


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
«Кафедра Инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 Т.А.Кулагина

подпись инициалы, фамилия
« 26 » 06 2017г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Повышение безопасности утилизации органосодержащих отходов на
полигоне «Серебристый»»

Тема

20.04.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления

20.04.01.01 «Безопасность жизнедеятельности в
техносфере»

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель

 подпись, дата

д-р. техн. наук, проф.

должность, ученая степень

Т.А.Кулагина

инициалы, фамилия

Выпускник

 подпись, дата

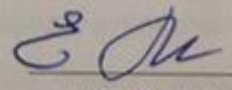
А.А.Лазаренко

инициалы, фамилия

Рецензент

ген. директор ЗАО «Зеленый город»

должность, ученая степень

 подпись, дата

подпись, дата

Е.Н. Чернявская

инициалы, фамилия

Красноярск 2017

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ
РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту Лазаренко Александру Аркадьевичу

Группа ФЭ15-07М

Направление (специальность) 20.04.01 «Техносферная безопасность»
программа 20.04.01.01 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере»

Тема выпускной квалификационной работы: «Повышение безопасности утилизации органосодержащих отходов на полигоне «Серебристый»»

Утверждена приказом по университету № 17005/с от 15 ноября 2015г.
Руководитель ВКР Кулагина Татьяна Анатольевна д-р техн. наук, проф. ПИ
СФУ кафедра «ИЭ и БЖД»

Исходные данные для ВКР: нормативно-правовая база; справочная литература; учебная литература.

Перечень разделов ВКР:

1 Общие сведения, литературный обзор

2 Обзор действующих методов утилизации органосодержащих отходов, анализ технологического процесса и практическое использование промышленной установки СКГО

3 Расчет и определение основных геометрических параметров реактора

Перечень графического или иллюстративного материала с указанием основных чертежей, плакатов, слайдов:

Лист 1 – Схема установки СКГО;

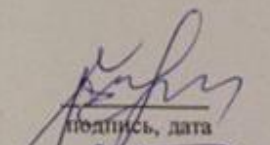
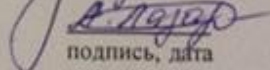
Лист 2 – Установка СКГО;

Лист 3 – Основной корпус реактора СКГО;

Лист 4 – Блок – схема технологического обезвреживания органических отходов и стоков.

Научный руководитель

Задание принял к исполнению


подпись, дата

подпись, дата

Т.А.Кулагина
инициалы, фамилия
А.А.Лазаренко
инициалы, фамилия

КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК

выполнения этапов ВКР

Сроки выполнения	Наименование и содержание этапа
10.10.2015 – 10.12.2015	Литературный обзор, обзор источников поступления органосодержащих отходов в объекты окружающей среды.
12.01.2016 – 12.05.2016	Обзор методов и установок утилизации органосодержащих отходов, изучение преимуществ и недостатков методов.
23.05.2016 – 03.07.2016	Прохождение проектно – конструкторской практики на ЗАО «Зеленый город». Оформление отчета и заключений.
12.01.2017 – 17.03.2017	Анализ технологического процесса и практическое использование промышленной установки СКГО, предоставление результатов.
19.04.2017 – 12.05.2017	Расчет для определения основных геометрических параметров реактора, расчет на прочность стенок реактора.
13.05.2017 – 20.06.2017	Оформление результатов, графической части ВКР, чертежей.

Научный руководитель

Задание принял к исполнению


 подпись, дата

 подпись, дата

Т.А.Кулагина
 инициалы, фамилия
А.А.Лазаренко
 инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
«Кафедра Инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
Т.А.Кулагина

подпись инициалы, фамилия
«_____» _____ 2017г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Повышение безопасности утилизации органосодержащих отходов на
полигоне «Серебристый»»

Тема

20.04.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления

20.04.01.01 «Безопасность жизнедеятельности в
техносфере»

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель	_____	<u>д-р. техн. наук, проф.</u>	<u>Т.А.Кулагина</u>
	подпись, дата	должность, ученая степень	инициалы, фамилия
Выпускник	_____		<u>А.А.Лазаренко</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия
Рецензент			
<u>ген. директор ЗАО «Зеленый город»</u>	_____		<u>Е.Н. Чернявская</u>
должность, ученая степень	подпись, дата		инициалы, фамилия

Красноярск 2017

РЕФЕРАТ

Диссертация состоит из списка литературы 45 наименований и содержит 77 страниц текста, включая 18 рисунков и 18 таблиц.

Ключевые слова: ОРГАНОСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ, ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ, УТИЛИЗАЦИЯ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДОВ, СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ (СКГО -10 ЭЭТ).

Цель - повышение безопасности утилизаций органосодержащих отходов в процессе технологического обезвреживания.

Для этого решали следующие задачи:

1. Обзор источников поступления органических загрязнителей в объекты окружающей среды;
2. Обзор основных методов утилизации органосодержащих отходов;
3. Анализ технологического процесса промышленной установки СКГО 10-ЭЭТ, (сверхкритического гидротермального окисления);
4. Практическое использование промышленной установки на полигоне «Серебристый»;
5. Рекомендации при выполнении технологического процесса утилизации органосодержащих отходов установки СКГО 10-ЭЭТ.

Актуальность.

Проблема поступления токсичных органических веществ в окружающую среду становится все более значимой в условиях производства и использования огромного числа химических веществ. Производство и использование некоторых токсичных органических веществ ограничены или запрещены. Класс органических загрязнителей объединяют такие свойства, как устойчивость к биологическому и химическому разложению в природных условиях (время

полураспада варьируется в пределах 2,5-45 лет), способность к скоплению в объектах окружающей среды и к трансграничному переносу.

На сегодняшний день, безопасная утилизация органосодержащих отходов актуально по всему миру. Для реализации многих проблем по обезвреживанию органосодержащих отходов разработана технология сверхкритического гидротермального окисления. Технология реализуется в разработанной установке СКГО-10 ЭЭТ. Модернизация установки улучшит качество производительности и повысит безопасность утилизации органосодержащих отходов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	10
1 ЗАО «Зеленый город».....	12
1.2 Услуги, предоставляемые организацией.....	13
1.2 Перечень принимаемых отходов на полигон «Серебристый».....	15
2 Источники поступления органических загрязнителей в объекты окружающей среды.....	16
3 Современное состояние отходами в Сибирском федеральном округе	19
4 Загрязнение объектов окружающей среды органическими отходами	24
5 Технологии и методы обезвреживания органосодержащих отходов.....	29
5.1 Термическая переработка органосодержащих отходов.....	31
5.2 Рециркуляция или повторное использование отходов	33
5.3 Захоронение опасных отходов.....	34
5.4 Пиролиз отходов	38
5.5 Плазменный метод обезвреживания органосодержащих отходов	42
5.6 Сверхкритическое гидротермальное окисление.....	48
6 Описание технологического процесса и схемы СКГО 10-ЭЭТ	51
7 Результаты проведения лабораторных исследований, измерений и испытаний	63
8 Расчет для определения основных геометрических параметров реактора СКГО	67
8.1 Расчёт на прочность стенок реактора СКГО.....	68
8.2 Расчет допустимого внутреннего избыточного давления	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	76

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ
РАБОТУ
в форме магистерской диссертации**

Студенту Лазаренко Александру Аркадьевичу

Группа ФЭ15-07М

Направление (специальность) 20.04.01 «Техносферная безопасность»
программа 20.04.01.01 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере»

Тема выпускной квалификационной работы: «Повышение безопасности утилизации органосодержащих отходов на полигоне «Серебристый»»

Утверждена приказом по университету № _____ от _____
Руководитель ВКР Кулагина Татьяна Анатольевна д-р техн. наук, проф. ПИ СФУ кафедра «ИЭ и БЖД»

Исходные данные для ВКР: нормативно-правовая база; справочная литература; учебная литература.

