотехнологические способы. Как подчеркнуто в [149], биораз-

ложение, применяемое для обезвреживания отходов - одна из наиболее быстро развивающихся отраслей индустрии переработки отходов, в том числе опасных. Отмечено, что, например, в США в 1991 г. рынок технологий и производств для биоразложения отходов составлял 60 млн дол., а к 1995 г. он возрастет до 150 млн дол с учетом ежегодного 25%-го прироста.

Общепризнано [149 - 155], что биологические методы разложения органических загрязнений считаются наиболее экологически приемлемыми и экономически эффективными. Сравнение экономических показателей различных процессов переработки отходов, приведенных в **табл. 3.7**, свидетельствует о преимуществах биологических способов.

Технология процесса биоразложения отходов различна - в биопрудах (жидкие отходы), биореакторах (жидкие, пастообразные, твердые), биофильтрах (газообразные), в почве. Существуют и другие модификации биотехнологии.

Использование биологических систем обработки отходов химической промышленности известно давно, и этот способ наиболее адаптирован к очистке загрязненных стоков. В настоящее время многие разбавленные промышленные отходы обрабатывают биологическими способами. Обычно это окислительная, осуществляемая в аэротенках, биофильтрах и биопрудах *аэробная переработка стоков* - "самая обширная область контролируемого использования микроорганизмов в биотехнологии" [151].

Существенными недостатками аэробных технологий, особенно при обработке концентрированных сточных вод, являются энергозатраты на аэрацию и проблемы, связанные с обработкой и утилизацией больших количеств образующегося избыточного ила (до 1 - 1,5 кг биомассы микроорганизмов на каждый удаленный килограмм органических веществ). Исключить указанные недостатки помогает анаэробная обработка сточных вод методом метанового сбраживания. При этом не требуется затрат энергии на аэрацию (что важно в условиях энергетического кризиса), уменьшается объем осадка и, кроме того, образуется ценное органическое топливо - метан [153].

В данном обзоре рассматриваются методы обезвреживания и утилизации твердых и пастообразных отходов. В связи с этим кратко изложен наиболее подходящий для этого вариант анаэробного биоразложения.

Анаэробные процессы микробиологической конверсии органических веществ представляют комплексную и весьма сложную группу явлений, многие фундаментальные аспекты которых стали понятными только в последние годы [156]. Тем не менее, промышленные технологии анаэробной очистки уже в 80-е гг. достигли достаточно высокого уровня и получили широкое распространение за рубежом. В нашей стране интенсивные анаэробные технологии пока не используются, что по мнению автора [153] наносит значительный ущерб состоянию окружающей среды. Ибо методы генной инженерии позволяют получать штаммы, способные обезвреживать экологически опасные органические вещества и другие материалы [151, 152, 157 - 163].

Т а б л и ц а 3.7

Показатели процессов переработки отходов, дол/т [150]

Процесс	Удельные кап. затраты	Эксплуатационные расходы	Прибыль	Чистые затраты
Сжигание измельченных отходов	6000-8000	5-8	3	2,5-5
Сжигание в котлах утилизаторах	8000-13000	7-12	3,5	4-9
Пиролиз	14000-32000	5-15	4,4-13,1	2,5-13,4
Биологическая переработка	22000	9,4	8,2	4,8

* Без амортизации

Следует отметить, что микроорганизмы по-разному реагируют на различные вещества, входящие в отходы, поэтому необходима проверка последних на биоразлагаемость анаэробной микрофлорой, а также определение оптимальных условий обработки.

По данным [153], наиболее подходящим тестом в таком случае является биохимический метановый потенциал (biochemical methane potential - БМП). При этом образец отходов смешивают с анаэробной культурой в определенной среде, выдерживают в анаэробных условиях (закрытая емкость) и периодически измеряют объем образующегося газа. Количество метана, образующегося в измеряемый период, отнесенное к количеству углерода в отходах, и оцениваемое как химически потребляемый кислород (ХПК), показывает биоборачиваемость испытуемого образца отходов.

Процесс метанового брожения протекает при неизменной общей массе ХПК в системе, распределяющейся в процессе очистки на ХПК метана (как правило, более 90%) и ХПК образующейся биомассы [154]. Вариантом теста определения ХПК (или соответственно конвертируемости отходов) является оценка токсичности отходов (anaerobic toxicity assay - АТА), когда измеряется величина относительной скорости, с которой простой органический субстрат (типа сахарозы) конвертируется в биогаз в присутствии испытуемого образца отходов и без него. Этот тест полезен для определения обрабатываемости отходов и для оценки условий метаногенеза [153].

Большое количество тестов может быть выполнено в пределах достаточно ограниченного периода времени и объема образца. Это позволяет определять варианты стратегии биообработки отходов, в том числе включение в технологию стадий пред- и совместной обработки, подбор микробиоценоза и условий его оптимальной акклиматизации во времени. Так, считается нормальным, если БМП при мониторинге составляет около 30 дней, для легко деградируемого материала этот период составляет неделю.

Стендовые испытания биообработки отходов проводятся после определения БМП-теста с тем, чтобы определить максимальную органическую загрузку, оценить варианты загрузок, стабильность работы реактора в данных условиях, необходимость добавок определенных нутриентов и других факторов, влияющих на производительность анаэробных реакторов.

По данным [153], в перечень веществ, биоразлагаемых анаэробным способом, входят органические соединения различных классов: спирты, альдегиды, кислоты алифатического и ароматического рядов. В то же время, как показали исследования, ряд органических соединений в анаэробных условиях разлагаются не полностью (см. табл. 3.8 и прил. 3, а также [156, 164, 165]).

Таким образом "обрабатываемость" отходов в анаэробных условиях зависит от способности определенной микрофлоры к деградации соединений, входящих в состав отходов, а также от устойчивости микроорганизмов к токсичной органике и неорганике. Следует отметить, что биоборачиваемость в анаэробных условиях перечисленных органических соединений была выявлена в результате многих исследований.

Последовательное многоступенчатое разрушение молекул органических веществ возможно благодаря уникальным способностям определенных групп микроорганизмов осуществлять катаболический процесс (расщепление сложных молекул до простых) и существовать за счет энергии разрушения сложных молекул, не имея доступа ни к кислороду, ни к другим, предпочтительным в энергетическом отношении акцепторам электронов (нитрат, сульфат, сера и др.). Микроорганизмы используют для этой цели углерод органических веществ. Таким образом в процессе восстановительного (четырёхстадийного) расщепления сложные органические молекулы разрушаются до метана и углекислого газа. на рис. 3.14 представлена схема метаногенеза, отражающая потоки углерода при деградации сложных органических веществ.

Стадия *гидролиза* - это процесс расщепления сложных биополимерных молекул (белков, липидов, полисахаридов и других органических молекул) на более простые олиго- и мономеры: аминокислоты, углеводы, жирные кислоты. Стадия *ферментации* - процесс брожения образовавшихся мономеров до еще более простых веществ - низших кислот и спиртов, при

Т а б л и ц а 3.8

Трансформация органических соединений в процессе
анаэробного разложения [153]

Соединение	Результаты анаэробного процесса
2,4-динитрофенол бис(2-этилгексил)фталат 2,4-диметилфенол 4-хлор-м-крезол 4,6-динитро-о-крезол	При концентрации 20 мг/л выход метана 10% от теоретического
Тетрахлорэтилен 1,1,1-трихлорэтан хлороформ четырёххлористый углерод	Разлагаются медленно и только в присутствии другого метаболита, который может поддерживать рост микроорганизмов как источник углерода
Альдрин α-гексахлорциклогексан γ-гексахлорциклогексан	Трансформируется в дильдрин дехлорируется до пентахлорциклогексана + HCl Трансформируется до 1,3,4,5,6-пентахлорциклогексана Дехлорируется частично
ДДТ Токсафен 1,1-дихлорэтан 1,2-дихлорэтан карбаматы (N-метил)	Восстанавливается и дехлорируется Подвергается биоразложению Дегградация зависит от разрушения монометиламина
Галогенированные бензоаты (иод-, хлор-, бром-)	Разлагаются до CO ₂ и CH ₄ только 3-, 2,3- и 4-замещенные соединения
Бензол изопропилбензол этилбензол толуол	Разрушается до CO ₂ и C ₂ H ₄ . Анаэробные микроорганизмы катализируют также дегидроксилирование, деметилирование, декарбоксии- и деме-токсифирирование
3,4-, 2,5- и 3,5-дихлорбензоат 2,4,5-трихлорфеноксиацетат 5-бром-2-хлорбензоат 4-амино-3,5-дихлорбензоат	Анаэробные микроорганизмы вызывают дегалогенирование

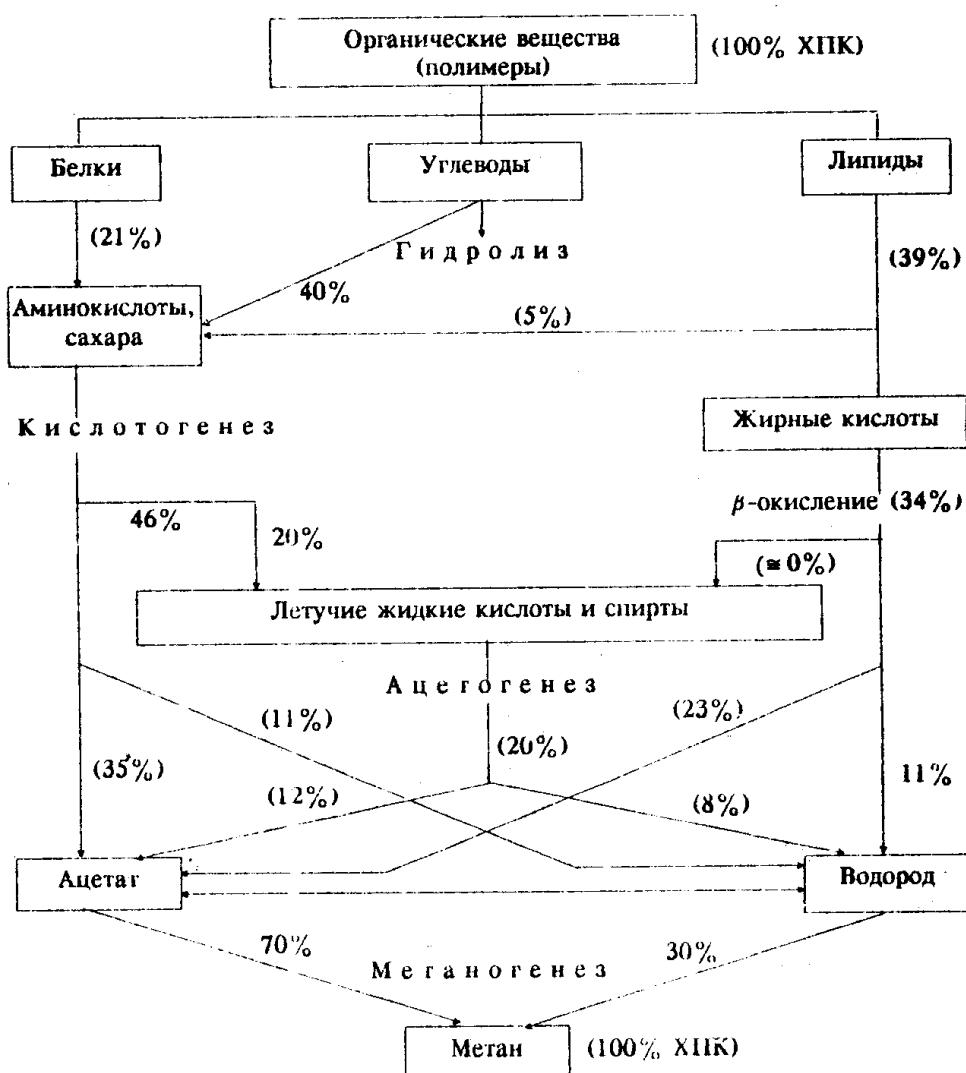


Рис. 3.14. Общая схема метаногенеза [154]

этом также образуются углекислота и водород. В процессе *ацетогенной стадии* образуются предшественники метана - ацетаты, водород, углекислота. *Метаногенная стадия* ведет к конечному продукту расщепления сложных органических веществ - метану [154].