Перечень разделов ВКР:

1 Общие сведения, литературный обзор

2 Обзор действующих методов утилизации органосодержащих отходов, анализ технологического процесса и практическое использование промышленной установки СКГО

3 Расчет и определение основных геометрических параметров реактора

Перечень графического или иллюстративного материала с указанием основных чертежей, плакатов, слайдов:

Лист 1 – Схема установки СКГО;

Лист 2 – Установка СКГО;

Лист 3 – Основной корпус реактора СКГО;

Лист 4 – Блок – схема технологического обезвреживания органических отходов и стоков.

Научный руководитель

Задание принял к исполнению

подпись, дата

подпись, дата

Т.А.Кулагина
инициалы, фамилия

А.А.Лазаренко
инициалы, фамилия

КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК

выполнения этапов ВКР

Сроки выполнения	Наименование и содержание этапа
10.10.2015 – 10.12.2015	Литературный обзор, обзор источников поступления органосодержащих отходов в объекты окружающей среды.
12.01.2016 – 12.05.2016	Обзор методов и установок утилизации органосодержащих отходов, изучение преимуществ и недостатков методов.
23.05.2016 – 03.07.2016	Прохождение проектно – конструкторской практики на ЗАО «Зеленый город». Оформление отчета и заключений.
12.01.2017 – 17.03.2017	Анализ технологического процесса и практическое использование промышленной установки СКГО, предоставление результатов.
19.04.2017 – 12.05.2017	Расчет для определения основных геометрических параметров реактора, расчет на прочность стенок реактора.
13.05.2017 – 20.06.2017	Оформление результатов, графической части ВКР, чертежей.

Научный руководитель

подпись, дата

Т.А.Кулагина
инициалы, фамилия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Проблема поступления токсичных органических веществ в окружающую среду становится все более значимой в условиях производства и использования огромного числа химических веществ. Производство и использование некоторых токсичных органических веществ ограничены или запрещены. Класс органических загрязнителей объединяют такие свойства, как устойчивость к биологическому и химическому разложению в природных условиях (время полураспада варьируется в пределах 2,5-45 лет), способность к скоплению в объектах окружающей среды и к трансграничному переносу.

На сегодняшний день, безопасная утилизации органосодержащих отходов актуально по всему миру. Для реализации многих проблем по обезвреживанию органосодержащих отходов разработана технология сверхкритического гидротермального окисления. Технология реализуется в разработанной установке СКГО - 10 ЭЭТ. Модернизация установки улучшит качество производительности и повысит безопасность утилизации органосодержащих отходов.

Цели и задачи

Цель - повышение безопасности утилизаций органосодержащих отходов в процессе технологического обезвреживания.

Для этого решали следующие задачи:

- 1 Обзор источников поступления органических загрязнителей в объекты окружающей среды;
- 2 Обзор основных методов утилизации органосодержащих отходов;

3 Анализ технологического процесса промышленной установки СКГО 10-ЭЭТ, (сверхкритического гидротермального окисления);

4 Практическое использование промышленной установки на полигоне «Серебристый»;

5 Рекомендации при выполнении технологического процесса утилизации органосодержащих отходов установки СКГО 10-ЭЭТ.

Научная новизна

Получены данные источников загрязнения окружающей среды органосодержащих отходов. Определено количество отходов на сибирский федеральный округ и поступление опасных отходов (пентахлорированных бифенилов) на полигон «Серебристый». Впервые использовалась гидротермальная технология утилизации органосодержащих отходов и других вредных веществ на мобильной установке СКГО-10-ЭЭТ (ТУ 4859-002-98513530-2012).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех разделов, выводов и заключений, списка литературы 45 наименований и содержит 77 страниц текста, включая 18 рисунков и 18 таблиц.

1 ЗАО «Зеленый город»

В целях повышения экологической безопасности и ликвидации потенциального источника возникновения чрезвычайных экологических ситуаций в 2006 году ЗАО «Зелёный город» был введен в эксплуатацию уникальный объект регионального значения по безопасному размещению отходов 1-3 класса опасности, полигон «Серебристый», который находится на расстоянии 3,1 км юго-западнее с. Кузнецово, Березовского района Красноярского края.

Полигон «Серебристый» является третьим в России и единственным в Красноярском крае предприятием, которое может обеспечить экологическую безопасность размещения всего спектра высокотоксичных отходов.



Рисунок 1.1 - Полигон «серебристый»

В числе отходов, которые могут быть приняты на полигон, основное место занимают химические отходы, в том числе просроченные и

запрещенные к применению пестициды и агрохимикаты, и отходы, содержащие ПХБ (полихлорированные бифенилы)

Размещение отходов на полигоне производится по технологии, соответствующей требованиям «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов».

Среди основных экологических проблем современности важнейшее место занимает проблема отходов, которые в настоящее время образуются в огромных количествах и при их размещении в окружающей среде являются источником ее загрязнения, ухудшают санитарно-эпидемиологические и эстетические качества природы. Одним из возможных путей решения данной проблемы является утилизация отходов.

1.2 Услуги, предоставляемые организацией

Полигон «Серебристый» принимает отходы 1-3 класса опасности, имеющие опасные свойства токсичность.



Рисунок 1.2 - Территория полигона ЗАО «Зеленый город»

Отходы поступают на захоронение в герметичных специальных металлических контейнерах . Не допускается складирование отходов разных химических групп, несовместимых между собой, в одном контейнере, т.е. которые при совместном захоронении могут образовывать более вредные и взрывопожароопасные вещества, а также, если при этом происходит газообразование.

Токсичные отходы загружаются в контейнер в индивидуальной упаковке (бумажных мешках, полиэтиленовых и др.). Загрузка контейнера отходами может осуществляться на территории полигона или заказчика в присутствии представителя полигона.

Заполнение контейнера осуществляется на высоту, обеспечивающую зазор между крышкой контейнера и отходом не менее 5см. Вес заполненного контейнера не должен превышать 2 тонн.

При приемке заполненного контейнера работником полигона проводится визуальный осмотр контейнера, проверка на радиационный контроль. Вес принятых отходов определяется с учетом плотности отхода, объема контейнера, веса контейнера.

После проверки на полигоне целостности индивидуальной упаковки производится герметичное закрытие контейнера путем поочередного и симметричного стягивания болтов до обжатия резиновой прокладки, либо на территории поставщика отхода в присутствии работника полигона с последующей транспортировкой на ПЗО.

Временное складирование контейнеров с токсичными отходами осуществляется на специальной площадке в металлических складах, исключая доступ посторонних лиц, «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления».

Автокраном типа «КС-4572» снимается крыша со склада временного хранения. Разгрузка и установка контейнеров для временного складирования

или захоронения осуществляется в вертикальном положении с помощью автокрана, исключая повреждения антикоррозионных защитных покрытий.

Для каждого вида отходов предусматривается отдельный склад. Емкость склада составляет 16 контейнеров, при установке контейнеров в 2 яруса.

Наивысший уровень складирования контейнеров с отходами в емкостях для захоронения, должен быть ниже верхней кромки этих емкостей не менее чем на 2 м.

После полной загрузки отсека закрывается ж/б плитами восстанавливается гидроизоляция и защитное асфальтовое покрытие отсека, согласно «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления».

1.2 Перечень принимаемых отходов на полигон «Серебристый»

- отходы химического происхождения;
- отходы средств защиты растений, средств дезинфекции;
- отходы полихлорированных дифенилов и терфенилов, полибромированных дифенилов, а также отходы веществ и изделий, их содержащих (исключая отходы синтетических и минеральных масел);
- аккумуляторы свинцовые отработанные не поврежденные, с не слитым электролитом;
- аккумуляторы свинцовые отработанные не разобранные, со слитым электролитом;
- ртутные лампы, люминисцентные ртутьсодержащие трубки отработанные или брак;
- сорбенты, не вошедшие в другие пункты;
- отходы переработки нефти, угля, газа, горючих сланцев и торфа[1]

2 Источники поступления органических загрязнителей в объекты окружающей среды

На территории Российской Федерации в течение длительного срока эксплуатировались предприятия - потенциальные источники поступления органических загрязнителей в окружающую среду.

Список органических загрязнителей включает полиароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические соединения (ХОС) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), диоксины, эфиры фталевых кислот (ЭФК) и др. Группу этих веществ объединяют такие общие свойства как гидрофобность, летучесть, высокая токсичность при низких концентрациях, способность к аккумуляции в объектах окружающей среды и по мере продвижения по звеньям трофической цепи.

Источники поступления органических загрязнений в объекты окружающей среды разнообразны.

Вещества, относящиеся к группе ПХБ, широко использовались промышленными предприятиями при производстве (г. Серпухов, г. Усть-Каменогорск и г. Гюмри), трансформаторов, на лакокрасочных заводах в качестве добавок (г. Ярославль, г. Челябинск, г. Загорск, г. Котовск), а так же для изготовления смазок (г. Горький, г. Ленинград, г. Оренбург, г. Уфа, г. Пермь). Основными источниками поступления ПХБ в объекты окружающей среды являются выбросы буровых установок, сжигание бытовых и промышленных отходов, а также трансформаторы, конденсаторы и другое промышленное оборудование, в котором используется ПХБ, утечки технических жидкостей, а также захоронение ПХБ-содержащего оборудования на свалках и вывоз на поля аэрации [2].

Трудность определения источников поступления ПАУ в объекты окружающей среды заключается в их многообразии: включая выбросы от двигателей внутреннего сгорания, переработку нефти, кокса, производство асфальтов, железнодорожный транспорт и другие отрасли промышленности [3].

ЭФК широко используются в качестве пластификаторов в пищевой промышленности, производстве игрушек, медицинских принадлежностях и во многих других продуктах [4].

Не смотря на многолетний запрет и/или ограничения на производство и использование многих из этих веществ, они до сих пор могут быть обнаружены в объектах окружающей среды в значительных концентрациях.

23 мая 2001 года была принята Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ). Она определила первые 12 химических веществ (так называемая “грязная дюжина”), которые вызывают особую озабоченность с точки зрения влияния на окружающую среду и здоровье человека. Основными целями Конвенции являются сокращение использования, прекращение производства и последующая полная ликвидация промышленно производственных СОЗ, а также уменьшение непреднамеренно образующихся выбросов СОЗ[5].

Стойкие органические загрязнители являются группой химических веществ, трудно поддающихся химическому и биологическому разложению, обладающих высокой токсичностью и устойчивостью в окружающей среде и вызывающих значительные негативные последствия для здоровья человека и природной среды. В 2009 г. к этим 12 веществам было добавлено еще 9 химических веществ, а в апреле 2011 г. в группу СОЗ было включено еще одно химическое вещество – эндосульфат. Таким образом, под юрисдикцию Стокгольмской конвенции уже подпадает 22 вещества, обладающих свойствами, характерными для стойких органических загрязнителей, а именно, токсичностью, способностью длительное время сохраняться в окружающей среде, накапливаться в тканях живых организмов и переноситься на большие расстояния.

Российская Федерация подписала эту Конвенцию в мае 2002 года, а 27 июня 2011 г. президент России Д.А. Медведев подписал Федеральный закон “О ратификации Стокгольмской конвенции стойких органических загрязнителей”.

К стойким органическим загрязнителям относятся:

- пестициды: альдрин, хлордан, дильдрин, эндрин, мирекс, гептахлор, гексахлорбензол, токсафен, ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан), хлордекон, пентахлорбензол, линдан (гамма-гексахлорциклогексан), альфа и бета-гексахлорциклогексаны, эндосульфат;
- полихлорированные бифенилы (ПХБ);
- полихлордибензодиоксины (ПХДД) и полихлордибензофураны (ПХДФ);
- бромированные антипирены: гексабромдифенил, пентабромдифениловый эфир, октабромдифениловый эфир;
- перфтороктановый сульфат (ПФОС).

В связи с тем, что ПХБ до сих пор используются в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах, они являются наиболее проблемными в связи с необходимостью не только их утилизации или уничтожения, но и вывода из эксплуатации оборудования, содержащего ПХБ.



Рисунок 2 – Распределение ПХБ по отраслям промышленности [6]

3 Современное состояние отходами в Сибирском федеральном округе

Современные предприятия, осуществляющие вторичную переработку и термическую утилизацию отходов, присутствуют в США, Китае и некоторых странах Европы. В России пока работают единичные предприятия, организованные по зарубежным технологиям и использующие преимущественно импортное оборудование.

Депонирование является складированием отходов в определенных местах и по определенным правилам, а также их захоронение. К сожалению, в России именно оно выступает широко практикуемым способом утилизации отходов. Различают два способа депонирования отходов, первым из которых является упорядоченное складирование отходов в специальных, находящихся под надзором местах, далеко от населенных пунктов, с соблюдением гигиенических и других природоохранных условий. В связи с недостаточным количеством обустроенных полигонов для складирования и захоронения отходов широко распространена также практика их размещения в местах неорганизованного, неупорядоченного и бесплатного складирования (несанкционированные свалки), что представляет особую опасность для окружающей среды. Объемы размещения токсичных отходов на несанкционированных свалках постоянно растут.

Наиболее остро проблема накопления отходов проявляется в сибирских регионах. На долю Сибирского федерального округа (СФО) приходится почти 70% всех отходов, образованных в процессе производства и потребления в России, и 64% не утилизированных отходов. Объемы образования и размещения отходов на душу населения в сибирских регионах значительно превышают общероссийские, а также аналогичные показатели в федеральных округах РФ (таблица 3.1)[7].