В сложном процессе превращений участвуют многие виды микроорганизмов (до нескольких сотен), среди которых преобладают бактерии. Так [162], в разложении устойчивых токсикантов окружающей среды - полихлорированных фенолов - важную роль играют штаммы *Rhodococcus* и *Mycobacterius*, широко распространенные в природе. Механизм разложения заключается в парагидроксилировании и последующем дехлорировании парахлорированных фенолов, например, из пентахлорфенола сначала образуется тетрахлоргидрохинон, затем трихлоргидроксibenзол, далее 1,2,4-тригидроксibenзол, завершается процесс деструкцией ароматического кольца.

Имеются интересные сообщения [157, 158] об использовании для разрушения опасных органических веществ, являющихся приоритетными токсикантами (диоксинов, тринитротолуола, ПАУ, полихлорированных фенолов), ферментов - лигниназ белого гнильного грибка - *Phanerochaete chrisosporium*. Способ заключается во внесении грибков в реакторы и системы переработки опасных органических отходов. Способ имеет преимущество по сравнению с бактериальным разложением тех же самых веществ. В целом, качественный и количественный состав микрофлоры зависит от состава обрабатываемых органических веществ и условий процесса. В метановом биоценозе основными являются ги-

дролитические, бродильные, синтрофные и метановые группы микроорганизмов, которые последовательно в тесной и сложной взаимосвязи между собой и другими микроорганизмами осуществляют все стадии анаэробного разрушения веществ.

Постадийно процесс метаногенеза органических веществ, а также типы реакторов, используемых в разработанных в разных странах технологиях, достаточно подробно описаны в работах [151 - 155]. Основными факторами, влияющими на производительность анаэробных реакторов являются реакционная способность, фазовый и химический состав, а также размер загружаемого субстрата, время удержания жидкости в реакторе, концентрация микроорганизмов внутри реактора, эффективность массообмена реакционной среды, скорость загрузки реактора, температурный режим, pH, наличие питательных и токсических веществ [154].

Реакторы для метаногенеза делятся на реакторы первого и второго поколения. Реакторы первого поколения - это герметичные емкости (метантенки, анаэробные лагуны) с перемешиванием периодически загружаемой на биообработку массы. Отличительным признаком реакторов второго поколения служит использование принципа удержания биомассы. Классификация современных реакторов, приведенная в [154], основана на форме метаногенной биомассы в реакторах (рис. 3.15). По этому принципу все конструкции разделены на реакторы со взвешенно-седиментирующей биомассой (илом) и прикрепленной биомассой (био пленкой) [154, 166 - 168].

Как видно, к реакторам со взвешенно-седиментационной биомассой относятся: анаэробные лагуны, контактный реактор; реактор с восходящим потоком сточной воды через слой анаэробного ила (Upflow Anaerobic-Sludge Blanket - UASB реактор); перегородочный реактор. Реакторами с прикрепленной биомассой являются: биофильтр с восходящим и биофильтр с нисходящим потоком сточной воды и неподвижно закрепленной био пленкой (DSFF реактор); реактор с расширенным и взвешенным слоем частиц носителя: вращающиеся биоконтакты. Четких границ между различными конструкциями реакторов нет, это подтверждают разработки и исследования последних лет, когда, например, конструкция (CASBER-процесс) сочетает в себе особенности и черты контактного реактора и реактора с псевдооживленным слоем и т. д. Приведем коммерциализированный перечень промышленных технологий анаэробной очистки, разработанных и используемых в настоящее время (табл. 3.9).

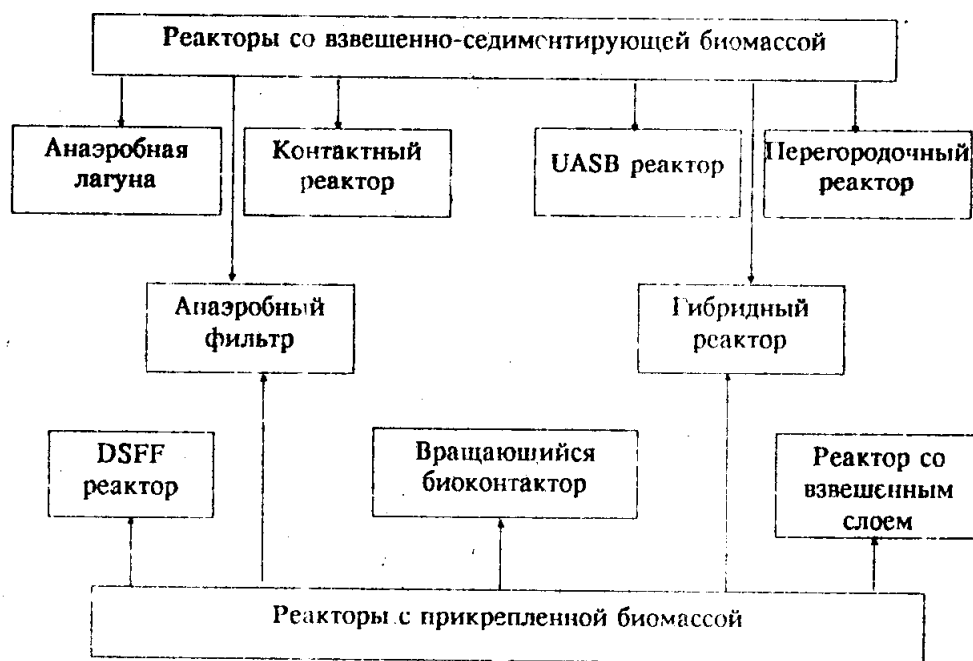


Рис. 3.15. Классификация конструкций анаэробных реакторов [154]

Таблица 3.9

**Промышленные технологии анаэробной очистки сточных вод,
применяемые зарубежными фирмами [154]**

Тип реактора	Технология	Фирма-разработчик (страна)
Контактный с отстаиванием	ANAMET	AC. Biotechnics AB (Швеция)
	BIOENERGY	Biomethanics Ltd (США)
	IRIS	Institut de Recherches de l'Industrie sucriere (Франция)
с ультрафильтрацией	MARS	Dorr-Oliver Inc. (США)
Анаэробный биофильтр	CELROBIC	Badger (США)
	ANDXAL	L'air liquide (Франция)
	BIOFAR	Degremont (Франция)
	BIOMASS	Biomass International
С нисходящим потокком	DSFF	National Research. Council (Канада)
	Bacardi	Bacardi Corp& (США)
	FIJM FJXE	Societe Generals pour les Techniques Nouvelles (Франция)
UASB	LARAN	Linde AG (Германия)
	BIOPAG	Paques BV (Нидерланды)
	BIOTHANE	CSM (Нидерланды)
	TAMAN	Tampella Ltd (Финляндия)
	BIOTIM	ESMIL (Бельгия) Biotim N.V. (Бельгия)
С псевдоожиженным (расширенным) слоем носителя	ANITRON	Dorr-Oliver Ins (США)
	HY FLO	Ecotrol Inc. (США)
	GIST-BROCADES	Gist-Brocades N.Y. (Нидерланды)
Вращающийся биокон- тактор	AnRBS	Autotral (США)
Анаэробная лагуна	ADI-BVF	ADI International Ltd. (Канада)

В качестве примеров приведем информацию об использовании некоторых промышленных установок анаэробной очистки для различных типов сточных вод (табл. 3.10).

В данном обзоре мы рассматриваем наиболее эффективные методы обезвреживания и утилизации твердых и пастообразных органических отходов, а технологии анаэробного разложения органических отходов разработаны и используются в основном для очистки сточных вод. В меньшей степени эти технологии применяются для обезвреживания высококонцентрированных и пастообразных отходов.

Проводятся исследования по возможности анаэробного обезвреживания твердых органических отходов. К настоящему времени лабораторные и опытно-промышленные разработки пока не нашли широкого применения, хотя этот подход, как отмечено в [151], весьма перспективен. Как правило, биотехнологические методы рекомендуют [159, 161] использовать в сочетании с различными химическими и физическими методами обработки отходов, при этом достигается высокая эффективность при относительно небольших затратах.

Следует отметить, что анаэробное разложение твердых органических отходов разработано в основном для муниципальных, сельскохозяйственных образцов и отходов пищевой промышленности [160, 169 - 172]. В лабораторных условиях изучены особенности первой стадии микробиологического процесса анаэробного разложения твердых органических отходов [171]. На этой стадии в реакторе слегка влажные отходы подвергают ферментативному гидролизу с образованием летучих жирных кислот (ЛЖК), которые на второй стадии превращаются в метан и CO₂ с помощью других бактерий в отдельном реакторе, куда ЛЖК переносятся потоком циркулирующей жидкости. В качестве образца

Таблица 3.10

Основные характеристики некоторых промышленных установок анаэробной очистки для различных видов сточных вод ([154] и ссылки оттуда)

Источник сточных вод	Местояхождение	Тип реактора	Расход стока, м ³ /сут	Загрязненность стока, мг/л ХПК/БПК	Объем реактора, м ³	Т°С	Нагрузка по ОВ, кг ХПК/м ³ сут	Время обработки, ч	Эффективность, % по ХПК/по БПК	Ввод в действие
Целлюлозно-бумажная промышленность										
ЦБП*	Швеция	Контактный	8700	3500 1300	12000	30-40	2,5	34	67 71	1983
"	ФРГ	UASB	1500	15000 7500	1500	Нет данных	15	24	80 90	1987
"	Франция	" "	2300	3600 1700	1000	Нет данных	8,5	10,2	75 85	1987
Производство фенола	Нидерланды	" "	470	30000 Нет данных	1280	Нет данных	11	65	95 Нет данных	1987
Производство антибиотиков	Испания	Анаэробный биофильтр	1170	16000 Нет данных	1800	37	10,2	37	80 Нет данных	1986

* ЦБП - целлюлозно-бумажное производство

для обработки использовалась измельченная солома, оработаны технологические параметры процесса. В работе [170] показано, что для максимальной утилизации органической фракции твердых муниципальных отходов при анаэробной переработке с целью получения энергии (топливного газа) и удобрений для сельского хозяйства, в обрабатываемую массу не должна добавляться вода. Удельный выход газа - 500 л/кг сухого органического материала, причем на 60% газ состоит из метана. Удельная нагрузка аппарата для анаэробной переработки - 10 кг органического сухого материала на 1 м³ в сутки (см. также [173]).