Таблица 3.1 - Образование и размещение производства и потребления на душу населения в 2015г.(тонн на человека)

Федеральный округ	Образовано	Не утилизировано
РФ	35,3	19,2
Центральный	6,6	4,6
Северо-Западный	31,0	26,0
Южный	1,7	0,6
Северо-Кавказский	0,2	0,1
Приволжский	5,3	3,8
Уральский	20,9	11,2
Сибирский	186,8	92,9
Дальневосточный	70,1	35,0
Крымский	0,6	0,5

На рисунке 3.1 показана динамика образования, использования и размещения отходов производства и потребления в СФО с 2005 по 2015 гг. Кроме того, эти данные демонстрируют количество мусора, образующего ежегодно всё новые несанкционированные свалки или пополняющего уже существующие.

Характерно, что процесс образования отходов в СФО практически не замедлился даже в кризисные годы (в отличие от общероссийской ситуации, где произошло снижение количества образованных отходов в 2009 г. на 10%, что связано, главным образом, с кумулятивным сокращением промышленного производства). Снижение же объемов рециклинга в регионе, напротив, опережает производственную динамику кризиса и рецессии (в 2009 г. использование и обезвреживание отходов сократилось на 30% по сравнению с 2007 г., в 2013 г. – на 17% по сравнению с предыдущим годом). Все эти явления приводят к значительному росту накопления отходов на территории СФО (в

2015 г. ежегодный объем не утилизированных отходов превысил почти в 2 раза уровень 2005 г).



Рисунок 3.1 - Образование, использование и обезвреживание отходов производства и потребления в СФО, тон.

Таблица 3.2 - Количество ПХБ и ПХБ – содержащего оборудования в регионах РФ

Субъекты РФ	Количество, штук			Количество ПХБ, тонн	
	трансформато ров	конденсатор ов	всег о	В трансформато рах	В конденсатор ах
СЕВЕРО-ЗАПОДНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ					
Мурманска я область	13	-	36	36	-
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ					
Ямало – ненецкий округ	165	41	235	235	1
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ					
Красноярск ий край	466	2919	990	934	56
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ					
Республика Саха (Якутия)	-	462	8	-	8

В таблице 3.2 приведены данные по количеству ПХБ в регионах Российской Федерации, в Сибирском федеральном округе 934 тонны полихлорированных бифенилов.

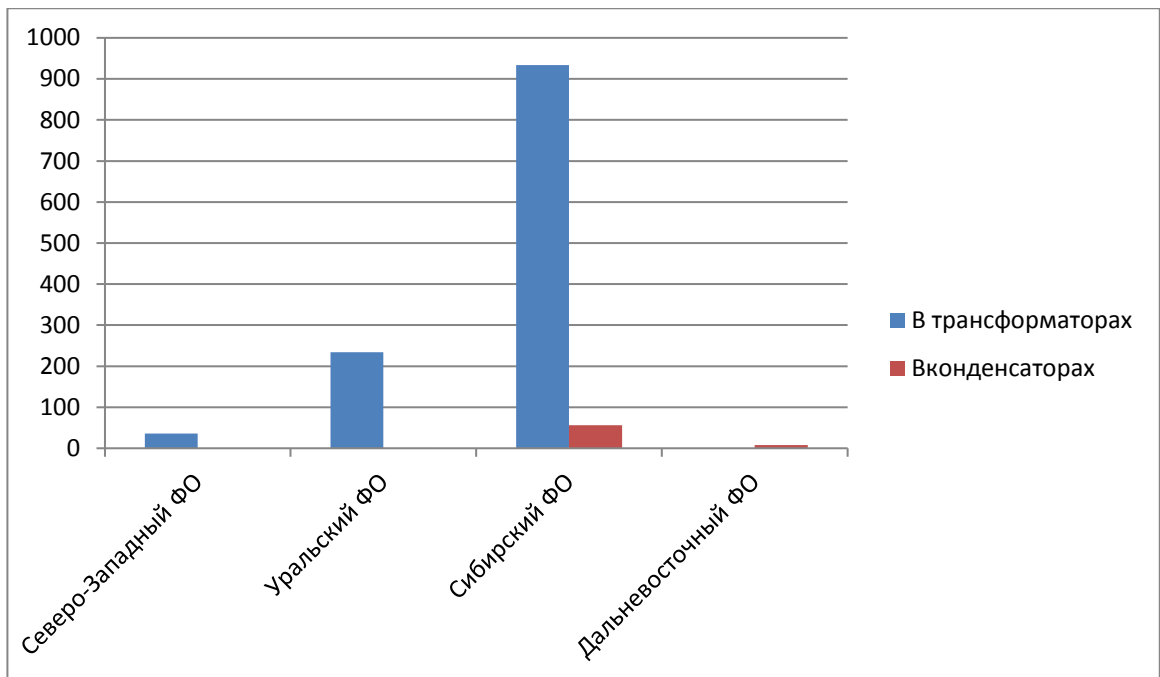


Рисунок 3.3 - Количество ПХБ в трансформаторах и конденсаторах

г. Красноярск – около 396 т ПХБ в 197 трансформаторах и 821 конденсаторах; крупный владелец - Красноярский ЦБК, где находится около 290 т ПХБ в 151 трансформаторах и 242 конденсаторах;

г. Норильск – около 461 т ПХБ в 223 трансформаторах и 397 конденсаторах, единственный владелец – Норильский горнометаллургический комбинат.

4 Загрязнение объектов окружающей среды органическими отходами

Обширная мониторинговая сеть органических загрязнителей в объектах окружающей среды ряда регионов позволяет установить источники поступления и идентифицировать некоторые тенденции распределения этих веществ в объектах окружающей среды.

Среди вносимых в океан с суши растворимых веществ, большое значение для обитателей водной среды имеют не только минеральные, биогенные элементы, но и органические остатки. Вынос в океан органического вещества оценивается в 300 - 380 млн. т/год. Сточные воды, содержащие суспензии органического происхождения или растворенное органическое вещество, пагубно влияют на состояние водоемов. Осаждаясь, суспензии заливают дно и задерживают развитие или полностью прекращают жизнедеятельность данных микроорганизмов, участвующих в процессе самоочищения вод. При гниении данных осадков могут образовываться вредные соединения и отравляющие вещества, такие как сероводород, которые приводят к полному загрязнению воды в реке. Наличие суспензий затрудняют также проникновение света на глубину, и замедляет процессы фотосинтеза.

Одним из основных санитарных требований, предъявляемых к качеству воды, является содержание в ней необходимого количества кислорода. Вредное действие оказывают все загрязнения, которые, так или иначе, содействуют снижению содержания кислорода в воде. Поверхностно активные вещества - жиры, масла, смазочные материалы - образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газообмену между водой и атмосферой, что снижает степень насыщенности воды кислородом.

Значительный объем органических веществ, большинство из которых не свойственно природным водам, сбрасывается в реки вместе с промышленными и бытовыми стоками. Нарастающее загрязнение водоемов и водостоков наблюдается во всех промышленных странах. Информация о содержании

некоторых органических веществ в промышленных сточных водах предоставлена ниже:

Загрязняющие вещества количество в мировом стоке, млн. т/год

1. Нефтепродукты 26,563
2. Фенолы 0,460
3. Отходы производств синтетических волокон 5,500
4. Растительные органические остатки 0,170
5. Всего 33, 273

В связи с быстрыми темпами урбанизации и несколько замедленным строительством очистных сооружений или их неудовлетворительной эксплуатацией водные бассейны и почва загрязняются бытовыми отходами. Особенно ощутимо загрязнение в водоемах с замедленным течением или непроточных (водохранилища, озера).

Разлагаясь в водной среде, органические отходы могут стать средой для патогенных организмов. Вода, загрязненная органическими отходами, становится практически непригодной для питья и других надобностей. Бытовые отходы опасны не только тем, что являются источником некоторых болезней человека (брюшной тиф, дизентерия, холера), но и тем, что требуют для своего разложения много кислорода. Если бытовые сточные воды поступают в водоем в очень больших количествах, то содержание растворимого кислорода может опуститься ниже уровня, необходимого для жизни морских и пресноводных организмов[8].

В 2012 году было проведено комплексное исследование загрязнения почв 40 субъектов Российской Федерации токсичными органическими веществами, а именно пестицидами и полихлорированными бифенилами. Было выявлено, что уровни загрязнения почв пестицидами многих регионов России превышает ПДК[9].

Пестициды составляют группу искусственно созданных веществ, используемых для борьбы с вредителями и болезнями растений. Пестициды делятся на следующие группы: инсектициды - для борьбы с вредными

насекомыми, фунгициды и бактерициды - для борьбы с бактериальными болезнями растений, гербициды - против сорных растений.

Установлено, что пестициды уничтожая вредителей, наносят вред многим полезным организмам и подрывают здоровье биоценозов. В сельском хозяйстве давно уже стоит проблема перехода от химических (загрязняющих среду) к биологическим (экологически чистым) методам борьбы с вредителями. В настоящее время более 5 млн. т. пестицидов поступает на мировой рынок. Около 1,5 млн. т. этих веществ уже вошло в состав наземных и морских экосистем золовым и водным путем.

Промышленное производство пестицидов сопровождается появлением большого количества побочных продуктов, загрязняющих сточные воды. В водной среде чаще других встречаются представители инсектицидов, фунгицидов и гербицидов. Синтезированные инсектициды делятся на три основных группы: хлороорганические, фосфоорганические и карбонаты.

Хлороорганические инсектициды получают путем хлорирования ароматических и жидких гетероциклических углеводородов. К ним относятся ДДТ и его производные, в молекулах которых устойчивость алифатических и ароматических групп в совместном присутствии возрастает, всевозможные хлорированные производные хлородиена (элдрин). Эти вещества имеют период полураспада до нескольких десятков лет и очень устойчивы к биодegradации. В водной среде часто встречаются полихлорбифенилы - производные ДДТ без алифатической части, насчитывающие 210 гомологов и изомеров. За последние 40 лет использовано более 1,2 млн. т. полихлорбифенилов в производстве пластмасс, красителей, трансформаторов, конденсаторов.

Полихлорбифенилы (ПХБ) попадают в окружающую среду в результате сбросов промышленных сточных вод и сжигания твердых отходов на свалках. Последний источник поставляет ПХБ в атмосферу, откуда они с атмосферными осадками выпадают во всех районах Земного шара.

Обнаружение ПХБ в воде (46-143 пг/л) и донных отложений озер (10-634 пг/г) земли Виктория, Антарктика. Отмечается повышение уровня загрязнения

снежного покрова исследуемого региона за последние десятилетие (110-158 пг/г). Установили превалирование низкохлорированных ПХБ (78% от суммы обнаруженных ПХБ) в объектах окружающей среды этого региона.

В работе [10] исследовался прибалтийский район, антропогенное воздействие в котором лимитируется связи с близостью озера Байкал. Авторами делается вывод о незначительном влиянии межрегионального переноса на уровни загрязнения Байкальского региона.

Способность к трансграничному переносу летучих органических загрязнителей сделало необходимым межнациональный обмен мониторинговой информации с целью установления механизмов переноса этих веществ. Поэтому активно ведутся исследования по определению концентраций органических соединений загрязнителей в разных регионах мира (Таблица 3).

Таблица 4 – Исследование органических загрязнителей в объекта окружающей среды

№	Исследуемые вещества	Исследуемые объекты	Место исследования	Результаты исследования
1	ПХБ	почва, донные отложения	г. Минск, Белорусия	до 7,88 мг/кг превалируют тетра-и-пентан ХБ. Максимальная концентрация: лидское водохранилище. Источник загрязнения: промплощадка ОАО «Лакокраска»[11]
2	ПХБ, ДДТ	лед, снег, ручей	Альпы, Италия	концентраций ПХБ достигали максимума в июне (12,6-31,7 нг/л), ДДТ в июле (0,52нг/л) с последующим уменьшением до минимума к октябрю (0,07 нг/л)[12]

Продолжение таблицы 4

3	ПАУ, ПХБ	Атмосферный воздух, почва, вода	Париж, Франция	концентраций ПАУ в 4 раза больше в зимний период по сравнению с летним. Наибольшая концентрация ПХБ была обнаружена в атмосферном воздухе[13]
4	Диоксины, фураны, ПХБ	Атмосферный воздух	Рейн – Рур, Германия	повышенные концентрации ПХБ в регионе Дормунда по сравнению с другими регионами, источником которых является завод по переработке промышленных трансформаторов, закрытый в 2010г. Наблюдалось небольшое снижение концентраций ПХБ (примерно на 3% в год) за последние 2 десятка лет[14]
5	ПХБ	донные отложения	Чикаго, США	высокая концентрация ПХБ исследуемого региона (сумма 209 конгенов) как в донных отложениях (1700-90000 нг/г сухой массы), так и в паровой воде (41-1500 нг/л)[15]

Продолжение таблицы 4

6	ПХБ и диоксины	донные отложения	Водохранилища питьевой воды озера Бре, Швейцария	максимум в 1964 г. для ПХБ 27,7 мкг/кг. Источник поступления неочищенные бытовые стоки[16]
7	ПХБ и диоксины	донные отложения, почва	Огайо, США	обнаружено высокое загрязнение почв ПХБ: до 190 мг/кг. Источники промышленные полигоны ПХБ – содержащих отходов [17]

Анализ таблицы 4 показывает, что проблема загрязнений объектов среды и экосистем органическими загрязнителями актуальна по всему миру.

5 Технологии и методы обезвреживания органосодержащих отходов

Исторически технологии очистки отходов, содержащих органические загрязнители, заключались в их хранении, захоронение на полигонах и сжигании[18]. Складировании промышленных отходов, содержащих токсические органические соединения, не решает проблему утилизации, а приводит только к локализации источников возможного загрязнения. Высокотемпературное сжигание загрязненных отходов и почв (870-1200°C) позволяет достигнуть высокой эффективности очистки (> 99%) и использовать токсичные отходы для получения новой продукции – цементных клинкеров [19]. Однако было доказано, что термическая переработка ПХБ приводит к образованию более токсичных соединений (полихлорированный дебинзо-п-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ)). Предотвращение образования этих веществ требует высокой степени контроля процесса сжигания и

соблюдения правил. Температура процесса должна быть больше 2000⁰С, время обработки 2-3 секунды и высокая скорость перемешивания[20]. Очевидно, что процессы сжигания отходов требуют высоких энергетических затрат и сложного оборудования, что делает их применение невозможным для обезвреживания всего объема накопленных отходов. В случае обезвреживания почв – высокотемпературная обработка так же приводит к изменению ряда важных физических свойств, таких как дисперсность и пористость, что ограничивает ее дальнейшее использование.