В работе [169] рассмотрены общие характеристики технологии метаногенеза органических отходов (главным образом бытовых) в смеси с активным илом из системы очистки сточных вод с весовым соотношением 80:20 и 90:10. Процесс отработан в реакторе емкостью 200 л. Отмечена необходимость добавки в реактор питательных фосфорных и азотных веществ, а также NaOH для поддержания рН = 7,0.

Идет настойчивый поиск эффективных способов биоразложения полимерных отходов [174]. Для этих целей необходимо расширять производство биоразлагаемых полимеров, однако это связано не только с увеличением стоимости полимеров, но и с разработкой эффективных систем сбора и сортировки такого рода отходов.

В последнее время усилился интерес к использованию, особенно для обработки наиболее токсичных и опасных отходов, биотехнологий. ЕРА часто выступает спонсором таких разработок. Это касается биоразложения ПХБ, пестицидов, нефтей, фенолов, ПАУ, при обезвреживании отходов в почвах *in situ*, а также очистке подземных водоисточников [144].

Нельзя забывать, что существует общественный интерес к применению генетически модифицированных микроорганизмов для обезвреживания отходов, особенно *in situ* в окружающей среде. Как подчеркивает автор работы [175], нет уверенности, что биотехнология является надежным и безопасным способом обеспечения экологической чистоты, потому при обсуждении перспектив эффективного использования биотехнологии для обезвреживания различных отходов, в том числе особо опасных, всегда необходим контроль степени микробного загрязнения объектов окружающей среды и, естественно, очищенных субстратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы в индустриально развитых странах выросло промышленное производство, и в связи с этим ухудшилась экологическая обстановка. Несмотря на принятые в ряде стран законы, проблема защиты окружающей среды от загрязнений отходами производства и потребления остается весьма острой. Абсолютное количество отходов, в том числе и особо опасных, продолжает расти. Так, в 1990 г. на территории бывшего СССР было накоплено около 7 млрд т токсичных химических отходов [176].

В отличие от ранних стадий индустриального развития процессы самоочищения воды, воздуха и почвы не могут справиться с объемом поступающих в окружающую среду загрязнений. Научный и технический прогресс, создавая новые источники загрязнений, одновременно определяет предпосылки и возможности защиты природных объектов не только за счет разработок экологически приемлемых технологий, но и усовершенствования процессов переработки, утилизации, обезвреживания и захоронения отходов. Очевидно, что современный уровень развития науки и техники позволяет существенно сократить количество не утилизируемых отходов, однако, не дает технических решений по их полной утилизации.

Особую опасность представляют химические отходы, поэтому производство химических продуктов в условиях безопасности и защиты окружающей среды - это не только снижение потенциальной опасности различными техническими методами и обработка отходов на самых современных установках, но и в большей мере сокращение источников риска как такового - генерировать как можно меньше отходов.

Мировая тенденция сводится к трем основным направлениям решения проблемы промышленных и муниципальных отходов:

создание принципиально новых и совершенствование производственных технологий с целью резкого сокращения возможностей образования отходов;

создание экологически приемлемых современных способов переработки отходов;

разработка способов использования отходов в качестве сырья.

От успешного решения этих задач зависит безопасное, устойчивое развитие и существование цивилизации. Однако оно требует значительных затрат. Так, текущие затраты на удаление, обезвреживание, уничтожение и захоронение в ценах 1990 г. составили по бывшему СССР 560 млн руб., в то время как в Соединенных Штатах Америки на эти цели было израсходовано более 1 млрд дол. [176].

Обеспокоенность человеческого сообщества проявилась, в частности, в документах Конференции ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, июнь 1993 г.). Так, в главе 20 "Повестка дня на XXI век" (Экологически безопасное удаление опасных отходов, включая предотвращение незаконного международного оборота токсичных и опасных грузов) указывается, что "...Приоритетным направлением этой программной области является минимизация отходов на всех стадиях производства путем перехода на более чистые технологии, нахождения путей утилизации или экологически безопасного уничтожения на тех же производствах, где они образуются, чтобы исключить транспортировку" [176].

Разнообразие источников образования отходов, их химический состав, физико-химические и другие характеристики порождают многочисленные варианты классификации отходов. В нашей стране ситуация усугубляется еще и тем, что не преодолен ведомственный подход к проблемам сбора и обезвреживания отходов, разрозненностью сведений о способах их сбора, хранения, транспортировки и переработки (обезвреживания). В результате обследования 1990 г. получены данные [177], подтверждающие крайне опасное и тяжелое положение, сложившееся в стране с токсичными отходами. Утилизация токсичных отходов (по

веществам) чрезвычайно низка - около 7%, а их обезвреживание - еще меньше - всего около 4%. Очевидно, что экологическое положение в промышленности страны, структурные перемены в принадлежности предприятий и прочие явления последних лет, приводят к усугублению бедственного положения.

Тем не менее, осознание человечеством ограниченности земного пространства и ресурсов жизнеобеспечения, вселяет уверенность в изменении ситуации в разрешении экологических проблем и, в частности, управления отходами.

Часть вопросов, по-видимому, может быть поставлена и решена в рамках Государственных программ "Отходы" и "Экологическая безопасность России", разрабатываемых Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации.

В мире накоплен опыт использования административных и экономических рычагов стимулирования деятельности по обеспечению ресурсосбережения, созданию экологически чистых технологий, разработке новых видов очистного оборудования, безопасных методов захоронения отходов (см., например, новые редакции "Закона о защите веществ, представляющих опасность", "Закон о химикалиях" и "Закон об ответственности за посягательство на окружающую среду", действующие в Германии с 01.08.90 и 01.01.91, соответственно).

Изменения по ужесточению требований к предприятиям и производствам, загрязняющим объекты окружающей среды, можно отметить и для нашей страны (Постановление СМ РСФСР N 13 от 09.01.91; Постановление Правительства РСФСР N 632 от 28.08.92).

Кроме мер экономического и административного воздействия на "загрязнителей" окружающей среды нам кажется необходимым проведение активной просветительской работы как среди специалистов, работающих в производстве, так и среди населения. Эта задача очевидна, поскольку лозунги защиты объектов окружающей среды весьма популярны и зачастую ими спекулируют в целях, далеких от провозглашаемых. В этом смысле показательно отношение к проблеме сжигания отходов движения "Гринпис", которое объединяет в своих рядах широкие слои населения, в том числе разнообразных специалистов, среди множества которых голос узких специалистов-экологов теряется. По мнению активистов "Гринпис" [178], опубликовавших брошюру "Играющие с огнем", сжигание - недоработанный, плохо контролируемый процесс, при котором ежегодно выделяется более 200 тыс. т токсичных продуктов. "Гринпис" обвиняет правительство Великобритании в том, что его политика в области сжигания отходов направлена на извлечение финансовых выгод в ущерб здоровью населения. "Гринпис" считает, что правительство, стимулируя рост заводов по сжиганию отходов, в том числе и транспортируемых из европейских стран, превращает Англию в "мусорный бак Европы". Решение, предлагаемое "Гринпис", заключается в объявлении десятилетнего моратория на выдачу разрешений на строительство и увеличение мощности существующих установок для сжигания отходов. Как считает "Гринпис", до тех пор пока промышленность, принимающая или передающая химикаты, использует этот "безответственный" способ уничтожения отходов, ожидать прогресса на пути к уменьшению общего количества отходов нельзя [179].

Национальная ассоциация Великобритании по переработке отходов утверждает, напротив, что сжигание - благо, а не препятствие на пути минимизации отходов, и Англия без установок для сжигания столкнется с проблемами захоронения отходов более серьезными чем при сжигании.

Аналогичная ситуация возникает и у нас в стране, поэтому представленные в обзоре данные по различным способам обезвреживания отходов, как надеются авторы, помогут читателю определить свое отношение к проблемам обезвреживания токсичных и опасных промышленных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хинтерэггер Г. Основные принципы достижения устойчивого промышленного развития в Европе. - Новосибирск, 1993. - 46 с.
2. Основы создания и ведения региональных специализированных банков данных вторичных материальных ресурсов / В.А. Улицкий, А.Е. Васильвицкий, Е.И. Меркулов и др. - М.: ВНИИР, 1991. - 221 с.
3. Наркевич И.П. Классификация промышленных отходов // Хим. пром-сть. - 1988. - N 4. - С. 51 - 54.
4. Ласкорин Б.Н., Барский Л.А., Персиц В.З. Безотходная технология переработки минерального сырья, системный анализ. - М.: Недра, 1984. - С. 11-36, 45.
5. ГОСТ 25-916-83. Ресурсы материальные вторичные. - М.: Госстандарт, 1983. - 4 с.
6. Утилизация твердых отходов: в 2 т.: Пер. с англ. / Ред. Д. Вилсон. - М.: Стройиздат, 1982. - Т. 2. - 348 с.
7. То же. - Там же, 1985. - Т. 1. - 336 с.
8. Принципы и методы оценки токсичности химических веществ. Ч.1. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. - Женева: ВОЗ, 1981.-312 с.
9. Основы общей промышленной токсикологии: Руководство / Ред. Н.А. Толоконцев, В.А. Филов. - Л.: Медицина, 1976. - 304 с.
10. Методы определения токсичности и опасности химических веществ (токсикометрия) / Ред. И.В. Саноцкий. - М.: Медицина, 1970. - 343 с.
11. Проблемы подготовки в токсикологии / Ред. Г.Н. Красовский. - М., 1979. - С. 115.
12. Саноцкий И.В., Уланова И.П. Критерии вредности в гигиене и токсикологии при оценке опасности химических соединений. - М., 1975. - 328 с.
13. Хофакер У. Некоторые проблемы охраны окружающей среды в химическом образовании // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36, N 1. - С. 36 - 39.
14. Management of Hazardous Wastes: WHO Regional Publications. - Copenhagen, 1983. - 14 p.
15. Chemical Waste. Handling and Treatment / Ed. K.R.Muller, etc. - Berlin, etc.: Springer Verlag, 1985. - P. 33 - 37.
16. Адасова Е.Л., Беляновский А.С. Государственная система контроля и учета токсичных химических отходов // Хим. пром-сть. - 1993. - N 3/4. - С. 8.
17. Marsh C.M., Caplan R.J. Evaluating health effects of exposure at hazardous waste sites: A review of the state of the state-of-the art, with recommendation for future research // Health Effects from Hazardous Waste Sites / Ed. J.B. Andelman, D.W. Underhill. - Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1987. - P. 3 - 81.
18. Cope C.B., Fuller W.A., Milletts S.L. The Scientific Management of Hazardous Wastes. - Cambridge, 1983. - P. 13.
19. Временный классификатор токсичных промышленных отходов: Метод. рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов / Минздрав СССР, ГКНТ СССР. - М., 1987. - 24 с.
20. Предельное содержание токсичных соединений в промышленных отходах, обуславливающее отнесение этих отходов к категории по токсичности. - М.: Минздрав СССР, АН СССР, 1984. - 37 с.
21. Классификация и паспортизация вторичных материальных ресурсов / В.А. Улицкий и др. - М., 1991. - 66 с. - (Материально-техническое снабжение. Сер.1. Обзор. информ. / ЦНИИТЭИС. Вып. 2).
22. ГОСТ 17.00.04.90. Методические рекомендации по заполнению и ведению экологического паспорта промышленного предприятия. Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Экологический паспорт промышленного предприятия. Основные положения. - М.: Госстандарт СССР, 1990. - 20 с.
23. Francois Colin. Characterization of Industrial Wastes / UNEP Industry and Environmental. - 1988. - Jan., Febr., March. - P. 10 - 14.
24. Johnson L.D., James R.H. Sampling and analyses of hazardous wastes // Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N. Y., etc., 1988. - P. 13.3 - 13.43.
25. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. - М.: Госстандарт, 1976. - 6 с.
26. Thomanetz E., Pabasaran O. Rapid analysis methods for special wastes // Chemical Waste. Handling and Treatment / Ed. K.R. Muller. - Berlin, etc.: Springer Verlag, 1985. - P. 69 - 88.

27. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical / Chemical Methods: SW-846 Manual. - Washington: U.S. Government Printing Office. D.c.20402, January 1987. - 3d-ed. - (Document N955-001-0000001, Available from Superintendent of Documents).
28. Sampling and Analysis Methods for Hazardous Waste Combustion: EPA-600/8-84-002 / J.C. Harris, D.J. Larsen, C.E. Rechsteiner, K.E. Thrun. В 84-155845, Febr. 1984.
29. Smallow K.C., Shifrin N.S., Doherty P.J. Hazardous organic compound analysis // Environ. Sci. and Technol. - 1988. - Vol. 22, N 2. - P. 136 - 142.
30. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 608 с.
31. Количественный анализ хроматографическими методами: Пер. с англ. / Ред. Э. Лэц. - М.: Мир, 1990. - 320 с.
32. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.В., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с.
33. Battista F., Perretty G., Santarella M. The Transport of toxic and dangerous waste // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment / Ed. R. Abbou. - Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. - P. 161 - 164.
34. Reinhardt J.R. Summary of resource conservation and recovery act legislation and regulation // Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman. - N.Y.; St. Lewis; San Francisco; Ouckland, 1989. - P. 1.9 - 1.27.
35. Bromley J. Transfer, storage, shipment // Chemical Waste. Handling and Treatment / Ed. K.R. Muller. - Berlin; Heidelberg; N. Y., Tokyo: Springer-Verlag, 1985. - P. 92 - 112.
36. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов: Сан. правила. - М.: Минздрав СССР, 1985. - 21 с.
37. Предельное количество накопления токсичных промышленных отходов на территории предприятия. - М.: Минздрав СССР, 1985. - 35 с.
38. Инструкция о порядке единовременного учета образования, использования и обезвреживания токсичных отходов по состоянию на 1 июня 1990 г. по форме N 2 "Токсичные отходы". - Рязань, 1990. - 15 с.
39. Гигиеническое обоснование обезвреживания токсичных промышленных отходов / В.М. Перельгин, В.Н. Павлов, В.П. Плугин и др. // Гигиена и санитария. - 1988. - N 1. - С. 13-15.
40. Об итогах инвентаризации ТПО в СССР / А.А. Черлецкий, Г.М. Холодов, Е.Т. Толеутова, В.М. Титарев // Материалы совещания "Утилизация, обезвреживание и захоронение ТПО". Москва, 2-3 июня 1986 г. - Б.м., Б.г. - С. 26 - 30.
41. Якобсон Б.Б., Колесников В.М. Определение уровня реализации отходов промышленных производств в регионе // Научно-технический прогресс и окружающая среда: Тез. докл. - Иркутск, 1989. - С. 57 - 58.
42. Гуревич Д.А. Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. - М.: Химия, 1980. - 158 с.
43. Хайбуллина Н.Е. Комплексное использование сырья в промышленности. - Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1986. - С. 35 - 38.
44. Габурган П.П., Куменов Б.З. Проблемы улучшения использования отходов химических производств / Казан. ХТИ. - Казань, 1979. - 78 с.
45. Турбаев Э.А. Комплексное использование сырья и отходов в промышленности. - Алма-Ата, 1981. - 100 с.
46. Отходы и побочные продукты нефтехимического производства - сырье для органического синтеза / Никулин С.С. и др.; ред. М.Н. Черкашин. - М.: Химия, 1989. - 238 с.
47. Инвентаризация токсичных отходов промышленных предприятий Новосибирской области, анализ их образования, накопления, вторичной переработки, а также условия хранения и захоронения ("Инвентаризация-90"): Отчет о НИР / Новосиб. гос. проект. ин-т. - Новосибирск, 1991.
48. Катасонов В.Ю. Экспорт, импорт и трансграничные перевозки опасных отходов // Пробл. окружающей среды и природ. ресурсов: Обзор. информ. / ВИНТИ. - М., 1989. - Вып. 12. - С. 1 - 21.
49. Рекомендации по перевозке опасных грузов. - 6-е пересм. изд. - Нью-Йорк: ООН, 1989. - 423 с.
50. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Испытания и критерии. - 2-е изд. - Нью-Йорк: ООН, 1990. - 339 с.
51. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. - Базель, 1989. - 45 с.
52. The State of the World Environment. 1987. - Nairobi: UNEP, 1987. - P. 95.

53. Long J.R. House hearings probe problems of hazardous materials transportation // *Chem. Eng.* - 1989. - Vol. 67, N 30. - P. 20 - 21.
54. Huismans J.W., Lieben P. Nomenclature and labelling system for the characterisation of environmental quality // *Hazardous Waste. Detection, Control, Treatment: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25-31, 1987. Pt P.* - Amsterdam, etc., 1988. - P. 1831.
55. Ливчак И.Ф., Воронов Ю.В. Охрана окружающей среды. - М.: Стройиздат, 1988. - 191 с.
56. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. - М.: Химия, 1984. - 239 с.
57. Environmental Data Report UN Environment Programme. Prepared for UNEP GEMS Monitoring and Assessment / Research Centre, London, UK; World Resources Institute, Washington DC; UN Department of the Environment. - L., 1989. - P. 446 - 465.
58. Hurley B.S. Hazardous Waste: future consideration // *J. Inst. Water and Environ. Manag.* - 1989. - Vol. 3, N 2. P. 168 - 171.
59. Lee G.F., Jones R.A. Is hazardous waste disposal in clay vaults safe? // *J. Amer. Water Works Assoc.* - 1984. - Vol. 76, N 9. - P. 66 - 73.
60. Sather N.F. Where to put it, where will it go? // *Mech. Eng.* - 1988. - Vol. 110, N 9. - P. 70 - 75.
61. Schirmer H. Waste disposal site sanitation // *Chemical Waste. Handling and Treatment / Ed. K.R. Muller.* - Berlin, etc.: Springer-Verlag, 1985. - P. 389 - 390.
62. Souet P. Industries et services de l'environnement face a 1992. Perspectives technologiques et marches dans le traitement des dechets // *Galvano-organo-trait. Surface.* - 1990. - Vol. 59, N 611. - P. 977 - 979.
63. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов: Основные положения по проектированию. СНиП 2.01.28-85. - М.: Госком СССР по делам строительства, 1985. - 14 с.
64. Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов (к СНиП 2.01.28-85). - М.: ГосНИИХлорпроект Минхимпрома СССР; Казвод каналпроект Госстроя СССР, 1984. - 7 с.
65. Wright Th. D., Ross D.E., Tagawa L. Hazardous waste landfill construction: The state of the art // *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal / Ed. H.M. Freeman.* - N. Y.: McGraw-Hill Book Company, 1988. - P. 10.3 - 10.103.
66. Стоун З. Санитарная земляная засыпка отходов // *Утилизация твердых отходов / Ред. Д. Ви лсон.* - Т. 2. - М.: Стройиздат, 1985. - С. 292 - 319.
67. Elivated, concrete buildings for long-term management of hazardous wastes / J.V. Walters, N.B. Moffett, J.D. Sellers, W.A. Lovell // *Environ. Progr.* - 1988. - Vol. 7, N 4. - P. 224 - 229.
68. Cadwallader M.W. Durable liners for hazardous waste conianiament // *Proc. World Conf. "Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat."* Budapest, Oct. 25 - 31, 1987. Pt. B. - Amsterdam, etc., 1988. - P. 1513 - 1524.
69. Berger M., Fuhr H. Waste management at Bauer AG // *Ind. and Environ.* - 1988. - Vol. 11, N 1. - P. 17 - 21.
70. Leroy J.-B. Les lixivate de decharge // *Eau. ind. nuisances.* - 1990. - N 136. - P. 55 - 59.
71. Sloom H.A. Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; Characterization for environmental assessment purposes // *Waste Manag. and Res.* - 1990. - Vol. 8, N 3. - P. 215 - 228.
72. Malone P.G., May J.H. Use of lime in the design of landfills for waste disposal // *Lime Environ. Uses: Symp., Los Angeles, Calif., 25 June, 1985.* - Philadelphia (Pa), 1987. - P. 42 - 51.
73. Turco M.A., Zenobia Kent E. // *Ibid.* - P. 69 - 77.
74. Hazardous waste news including Superfund update // *Hazardous Waste News.* - 1991. - Vol. 13, N 4. - P. 31 - 40.
75. Мурата Токудзи. Проблемы утилизации промышленных отходов // *Андзэн когагу = J. Jap. Soc. Safety Eng.* - 1988. - Vol. 27, N 6. - P. 360 - 366.
76. Wiles C.C. Evaluation of solidification/stabilization for treating hazardous waste in the Unites States // *Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25 - 31, 1987, Pt. B.* - Amsterdam etc., 1988. - P. 1525 - 1537.
77. Shin H.S., Sujiwatthana P. Factors affecting solidification of hazardous materials // *Ibid.* - P. 1549 - 1650.
78. Jolley R.L. Innovative waste management technologies // *197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9-14, 1989: Abstr. Pap.* - [Washington (D.C.)], 1989. - P. 294.
79. Glass encapsulation of hazardous waste // *Glass.* - 1990. - Vol. 67, N 11. - P. 449.