Несовершенства существующих технологий деструкции ПХБ - содержащих отходов привели к необходимости создания новых методов обезвреживания. Все методы обезвреживания ПХБ - содержащих материалов можно разделить на методы физической очистки (экстракция растворителями[21] и сорбционные методы очистки[22]), биологические методы очистки (использование микроорганизмов – деструкторов, вносимых в почву извне, активация микрофлоры добавками удобрений и кислорода, фиторемедиационные технологии извлечения ПХБ из почв[23] и химические методы деструкции.

Сегодня химические методы деструкции ПХБ выделяются как наиболее перспективные методы очистки, поскольку они позволяют достигнуть полной минерализации токсичных веществ или получить ценные промышленные продукты, являются энергоэффективными и позволяют достигнуть высокой степени конверсии токсичных веществ.

Наиболее изученные методы химической деструкции ПХБ – содержащих материалов можно разделить на:

1. Восстановительные дехлорирование (химическое восстановление водородом при температуре 850⁰С и выше[24].

2. Окислительные процессы обезвреживания (сверхкритическое гидротермального окисления[25], окисление гидроксил-радикалом (использование комбинаций окисляющих агентов: кислород (O₂), перекись

водорода (H_2O_2), диоксид титана (TiO_2), ультрафиолетовое излучение, ультразвук).

Большинство специалистов определяют органосодержащие отходы как кислотные и щелочные жидкости; препараты фармацевтической отрасли; изделия, в составе которых содержится кадмий, бериллий, ртуть, свинец, сурьма; электролиты, остатки от катализаторов с содержанием хлорида или цианида меди, травильные жидкости, в составе которых присутствует медь; пестициды, гербициды и так далее.

Отходы – неотъемлемая часть любого производства и быта. С ростом промышленности и населения их количество также растет и становится реальной проблемой человечества. Отходы могут быть как опасными (токсичные, пожароопасные, переносящие инфекции и др.) для экологии и человека, так и неопасными.

С утилизацией и переработкой последних проблем, как правило, не возникает, а вот обезвреживание опасных отходов требует повышенного внимания.

Существует несколько методов утилизации и обезвреживания органических отходов, каждый из них имеет свои преимущества и недостатки и применяется в зависимости от химического состава отходов, физических свойств и степени вредного действия на окружающие экосистемы. Для работы с опасными отходами лицензия должна быть обязательна.

5.1 Термическая переработка органосодержащих отходов

Сжигание – один из видов (и наиболее распространенный) термической переработки отходов. В процессе горения органические вещества окисляются, выделяется углекислый газ, другие газы, вода, большое количество тепловой энергии. По завершении процесса остается зола и несгораемые частички отходов. Сжигание отходом осуществляют в специальных печах, различных по конструкции и назначению.

Этот метод считается наиболее эффективным и универсальным по сравнению с другими и имеет ряд преимуществ. Основные из них:

- универсальность метода. Сжигание может применяться к большинству видов промышленных и бытовых отходов (в том числе к смеси органических и неорганических отходов, к нефтесодержащим отходам);

- нейтрализация за счет больших температур патогенной микрофлоры, которую могут содержать некоторые виды опасных отходов (трупы животных, медицинские инструменты и материалы, отходы пищеблоков, другие биоорганические отходы);

- значительное сокращение начальных объемов (на 90–97 %);

- выделение большого количества тепловой энергии, которую можно использовать для электро и теплоснабжения;

Основной недостаток данного метода – существенное загрязнение атмосферы продуктами сгорания (летучая зола, диоксиды и др.).

В связи с этим при необходимости используется многоступенчатая система очистки дымовых газов в соответствии с санитарными нормами[26].

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%, Германия - 30 – 40%, Франции – 35%, Голландии – 32%, Италии - до 10% [27].

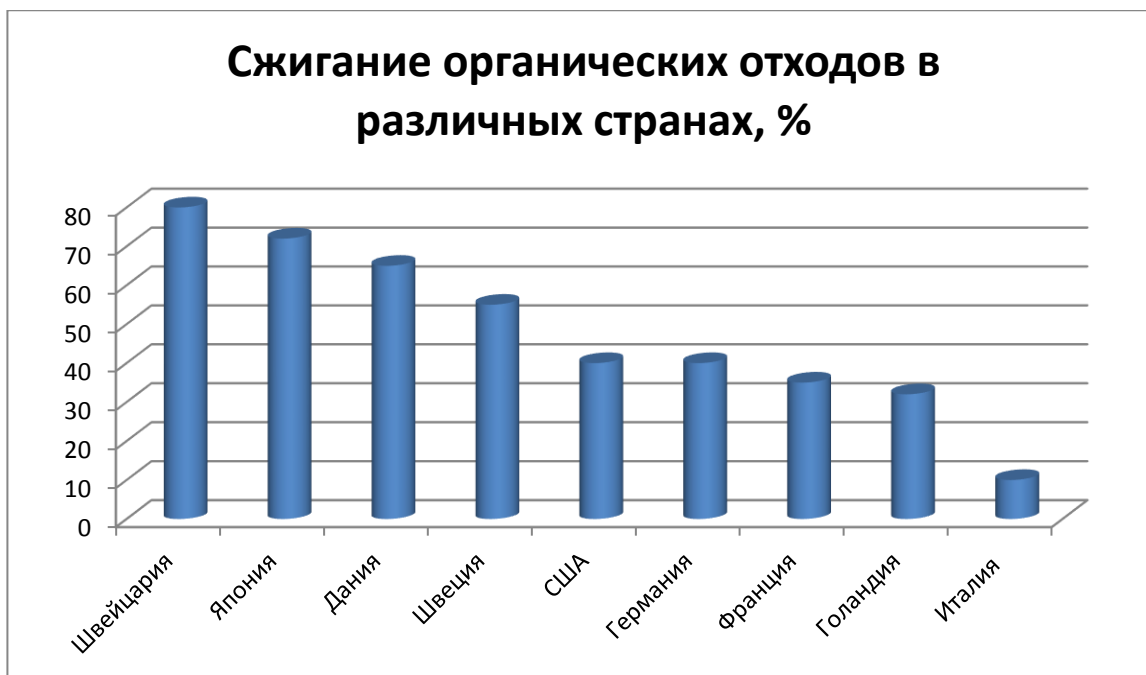


Рисунок 5.1 - Сжигание органических отходов в различных странах

5.2 Рециркуляция или повторное использование отходов

Рециркуляция или повторное использование отходов является ключевым звеном решения проблемы накопления бытовых и производственных отходов. Вторичное использование материалов снижает уровень вредного влияния на окружающую среду, расширяет сырьевую базу и позволяет рационально использовать природные богатства.

Повторно использовать можно не только неопасные отходы (древесина, макулатура, металлолом, стеклянная тара), но и некоторые виды опасных отходов, что очень важно с точки зрения защиты окружающей среды. Вот несколько примеров рециркуляции опасных отходов:

- очистка и повторное использование органических растворителей в производстве лакокрасочных материалов;
- выделение свинца из автомобильных аккумуляторов и его вторичное использование в производстве источников питания;

- сепарирование нефтешламов и выделение из них нефти. Измельчение старых автопокрышек и использование этой крошки в производстве резиновых настилов и асфальта;

- переработка биологических отходов (отходы мясных и молочных производств) и добавление их в корм животных.

Технология переработки вторичного сырья решает самое большое количество задач.

-экологические – экономия ресурсов окружающей среды.

-экономические дают толчок к развитию новых предприятий; созданию новых рабочих мест; экономии средств за счет низкой себестоимости сырья; снижению стоимости товаров, полученных в результате переработки вторсырья.

- социальные – создание предприятий и новых рабочих мест.

5.3 Захоронение опасных 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%. 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[28].

Таблица 5.1 - Гигиеническая классификация не утилизируемых опасных отходов

Категория	Характеристика отходов по виду содержащихся в них загрязнений	Рекомендательные методы складирования или обезвреживания
1	Практически инертные	Использование для планировочных работ или складирование с твердыми бытовыми отходами
2	Биологически окисляемые легкоразлагающиеся органические вещества	Складирование или переработка совместно с твердыми бытовыми отходами
3	Слаботоксичные малорастворимые в воде, в том числе при взаимодействии с органическими кислотами	Складирование совместно с твердыми бытовыми отходами
4	Нефтемаслоподобные, не подлежащие регенерации	Сжигание, в том числе совместно с твердыми бытовыми отходами
5	Токсичные со слабым загрязнением воздуха (превышение ПДК в 2-3 раза)	Складирование на специальных полигонах
6	Токсичные	Групповое или индивидуальное обезвреживание на специальных сооружениях



Рисунок 5.2 - Примеры обработки опасных отходов в странах Голландии, Швеции, Великобритании[29]

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.

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.

Опасные отходы, которые невозможно утилизировать или повторно использовать, подлежат захоронению на специально предназначенных для этого площадках.

Метод захоронения в основном применяют к несгораемым отходам, а также к отходам, выделяющим токсичные вещества при сгорании.

Площадки для захоронения отходов должны соответствовать ряду требований и иметь особенное геологическое расположение:

- размещение на необходимом расстоянии от населенных пунктов и сельхозугодий, в местах, не занятых зелеными насаждениями и не предназначенных для отдыха населения;

- расположение с подветренной стороны (для преобладающего направления ветров) по отношению к местам отдыха и населенным пунктам; ограничение подъема грунтовых вод на глубине от 2 м от нижнего уровня захоронения;

- расположение на территориях со слабо фильтрующими грунтами (глина, сланцы), устранение просадочных свойств грунтов; наличие по периметру площадки ограждения, кольцевого канала, кольцевого обвала[30].

5.4 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 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, этилен димеризуется и дегидрируется до бутадиена. При взаимодействии последнего с этиленом образуется циклогексен, который может в дальнейшем ароматизироваться и конденсироваться с другими углеводородами[32].

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

- 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, 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.

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. Отмечено также, 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 и во вращающихся барабанных реакторах. 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. Теплоносителем при этом служат нагретые до 600 - 900° С, не содержащие кислород инертные и горючие газы, которые не реагируют с отходами. Наиболее целесообразен в качестве теплоносителя рециркулирующий пиролизный газ. Особенности внутреннего и внешнего обогрева представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Особенности внутреннего и внешнего обогрева

Прямой обогрев	Непрямой обогрев
Общий процесс теплопереноса более эффективен	Для теплопереноса требуется промежуточная степень
Невозможно независимо варьировать температуру в различных местах пиролиза	Можно независимо изменять температуру пиролиза в различных местах
Не требуется теплопроводящие слои (стенки). Можно ограничивать внутренним диаметром и работать при высокой температуре(около 1193С)	Необходимы теплопроводные стенки. Температура лимитируется подбором материала стенок (около 748С)

Продолжение таблицы 5.2

<p>Изолирующие металлические стенки не претерпевают значительных термических расширений</p>	<p>Горячие металлические стенки претерпевают значительное термическое расширение, поэтому необходимы как аксиальные, так и радиальные приспособления</p>
<p>Холодные металлические стенки не испытывают значительных термических напряжений</p>	<p>Высокие температуры разрушают прочные металлические стенки</p>
<p>Пиролизные газы включают все продукты сгорания и выделяющиеся летучи газы</p>	<p>Пиролизные газы содержат только летучие вещества</p>

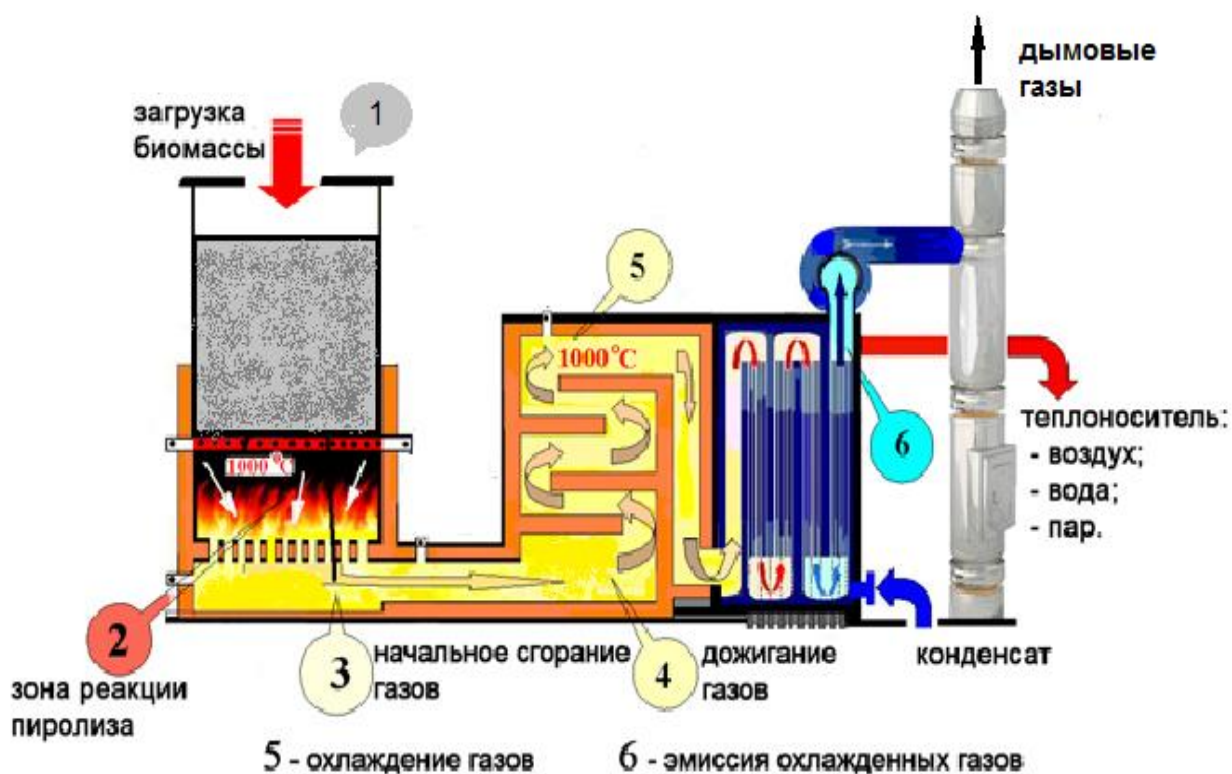


Рисунок 5.3 – Технологическая схема пиролиза

В большинстве отходов содержатся фосфор, хлор и сера. Сера и фосфор в окисленной форме летучие и наносят вред окружающей среде. Хлор активно реагирует с органическими продуктами пиролиза с образованием стойких ядовитых соединений (например, диоксины)[33].