80. Пат. 4 880468 США, МКИ С 04 В 7/02. Waste solidification composition and methods / David A. Bowlin. - Заявл. 29.09.88; Опубли. 14.11.89; НКИ 106/98.
81. Пат. 4 687373 США, МКИ С02 F 1/52. Composition to encapsulate toxic metal and/or organic pollutants from wastes / C.D. Falk, L.R. Davis. - Заявл. 29.08.86. N 902204; Опубли. 18.08.87; НКИ 405/128.
82. Griffiths G.M. Solidification processes for hazardous wastes // Safewaste'87 Conf., Camdrige, 31st March - 2nd Apr., 1987, Safe and Cost-Eff. Manag. Wastes Conf. Proc. - Tunbridge Wells, 1987. - P. 43 - 48.
83. Пат. 4 7724306 США, МКИ4 G21F 9/16. Process for compacting and solidifying solid waste materials, apparatus for carrying out the process and overall system for disposal of such waste materials / S. Sanda, A. Yokota, T. Yagi, e.a. - Заявл. 27.12.85; Опубли. 20.09.88; Приор. 11.01.85. N60-2202 (Япония); НКИ 252/628.
84. Пат. 4 952242 США, МКИ5 С04 В 7/02. Composition for solidification or semi-solidification of waste materials: / Eanp. Eugene F. - Заявл. 29.03.88. N174973; Опубли. 28.08.90; НКИ 106/709.
85. Newton J.P. Advanced chemical fixation organic and inorganic content wastes // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25-31, 1987, Pt. B. - Amsterdam etc., 1988. - P. 1591 - 1608.
86. The utility of pristine lignin for hazardous waste treatment / D.J. O'Neil, Chn. J. Newman, P.M. Hawley e.a. // Energy, Biomass and Wastes 10: [10<M^>th] Conf., Washington D.C. Apr. 7-10, 1986. - L.; Chicago, 1987. - P. 1683 - 1684.
87. McDonnel W.G. Toxicity characteristic leaching procedure // Plat. and Surface Finish. - 1989. - Vol. 76, N 2. - P. 22 - 23.
88. Пат. 4 783318 США, МКИ4 В 01 Р 29/04. Apparatus for environmental leaching testing / Lapakko Kim A. - Заявл. 02.10.87. N 103757; Опубли. 08.11.88; НКИ 422/101.
89. Kimmell Hodd A. Development, evaluation and use of the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) // Chem. and Biol Charact. Minic. Sludges. Sediments, Dredge Spoils and Drill. Munds: Symp., Cincinnati (Ohio), 20-22 May, 1986. - Philadelphia (Pa), 1988. - P. 129-140.
90. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface / W.A. Jury, D. Russo, G. Streile e.a. // Water Resour. Res. - 1990. - Vol. 26, N 1.- P. 13-20.
91. Schweitzer G.E. Research to improve monitoring at hazardous waste sites // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25 - 31, 1987. Pt. A. - Amsterdam, etc., 1988. - P. 665 - 675.
92. Altlasten line Herausforderung // Umweltmag. - 1987.- Bd 16, N 4. - S. 32 - 34.
93. Schumacher E. Untersuchungsergebnisse von PCDD/PCDF Messungen auf Deponien // VDJ. - Ber. - 1987. - N 634. - S. 219 - 233.
94. Grabner E. Rechnerunterstütztes Messsystem für Deponiegase // Techn. Mess. - 1988. - Bd 55, N 5. - S. 191 - 193.
95. Betz M. In-situ-Messung von Deponiegasen Mittels mobilem Massenspektrometer // Ibid. - S. 177 - 180.
96. Arendt G. Messtechnik für Deponiegase // Ibid. - S. 172 - 176.
97. Olderdissen G. Monitor für Chlorkohlenwasserstoffe in Deponiegase // Ibid. - S. 182 - 184.
98. Application of head-space Analysis and aox-measurement to leachate from hazardous waste landfills / C. Forst, L. Stieglitz, W. Roth, S. Kahnmunch // Che- mosphere. - 1989. - Vol. 18, N 9 - 10. - P. 1943 - 1954.
99. Перспективы использования геологической среды в проблеме уничтожения химического оружия / И.Б. Евстафьев, А.И. Рыбальченко, Ю.К. Шипулин, И.Н. Торгун // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36, N 2. - С. 174 - 178.
100. Галиев М.А. Гигиеническая проблема захоронения сточных вод в глубоких поглощающих горизонтах // Гигиена и санитария. - 1991. - N 12. - С. 12 - 14.
101. Johnson K.S. Regional hydrogeological screening characteristics used for siting near-surface waste disposal facilities in Oklahoma, USA // Environ. Geol. and Water Sci. - 1991. - Vol. 17, N 1. - P. 3 - 7.
102. Пат. 384963 Австрия, МКИ В09 В 1/00. Verfahren zur Nachtraglichen in-situ-Abdichtung bzw. Nachdichtung bzw. Sanierung von altdeponien, zugeschütteten muldeponien, sog. altlasten, und kontaminierten Standarten / D.H. Alten. - Заявл. 19.09.85. N 273/85; Опубли. 10.02.88.
103. Glasbergen P., Englund-Borowiec G. Predictive hydrological modelling of potential hazardous-waste repositories in rock-salt formation // Doc. BRGM. - 1988. - N 160. - P. 367 - 379.
104. Schneider H.-J. Safe, zero-immussion ultimate disposal of solid hazardous wastes in salt caverns // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25-31, 1987. Pt. B. - Amsterdam, etc., 1988. - P. 1505 - 1512.

105. Schneider H.-J. Sichere Endablagerung fester Sonderabfalle in Salzkavernen // Wasser, Luft und Betr. - 1987. - N 7/8. - S. 49 - 50.
106. Esposito M.P., Thompson W.E., Greber J.S. Feasibility of using mined space for long-term control of dioxin-contaminated soils // Ibid. - P. 1497 - 1504.
107. Rossi Esco J. Underground disposal of incinerator ashes // Kemia-Kemi. - 1988. - Vol. 15, N 10b. - P. 1053.
108. Макаров С.В. Разработка и использование территориальных систем мониторинга источников воздействия на окружающую среду и отходов // Хим. пром-сть. - 1993. - N 3/4. - С. 10 - 13.
109. Хини Ф.Л. Захоронение отходов в море // Утилизация твердых отходов. - Т. 1. - М.: Стройиздат, 1985. - С. 322 - 336.
110. Farguhar J.P. Disposal of waste by the chemical industry in the context of total waste disposals by man // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25-31, 1987. Pt A - Amsterdam, etc., 1988. - P. 109 - 118.
111. Заявка 2206543 Великобритания, МКИ<M^>4 В 63В 17/06. Waste disposal/ A.G. Copson, M.N. Baig. - Заявл. 25.06.87. Заявка N 8714883; Оpubл. 11.01.89; НКИ В7А.
112. Burns P. Hazardous waste management - the way of toward // J. Inst. Water and Environ. Manag. - 1988. - Vol. 2, N 3. - P. 285 - 289.
113. Багрянцев Г.И., Леонтьевский В.Г., Черников В.Е. Огневое обезвреживание отходов химических производств // Энергосбережение в химических производствах / ИТФ СО АН. - Новосибирск, 1986. - С. 69 - 81.
114. Печуро Н.С., Торховский В.Н. Применение термических методов в системах переработки жидких органических отходов нефтехимических производств (на примере промышленности синтетического каучука). - М., 1989. - С. 103 - 143. - (Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ / ВИНТИ. Т. 9).
115. Baer A., Stecken U. Mull verbrennen unbeliebt - aber unverzichtbar // Umwelt. - 1993. - Bd 23, N 1 - 2. - S. 48, 50.
116. Das neue Bild vom Mullkutscher // Fakten. - 1993. - Bd 26, N 1. - S. 3.
117. Bozic A. Problematica sezigalnih naprav = Термическая переработка токсичных отходов // Kov., Zlit., Tehnol. - 1992. - Bd 26, N 1 - 2. - S. 114 - 117.
118. Techniken der Restmullbehandlung - Kalte und/oder thermische Verfahren VDJ - Fachtagung am 20/21 April 1993 in Wurzburg = Техника обработки остатков мусора ... Специальное совещание Союза немецких инженеров 20-21 апреля 1993 г. в Вюрцбургском дворце Витта / Veitshochheim // Aufbereitungs Technik. - 1993. - Bd 34, N 1. - S. 54.
119. Арсланов А.А., Асхадулина Г.В., Тянь Э.Н. Применение огневого метода для обезвреживания токсичных отходов // Сб. науч. трудов НИПТИ "Атмосфера". - 1992. - N 1. - С. 138 - 144.
120. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. - М.: Химия, 1990. - 304 с.
121. Павлихин Г.П. Теория и методы изучения и охраны окружающей среды и природных ресурсов. Экологическая экспертиза программы ликвидации запасов химического оружия армии США // Пробл. окружающей среды и природ. ресурсов: Обзор. информ. / ВИНТИ. - 1991. - N 10. - С. 1 - 21.
122. Shen T.T. Hazardous waste incineration technologies and emission control // Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment / Ed. R. Abbon. - Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. - P. 1389 - 1398.
123. Mikulaschek E. Hochtemperaturvergasung von Abfallstoffen erzeugt nutzbares Gas // Maschinenmarkt. - 1989. - Bd 95, N 25. - S. 32 - 37.
124. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990. - 352 с.
125. Martinetz D. Detoxification and Decomposition // Chemical Waste. Handling and Treatment / Ed. K.R. Muller. - Berlin, etc: Springer-Verlag, 1986. - S. 113 - 277.
126. Shah J.K., Schultz T.J., Daiga Y.R. Pyrolysis processes // Standard Handbook of Hazardous Waste treatment and disposal / Ed. H.V. Freeman. - N. Y., etc.: Mc-Graw-Hill Book Company, 1989. - P. 8.91 - 8.105.
127. Prasad A., Miller P. Thermal incineration of solid infection/pathological wastes // Int. Conf. Incinerat. Hazardous, Radioact. and Mixed Wastes San Francisco, Calif. May 3-6, 1988: Proc. - S. 1., s.a. - P. N/1 - N/9.
128. Stapel G. Pyrolyse verwertet Sonderabfall // Druckluft Kommenfare. - 1988. - N 2. - S. 34 - 36.

129. Stapel A.G. Mull-verschweler optimistische // *Energ. spectrum*. - 1988. - N 11. - S. 26, 28.
130. Георгиев И., Българинова Ж. Плазмохимичната технология като метод за обезвреждане на токсични отпадъци (Докл. междунар. симп. "Електрохим. и инхибитор. защита от корозия", Албена, 12 - 14 окт., 1989) // *Химия и индустрия*. - 1990. - N 1/2. - С. 48 - 50, 63, 64.
131. Piechura H. Pyrolytic technology applications // *Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat.: Proc. World Conf., Budapest, Oct. 25-31, 1987. Pt. B. - Amsterdam, etc., 1988. - P. 1335 - 1342.*
132. Fast pyrolysis of plastic wastes / D.S. Scott, S.R. Czernik, J. Piskorz, A.G. Randlein // *Energy and Fuels*. - 1990. - Vol. 4, N 4. - P. 407 - 411.
133. Пат. 4 705603 США, МКИ C10B1/06. Pyrolytic apparatus. / R.B. McMullen, D.G. McMullen, F.G. McMullen. - Заявл. 04.07.86. N 848968; Оpubл. 10.11.87; НКИ 202/109.
134. Заявка 2610087 Франция, МКИ 4F23G 7/00. Procédé dispositif pour la destruction de déchets solides par pyrolyse / J.-P. Durand, M. Labrot, J. Truc, J. Valy. - Заявл. 22.01.87. N 8700726; Оpubл. 29.07.88.
135. Пат. 4 913069 США, МКИ4 F23 G 5/12 Batch perolisis system / Th.J. Schultz, K.H. Hemsath, F.G. Kinker, J.K. Shah. - Заявл. 17.05.89. N324738; Оpubл. 03.04.90; НКИ 110/346.
136. Paloy J. France-Espagne, meme combat controles dechete // *ID Environ. et techn.* - 1988. - N 81. - P. 34 - 36.
137. Пат. 4759300 США, МКИ4 F23G5/12. Method and apparatus for the pyrolysis of waste products / A.H. Hansen, W.L. Walker, R.K. Walker - Заявл. 22.10.87. N 11/430; Оpubл. 26.07.88.
138. Lee C.C. Plasma systems // *Standard Handbook of Hazardous Waste treatment and disposal* / Ed. H.M. Freeman. - N. Y., etc.: McGraw-Hill Book Company, 1989. - P. 8.169 - 8.177.
139. Vanrenterghem J. Traitement de déchets par plasma // *Techn. mod.* - 1987. - Vol. 79, N 7/8. - P. 49 - 51.
140. Vanrenterghem J. Traitement de déchets par plasma // *J. Sr. electrotherm.* - 1987. - N 27. - P. 37.
141. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. - Л.: Химия, 1981. - 248 с.
142. Артамонов А.Г. Переработка различных органических отходов в плазмохимическом реакторе // *Аппараты высокотемпературной техники: Межвуз. сб. науч. тр. / МИХМ. - М., 1988. - С. 56 - 75.*
143. Neutralization of special hazardous chemical industry wastes by plasma technology / F. Krajcsvics, F. Pocsy, L. Embo, Zs. Puskas // *Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment* / Ed. R. Abbon. - Amsterdam: Elsevier Science Publishers. B.V, 1988. - P. 1609 - 1614.
144. Lindsey A.M. Managing hazardous Waste State-of the art // *Ibid.* - P. 285 - 296.
145. Получение ацетилена и хлористого водорода путем пиролиза хлоруглеводородов в плазменной струе / И.Л. Володин, Ф.Б. Бурзель, Л.С. Полак и др. // *Химия высоких энергий*. - 1971. - Т. 5, N 4. - С. 302 - 306.
146. Современное состояние проблемы ликвидации и переработки хлорорганических отходов / А.Ф. Мазанко, В.Н. Антонов, В.И. Рожков, А.А. Заликин // *Хим. пром-сть*. - 1986. - N 5. - С. 16 - 19.
147. Плазмохимическая переработка отходов хлорорганических производств / А.М. Тухватуллин, Ю.В. Изингер, И.В. Берегнев и др. // *Хим. пром-сть*. - 1988. - N 9. - С. 61.
148. Трусков И.В., Поп В.А. О путях интенсификации процесса обезвреживания и утилизации отходов // *Обезвреживание, переработка и утилизация отходов: Материалы науч.-практ. семинара, г. Ивантеевка, Моск. обл., май, 1991. - Б.м., Б.г. - С. 14 - 15.*
149. Thayer Ann M. Bioremediation: Innovative technology for cleaning up hazardous waste // *Chem. and Eng News*. - 1991. - Vol. 69, N 34. - P. 23, 25, 28, 32 - 37, 39 - 44.
150. Ксенофонов Б. Биотехнологические проблемы переработки отходов // *Мир науки*. - 1992. - N 2. - С. 4 - 6.
151. Биотехнология. Принципы и применение / Г. Бич, Д. Бест, Л. Брайерли и др.: Пер. с англ. / Ред. И. Хиггинс, Д. Бест, Дж. Джонс. - М.: Мир, 1988. - 180 с.
152. Irvine R.L., Milderer P.A. Aerobic processes // *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal* / Ed. Freeman H.M. - N. Y., etc.: McGraw Hill Book Company, 1988. - P. 9.3 - 9.19.
153. Torp M.F. Anaerobic digestion // *Ibid.* - P. 9.19 - 9.28
154. Калюжный С.В., Данилович Д.А., Ножевникова А.Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод. - М., 1991. - 155 с. - (Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология / В ИНИТИ. Т. 29).
155. Барнас Д., Фитцджеральд П.А. Анаэробные процессы очистки сточных вод // *Экологическая биотехнология* / Ред. К.Ф. Форстер, Д.А.Дж. Вейз. - Л.: Химия, 1990. - С. 87 - 89.
156. Bouwer E.J., McCarty P.L. Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions // *Applied. and Environ. Microbiol.* - 1983. - N 45. - P. 1.286 - 1.294.

157. Joyce T.W., Chang Ttou-min, Caifant Jin. Ligninases from white rot fungi can degrade hazardous chemicals // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9-14. - 1989: Abstr. Pap. - [Washington (D.C.)], 1989. - P. 613.
158. Georgiou G. Fungal enzymatic processes for detoxification of hazardous waste site chemicals // Ibid. - P. 617 - 618.
159. Ryan J.R., Kabrick R., Loehr R. Biological treatment of hazardous wastes // Civ. Eng.(USA). - 1988. - Vol. 58, N 2. - P. 65 - 67.
160. Erickson Dave H., Kent Bruce, Peterscheck H.W. Aquatic phase oxidation of hazardous and toxic wastes // Amer. Inst. Chem. Eng. Summer Nat. Meet., Denver, Colo, Aug. 21-24, 1988: extend Abstr. - S.1, s.a. - P. 69C.
161. Bourguin W. Bioremediation of hazardous waste // Biofutur. - 1990. - N 93. - P. 24 - 35.
162. Haggblom Max M. Degradation and o-methylation of polychlorinated phenols // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9-14, 1989: Abstr. Pap. - [Washington (D.C.)], 1989. - P. 615.
163. Wild James R. Manipulation of enzyme systems in the biodegradation of hazardous wastes site chemicals // Ibid. - P. 617.
164. Richards D.J. Shieh W.K. Biological fate of organic priority pollutants on the aquatic environment // Water Research. - 1986. - Vol. 20, N 9. - P. 1.077 - 1.090.
165. Suflita J.M. e.a. Degalogenation: A novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds // Science. - 1982. - Vol. 218, N 10. - P. 1.115 - 1.117.
166. Stronach S.M., Rudd T., Lester J.N. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. - Berlin, etc.: Springer-Verlag, 1986. - 184 p.
167. Пат. 249537 ГДР, МКИ G 01 N 5/04, G 01 N 33/00. Verfahren zur Bestimmung mikrobiell verwert organischer Substanz / Joachim Greilich, Herrmann Martina. - Заявл. 29.05.86. N 2907058; Опубл. 09.09.87.
168. Biotechnology of Waste. Treatment and Exploitation / Ed. M. Sidwick, R.S. Hol- den. - Chichester: Horwood, 1987. - 332 p.
169. Pescod M.B., Anderson G.K., Hajilakkos C. Anaerobic digestion of solid waste // Safewaste'87. Conf. Cambridge, 31 March - 2 pr. 1987: Safe and Cost - Eff. Manag. Wastes Conf. Proc. - Tunbridge Wells, 1987. - P. 301 - 310.
170. Kleun M., Rump H. Anaerobic digestion of solids example organic fraction of municipal solid waste (MSW) // Biomfss Energy and Ind: Proceed. Int Conf., Orleans, 11-15 May, 1987. - L; N. Y., 1987. - P. 845 - 849.
171. Llabries-Luengo P., Mata Alvarez J. The hydrolytic step in a dry digestion system // J. Biol. Wastes. - 1988. - Vol. 23, N 1. - P. 25 - 37.
172. Moo-Young M., Scharer J.M. Upgrading waste residues into useful products by biotechnology // Pap. Non-Waste Technol. VTT Symp., ESpo, June 20-23, 1988.; Vtt Symp. 1989. - N 102. - P. 295 - 308.
173. Thome-Kozmiensky K.J. Anaerobe Abfallbehandlung // Entsorg. Prax. - 1989. - N 1/2. - S. 11 - 13.
174. Tallman J.W. More plastics use means more waste, which means // Waste Age. - 1987. - Vol. 186, N 9. - P. 141 - 142, 144, 146.
175. Hardman D. Microbial pollution control: a technology in its infancy // Chem. and Ind. - 1991. - N 7. - P. 244 - 246.
176. Коптюг В.А. Конференция ООН по окружающей среде и развитию: Информ. обзор / СО РАН. - Новосибирск, 1992. - С. 51 - 52.
177. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. статей. - М.: Информ.-изд. центр Госкомстата СССР, 1991.
178. Greenpeace tackles toxic waste burning // Chem. and Eng. News. - 1991. - Vol. 69, N 21. - P. 8.
179. Putting profits before health // Chem. Ind. - 1991. - N 21. - P. 85.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кобрин Виктор Самойлович - кандидат химических наук,
зав. лабораторией НИОХ СО РАН

Кузубова Людмила Ивановна - кандидат химических наук, в.н.с. ГПНТБ СО РАН

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КЛАССА ТОКСИЧНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ¹

1. Общие принципы

В основу определения класса токсичности промышленных отходов положен расчетный метод, включающий:

1. 1. Вероятностный принцип при оценке возможного влияния промышленных отходов на окружающую среду;
1. 2. Использование гигиенических регламентов и параметров токсикометрии как наиболее значимых при оценке возможного вредного влияния промышленных отходов;
1. 3. Оценку класса токсичности промышленных отходов сложного состава по химическим соединениям, определяющим уровень токсичности отходов;
1. 4. Оптимальное сочетание сравнительно доступных гигиенических, токсикологических и физико-химических параметров, позволяющих оценить вероятное вредное воздействие токсичных веществ на окружающую среду;
1. 5. Принцип взаимозаменяемости некоторых параметров.

2. Определение класса токсичности

2. 1. Определение класса токсичности на основе ПДК химических веществ в почве:
2. 1. 1. Расчет индекса токсичности (K_i) ведут по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_b)_i}, \quad (1)$$

где ПДК_i - предельно допустимая концентрация токсичного химического вещества, содержащегося в отходе, в почве; S - коэффициент, отражающий растворимость его в воде, безразмерный; C_b - содержание данного компонента в общей массе отходов, в т/т; i - порядковый номер данного компонента. Величину K_i округляют до 1-го знака после запятой.

2. 1. 2. Рассчитав K_i для отдельных компонентов отхода, выбирают 1 - 3 ведущих компонента, имеющих минимальное значение K_i, причем K₁ < K₂ < K₃, кроме того, должно выполняться условие: 2K₁ ≥ K₃.

Затем определяется суммарный индекс токсичности (K_Σ) по формуле:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (2)$$

где n ≤ 3, после чего определяют класс токсичности с помощью вспомогательной табл. 1.

2. 2. Определение класса опасности при отсутствии ПДК в почве.

2. 2. 1. Расчет индекса токсичности (K_i) ведут для каждого компонента смеси по формуле (3), используя величину ЛД₅₀ для данного компонента,

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})}{(S + 0,1F + C_b)_i}, \quad (3)$$

где F - коэффициент летучести данного компонента, остальные обозначения те же, что в формуле (1).

¹ Методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов. - М., 1987. - 7 с.

Т а б л и ц а 1

Классификация опасности химических веществ на основе их ПДК в почве

Расчетная величина K_{Σ} по ПДК в почве	Класс токсичности	Степень опасности
Менее 2	I	Чрезвычайно опасные
От 2 до 16	II	Высоко опасные
От 16,1 до 30	III	Умеренно опасные
Более 30	IV	Малоопасные

Величину K_i округляют до 1-го знака после запятой.

2. 2. 2. Рассчитав K_i для отдельных компонентов смеси, выбирают несколько (не более трех) ведущих компонентов смеси, имеющих наименьшее значение K_i ; причем $K_1 < K_2 < K_3$, кроме того, должно выполняться условие: $2K_1 \geq K_3$.

Затем ведут расчет суммарного индекса опасности (K_{Σ}) для смеси из двух или трех ведущих компонентов по формуле (2), после чего определяют класс опасности смеси с помощью вспомогательной табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Классификация опасности химических веществ по LD_{50}

Величина K_{Σ} , полученная на основе LD_{50}	Класс токсичности	Степень опасности
Менее 1,3	I	Чрезвычайно опасные
От 1,3 до 3,3	II	Высоко опасные
От 3,4 до 10	III	Умеренно опасные
Более 10	IV	Малоопасные

2. 3. Определение класса токсичности при отсутствии ПДК химических веществ в почве и LD_{50} .

При отсутствии ПДК в почве и LD_{50} для некоторых компонентов отходов, но при наличии величин классов опасности в воздухе рабочей зоны в уравнение (3) подставляют условные величины LD_{50} , ориентировочно определяемые по показателю класса опасности в воздухе рабочей зоны с помощью вспомогательной табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Классы опасности в воздухе рабочей зоны и соответствующие им условные величины LD_{50}

Класс опасности в воздухе рабочей зоны	Эквивалент LD_{50} , мг/кг
I	15
II	150
III	5000
IV	Более 5000

3. Определение предельного содержания токсичных веществ в общей массе токсичных отходов

Определение предельного содержания в отходах токсичных веществ $/C_{пр}/$ ведут по формуле:

$$C_{пр} = \frac{\lg(LD_{50})_i \sum ai}{n^2 K_{III}} - (S_1 + 0,1F_1), \quad (4)$$

где $\lg(LD_{50})_i$ логарифм величины LD_{50} для того компонента смеси, для которого величина K , определяемая по формуле (3), является минимальной.

т. е. для $K_1 \sum ai$ - сумма отношений K_1, K_2, K_3 к минимальной величине K :

$$\sum ai = 1 + \frac{K_2}{K_1} + \frac{K_3}{K_1}$$

S_1 - коэффициент, отражающий растворимость компонента в воде, соответствующего K_i ; F_1 - коэффициент летучести этого компонента, остальные обозначения см. выше; K_{III} - индекс токсичности, соответствующий III классу.

4. Определение величин ПДК в почве, LD_{50} , коэффициентов растворимости и летучести, входящих в уравнения (1) и (3)

4. 1. ПДК в почве и LD_{50} находят по справочникам или с использованием других источников. При наличии в справочниках нескольких величин LD_{50} для различных видов теплокровных животных выбирают для расчета индекса опасности наименьшее значение LD_{50} . ПДК и LD_{50} могут быть определены экспериментально.

4. 2. С помощью справочников, других литературных источников или экспериментально находят растворимость данного химического вещества или соединения в воде в граммах на 100 г воды при $25^\circ C$; эту величину делят на 100, получают безразмерный коэффициент S , который (в большинстве случаев) находится в интервале от 0 до 1.

4. 3. С помощью справочников (или других литературных источников) определяют давление насыщенного пара индивидуальных компонентов в смеси (имеющих температуру кипения при 960 мм рт. ст. не выше $80^\circ C$) в мм рт. ст. для температуры $25^\circ C$; полученную величину делят на 760 мм рт. ст., получают безразмерную величину F , которая, как правило, находится в интервале от 0 до 1.

ВРЕМЕННЫЙ КЛАССИФИКАТОР ТОКСИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ*

№ п/п	Наименование отхода в производстве, где он образуется	Внешний вид и консистенция	Наиболее токсичные компоненты	Методы утилизации, обезвреживания и захоронения	
				применяемые	рекомендуемые
1	2	3	4	5	6
Первый класс опасности					
1.1.	Осмолы - отход при получении бензила хлористого марки "Ч"	Полужидкий шлам	Бензил хлористый	Складирование на территории предприятия	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
1.2.	Осмол - отход производства перхлоруглеродов	Пастообразное	Гексахлорбензол	Складирование на территории предприятия	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
1.3.	Отход с содержанием порофора 4X3-57 в производстве хлорорганических кислот	Твердое	Хлорорганические соединения	Накопление на территории предприятия	Захоронение на полигоне промотходов
1.4.	Смесь с примесью инсектицидов	Жидкое	Инсектициды	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание и захоронение на полигоне промотходов
1.5.	Реусы каменноугольные в коксохимическом производстве	Твердое	Бенз(а)пирен	Добавка в шихту для коксования	Использовать для добавки в шихту коксования

* В данном классификаторе представлены в основном токсичные органические промышленные отходы, которые взяты из книги: Временный классификатор токсичных промышленных отходов. - М., 1957. - 24 с.

1	2	3	4	5	6
Второй класс опасности					
2.1.	Гудрон кислый нефтехимического производства	Смолообразная масса	Серная кислота, нефтепродукты	Нейтрализация, термоллиз с получением серной кислоты, растворов ПАВ, складирование в спецнакопителях на территории предприятия	Включение в дорожные покрытия, использование в производстве цемента
2.2.	Нефтеотходы различных производств	Вязкие жидкости	Нефтепродукты	Термическое разложение и захоронение	Сжигание на полигонах промотходов
2.3.	Осмол производства гомолакса	Жидкость	Хлорнафталин	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание, захоронение на полигоне промотходов
2.4.	Осмол броморганического синтеза	Паста	Броморганические соединения	Накопление на территории предприятия	Захоронение на полигоне промотходов
2.5.	Осмол производства фталевого ангидрида	Твердое вещество	Фталевый ангидрид	Накопление на территории предприятия	Захоронение на полигоне промтходов
2.6.	Осмол производства анилиновых красителей	Жидкость	Метанол, амины, производные анилина	Хранение и уничтожение на территории предприятия	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.7.	Осмол производства параметоксифенола	Жидкость	Параметилоксифенол	Хранение на предприятии	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.8.	Осмол производства диметилацетамида	Вязкая жидкость	Диметилацетамид	Хранение на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.9.	Осмол производства индикатора метилового красного	Вязкая жидкость	Диметилформаид	Хранение на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов

1	2	3	4	5	6
2.10.	Отход производства синтетического клея	Паста	Трирезилфосфат, канифоль, поливинилхлорид	Хранение на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.11.	Остаток кубовый производства аминной соли 2,4-Д /пестицид/	Жидкость	Хлорфеноксипуская кислота	Сжигание	Термическое обезвреживание и захоронение на полигоне промотходов
2.12.	Остаток кубовый от разгона и моноэаноламина в производстве аммиака	Смолообразное вещество	Моноэаноламин	Складирование в шламохранилище	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.13.	Остаток кубовый производства редких металлов	Жидкость	Моносиланы, трихлорсиланы	Складирование на территории предприятия	Полная регенерация в условиях безотходного производства
2.14.	Остаток производства органических красителей	Паста	Производные анилина, пиридин	Хранение на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.15.	Остаток смолистый производства красителей на основе дифениламина	Паста	Цинк, дифениламин	Хранение на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.16.	Остаток кубовый от ректификации бензола в коксохимическом производстве	Жидкость	Бензол	Утилизация сжиганием, получение дегтя	Безотходное производство
2.17.	Осмолы производства метанола	Смолообразное	Дихлорценолы	Сжигание	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
2.18.	Отходы фторорганических соединений в производстве бромистоводородной кислоты	Шлам	Фторорганические соединения	Накопление на территории предприятия	Захоронение на полигоне промотходов

1	2	3	4	5	6
2.19.	Отход производства трихлорэтилена	Шлам	Трихлорэтилен	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.20.	Отход производства перхлорэтилена	Шлам	Перхлорэтилен	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание и захоронение на полигоне пром-отходов
2.21.	Отход производства хлорпарафина	Студнеобразная	Хлорпарафин	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание и захоронение на полигоне пром-отходов
2.22.	Отход производства хлорвалериановой кислоты	Вязкая жидкость	Хлорорганические соединения	Сжигание	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.23.	Отход производства лакированной пленки	Жидкость	Хлорфенол	Накопление на территории предприятия	Создание безотходного производства
2.24.	Отход производства лаков, эмалей, смол	Жидкость	Соединения свинца, хрома, цинка, растворители	Складирование на территории предприятия	Извлечение ценных компонентов, создание безотходных производств
2.25.	Раствор пиридина в воде	Жидкость	Пиридин	Накопление на производстве	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.26.	Отход алюминия хлористого с примесью ацетофенона в производстве ацетофенона реактивного	Жидкость со шламом	Ацетофенон	Хранение на промплощадке	Захоронение на полигоне пром-отходов
2.27.	Отход загрязненного четыреххлористого углерода при производстве	Жидкость	Четыреххлористый углерод	Накопление на предприятии	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов

1	2	3	4	5	6
2.28.	Отход органических соединений фосфора в производстве фосфоорганических комплексонов	Эмульсия	Фосфорорганические соединения	Накопление на территории предприятия	Термическое обезвреживание, захоронение на полигоне промотходов
2.29.	Отход производства товаров бытовой химии	Жидкость	Керосин, спирты, сольвент	Сжигается	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.30.	Отход производства этилбензламина	Пастообразное	Дибензиламин	Хранение и сжигание на территории предприятия	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.31.	Отход производства клея марки "Лейконат"	Жидкость	Хлорбензол, триизоцианат, трифенилметан	Накопление на спец-полигоне	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
2.32.	Растворы водные фенола и формальдегида от производства фенольных смол	Жидкое	Фенол, формальдегид	Обезвреживание, частичное использование	Создание безотходного производства
2.33.	Смолы и масла, образующиеся при механической очистке сточных вод коксохимического производства	Жидкое	Смолы, масла	Обезвреживание, частичное использование	Переработка вместе с каменноугольной смолой
2.34.	Смолка кислая сульфатного отделения цеха ректификации бензола коксохимического производства	Твердое	Смолы	Добавка в угольную шихту для коксования	Добавка в угольную шихту для коксования
2.35.	Смолы в смеси с толуолом, фенолом, водой - отход лакокрасочного производства	Жидкое	Фенол, толуол	Сжигание	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов

1	2	3	4	5	6
2.36.	Фусы - отходы переработки сланцев	Смолообразное	Фенол	Выделение смолы, возврат на переработку совместно со сланцем	Сжигание фусов на ТЭЦ
Третий класс опасности					
3.1.	Нефтешламы механической очистки сточных вод	Жидкая вязкая масса	Нефтепродукты	Хранение в шламонакопителях	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.2.	Отходы трихлорэтилена производства твердых сплавов	Жидкое	Трихлорэтилен	Хранение в емкостях на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.3.	Осмолы в смеси с углем и красителями	Твердое	Красители	Накопление на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.4.	Остатки пленки лаков и эмалей в лакокрасочном производстве	Жидкие с твердой фазой	Лаки, эмали, растворители	Накопление на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.5.	Отходы производства красителей	Жидкое	Красители, растворители	Накопление на предприятии	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.6.	Остатки различных органических красителей	Жидкое	Красители, растворители	Накопление на промплощадке	Термическое обезвреживание на полигоне пром-отходов
3.7.	Остатки кубовые бензольного отделения	Жидкое	Бензол	Использование для производства смол, дегтя	Использование как вторичного сырья
3.8.	Осмол, отход регенерации диметилформамида	Вязкая масса	Диметилформамид	Складируется в бетонных резервуарах	Обезвреживание на полигоне пром-отходов

1	2	3	4	5	6
3.9.	Смесь этиленгликоля с поликапроамидом - отход производства синтетических волокон	Жидкость с твердой фазой	Этиленгликоль	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.10.	Отход производства полиуретановых волокон	Жидкость с твердой фазой	Триэтиленгликоль	Хранение на промплощадке	Обезвреживание и захоронение на полигоне промотходов
3.11.	Отход производства поливинилтриметилсилана	Жидкость	ПВТМС, хлорбензол	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.12.	Отход производства поливинилтриметилсилана	Жидкость	ПВТМС, циклогексан	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.13.	Отход производства лакированной пленки	Жидкость	Трихлоруксусная кислота, ацетон, толуол	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.14.	Смесь дифенилоксида с дифенилом - отход производства лакированной пленки	Твердое	Дифенилоксид, дифенил	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.15.	Отход производства химических реактивов	Жидкое с твердой фазой	Ацетофенон	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.16.	Отход производства химических реактивов	Жидкость	Диоксан, гетан	Хранение на промплощадке	Обезвреживание на полигоне промотходов
3.17.	Шлам регенерации солярового масла	Жидкое	Соляровое масло	Используется для сбмсливания шихты	Полное использование
3.18.	Отход регенерации эмульсий и смазочно-охлаждающих жидкостей	Шлам	Эфирно-экстрагируемые вещества	Сжигаются и захороняются	Термическое обезвреживание на полигоне промотходов
Четвертый класс опасности					
4.1.	Остаток коксозольный переработки сланцев	Твердое	Фенол	Складирование	Использование при получении клинкера

ПЕРЕЧЕНЬ АНАЭРОБНО РАЗРУШАЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ацетилсалициловая кислота	2-гексанон
Ацетальдегид	<i>o</i> -, <i>n</i> -Оксибензойная кислота
Ацетангидрид	Иаомасляная кислота
Ацетон	Изопропанол
Акриловая кислота	Изопропиловый спирт
Адипиновая кислота	Молочная кислота,
2-Амино-2-пропанол	Малеиновая кислота
Амид масляной кислоты	Метанол
Анилин	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -Метоксифенолгваяколы
<i>n</i> -Анисовая кислота	Изоамиловый спирт
<i>o</i> -Антралиловая кислота	Метилацетат
Бензойная кислота	Метилакрилат
Бензиловый спирт	Метилэтилкетон
Бутанол (первичный, втор-, трет-)	Метилформиат
2,3-Бутандиол	Нитробензол
Бутилбензилфталат	<i>o</i> -, <i>n</i> -Нитрофенол
Масляный альдегид	Октанол
Масляная кислота	Пентанол
Катехин	Фенол
<i>m</i> -Хлорбензойная кислота	Пентаэритрит
<i>o</i> -Хлорфенол	Флороглуцин
<i>o</i> -, <i>n</i> -Крезол	Фталевая кислота
Кретоновый альдегид	Полиэтиленгликоль
Кротоновая кислота	Пропанол
<i>ди-н</i> -Бутилфталат	Пропаналь
Диэтилфталат	Пропионовая кислота
Диметоксибензойная кислота	Пропиленгликоль
Диметилфталат	Протокатеховая кислота
Этилацетат	Пиррогалол
Этилакрилат	Резорцин
Формальдегид	Сорбиновая кислота
Муравьиная кислота	Альдегид сиреневой кислоты
Полиамид глутаровой кислоты	Сиреневая кислота
Глутаровая кислота	Валериановая кислота
Глицерин	Ванилиновая кислота
Капроновая кислота	Винилацетат
Гидрохинон	

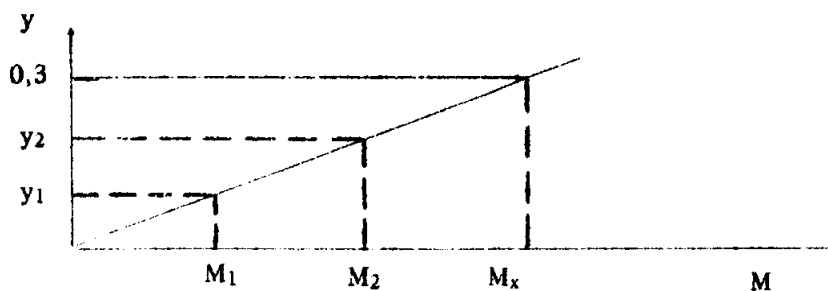
* Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and disposal / Ed. Freeman H.M. - N.Y., etc.: Mc. Grow-Hill Book Company, 1988. - P. 9.22.

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА
ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ НА ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЯ (ОРГАНИЗАЦИИ)¹

Предельное количество отходов при их открытом хранении может быть установлено эмпирически по мере накопления массы отходов. В точках замеров, которые согласованы с местными органами и учреждениями санитарно-эпидемиологической службы, определяются концентрации всех вредных веществ, подлежащих контролю, с последующим построением линии регрессии y/M , где y_i - сумма отношений концентраций вредных веществ C_i к соответствующим ПДК_i:

$$y_i = \sum \frac{C_i}{\text{ПДК}_i};$$

M - масса отходов, определяемая по графику продолжением линии регрессии до ее пересечения с прямой, параллельной оси абсцисс и проходящей через точку $y = 0,3$.



Найденная эмпирическая зависимость позволяет осуществить прогноз выделения вредных веществ в воздух и ограничить M величиной M_x , соответствующей пересечению линии регрессии с прямой, параллельной оси абсцисс.

Пример расчета: На территории предприятия на площади временного хранения находятся твердые отходы цеха гальванопокрытий в количестве 60 кг, содержащие: этилендиамин. Требуется определить предельное количество отходов, допустимое для временного хранения.

Расчет: ПДК этилендиамина в воздухе рабочей зоны = 2 мг/м³, 0,3 ПДК. равно 0,6 мг/м³. Результаты анализа воздуха на высоте до 2,0 м над массой отходов, мг/м³: 0,4; 0,6; 1,0; 0,2; 1; 0. Средневзвешенная величина $c_i = 0,64$.

$$y_i = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} = \frac{0,64}{0,60} = 1,06$$

Таким образом, хранимое количество отходов является предельным и подлежит немедленному вывозу.

¹ Предельное количество накопления токсичных промышленных отходов на территории предприятия. - М., 1985. - 8 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.....	5
1.1. СИСТЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ОТХОДОВ	5
1.2. СЕРТИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ	14
1.3. АНАЛИЗ ОТХОДОВ	21
Глава 2. СБОР, УЧЕТ, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ОТХОДОВ.....	28
2.1. СБОР И ХРАНЕНИЕ ОТХОДОВ	29
2.2. УЧЕТ ОТХОДОВ	30
2.3. ТРАНСПОРТИРОВКА ОТХОДОВ	31
Глава 3. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	37
3.1. САНИТАРНОЕ ЗАХОРОНЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ	37
3.1.1. <i>Гигиенические требования к выбору территории полигона.....</i>	<i>42</i>
3.1.2. <i>Планировка и устройство полигонов.....</i>	<i>43</i>
3.1.3. <i>Размещение и захоронение опасных отходов на полигонах. Требования и проблемы</i>	<i>44</i>
3.2. ПОДЗЕМНОЕ РАЗМЕЩЕНИЕ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	48
3.2.1. <i>Мониторинг подземных захоронений жидких химических отходов</i>	<i>52</i>
3.3. ЗАХОРОНЕНИЕ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ В МОРЕ	53
3.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОПАСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	54
3.4.1. <i>Огневой метод обезвреживания отходов.....</i>	<i>55</i>
3.4.2. <i>Жидкофазное окисление</i>	<i>55</i>
3.4.3. <i>Метод гетерофазного катализа.....</i>	<i>56</i>
3.4.4. <i>Метод газификации.....</i>	<i>56</i>
3.4.5. <i>Пиролиз отходов</i>	<i>56</i>
3.4.6. <i>Плазменный метод обезвреживания отходов.....</i>	<i>63</i>
3.5. БИОРАЗЛОЖЕНИЕ ОПАСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	79
ЛИТЕРАТУРА	81
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	87
Приложение 1.....	88
Приложение 2.....	91
Приложение 3.....	98
Приложение 4.....	99

Кобрин Виктор Самойлович
Кузубова Людмила Ивановна

ОПАСНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ (ТЕХНОЛОГИЯ УПРАВЛЕНИЯ)

Аналитический обзор

Художник В.Н. Лебедев

Оригинал-макет подготовлен с помощью системы Xerox Ventura Publisher
Верстка выполнена Т.А. Калюжной, Н.П. Куколевой

Подписано к печати 08.04.95. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Ротапринт. Усл. печ. л. 7,6.

Уч.-изд. л. 9,2. Тираж 500 экз. Заказ N 121.

Цена договорная

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15.

Типография СО РАН. Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.