5.5 Плазменный метод обезвреживания органосодержащих отходов

Применение плазменного метода для обезвреживания отходов началось сравнительно недавно. 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.

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 рационального 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, фенилртутьацетата, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, полиароматических красителей плазмолизом достигает 99,9%. Испытания, включающие разложение смесей CCl_4 с метилэтилкетонем и водой и деструкцию трансформаторного масла, содержащего 13 - 18% полихлорированных бифенилов и столько же трихлорбензола показали, что эффективность обезвреживания хлорсодержащих компонентов превысила 99,9[38].

Плазменный метод переработки промышленных отходов позволяет утилизировать часть из них и может быть использован для получения товарных продуктов. 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: температура плазмы на выходе из генератора должна быть порядка нескольких тысяч градусов (от 2500 до 20000 K); 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.

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, пиролизическим и по сравнению со сжиганием, требующим для полного разложения материала до 150%-го избытка воздуха, может протекать в "безкислородной" 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);

- 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 грунты, которые могут быть использованы в строительстве, поскольку содержание в них токсичных веществ от 50 до 200 раз ниже ПДК.

Применения плазменных методов - ликвидация масел ПХБ, в ПХБ-содержащих конденсаторах. 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.

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 струей (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.

Испытания эффективности разложения ПХБ, проведенные на установке с плазмотроном 350 кВт, показали, что степень разложения 99,9%.

Таблица 5.3 - Результаты обезвреживания ПХБ плазменным методом[36]

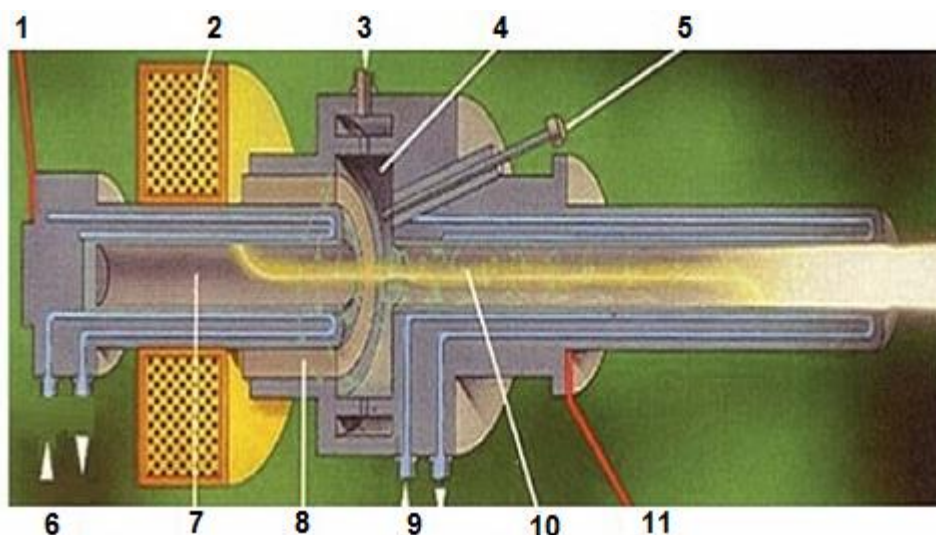
Показатели	Опыт 1	Опыт 2
Продолжительность опыта, мин	50	60
Параметры отходящих газов		
Объемная скорость потока, м ³ /мин	37,9	45,0
Температура, °С	836	672
NO _x , мг/м ³	1,17	NA
SO ₂ , мг/м ³	1,4	1,45
CO ₂ , мг/м ³	5,5	5,0
Общее содержание ПХБ, мкг*мин/м ³ .	0,013	0.46
..	0,013	0,32
Общее содержание диоксинов, мкг*моль/м ³	0,076	0,43
Фуранов	0,26	1,66
Бенз(а)пирена	0,18	0,145
Эффективность переработки и отчистки ПХБ % .	99,99999	99,99994
..	99,99999	99,99997

Примечание:

. – эти значения относятся к декахлорбифенилу;

.. – тридекахлобефинилу;

NA – не определен



1,11 – электроды; 2 – изоляция; 3 –патрубок ввода плазмообразующего газа; 4 – вихревая камера сгорания; 5 – электрическая горелка для розжига; 6,9 – системы водяного охлаждения; 7 – камера рабочего электрода; 8 – изоляционная прокладка; 10 – плазменная дуга

Рисунок 5.4 – Схема плазмотрона

5.6 Сверхкритическое гидротермальное окисление

Высокоэффективная, экологически безопасная технология уничтожения методом сверхкритического гидротермального окисления (СКГО) различного типа СОЖ, а также отходов и стоков 1-3 класса опасности галогенорганических соединений, включая стойкие органические загрязнители: хлорорганические пестициды (ДДТ, алдрин, диелдрин, эндрин, хлордан, мирекс, токсафен, гептахлор, гексахлорбензол, линдан): полихлорированные дифенилы (бифенилы ПХБ, трихлордифенил, пентохлордифенил, полихлордибензодиксины, полихлордibenзо-фураны, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, пентахлорбензол, галогенированные растворители и т.п.). Технология реализуется в разработанных установках сверхкритического гидротермального окисления СКГО-10-ЭЭТ (ТУ 4859-002-98513530-2012)[39]. Метод основан на использовании уникальных свойств воды при сверхкритических параметрах температуры и давления создаваемых в специальных сосудах-реакторах, что позволяет существенно повысить эффективность процесса утилизации отходов. Основными окислителями в

процессах реакции являются кислород воздуха или перекись водорода. В результате процессов обезвреживания отходов и стоков получаются парогазовая смесь и твердый осадок. В парогазовой смеси присутствуют: пары воды, кислород, азот и углекислый газ. После переработки на установке СКГО-10-ЭЭТ очищенные продукты соответствуют нормам ГН 2.1.6.1338-03 и СНиП 2.04.03. Парогазовая фракция конденсируется. Параметры конденсата не превышают: $T = 30..60^{\circ}\text{C}$, $P = 0,2$ Мпа. Твердая фракция представляет собой суспензию из оксидов солей неорганических элементов с относительной влажностью не более 50%. Количество получаемой твердой фракции в среднем составляет 5-10% от массы исходного сырья.

Если при приготовлении 15-20% исходной смеси галогенорганических соединений и токсичных отходов с водой химическое потребление кислорода ХПК менее 100000 мг $\text{O}_2/\text{л}$, то в смесь добавляется дополнительное горючее (этиловый спирт, фенол, диметилформальдегид и др. органические соединения с ХПК более 1500 г $\text{O}_2/\text{кг}$) в количестве от 5 до 10%. Технология уничтожения органических веществ заключается в том, что из порошков исходных продуктов готовят раствор или суспензию в органическом растворителе. Затем готовят эмульсию полученного раствора или суспензии в воде или водном растворе нейтрализующего реагента (щелочи), которую подают в реактор.



Рисунок 5.5 - Установка СКГО 10 – ЭЭТ (длинные вертикальные цилиндры)



Рисунок 5.6 – Зона приготовления реакционной смеси

6 Описание технологического процесса и схемы СКГО 10-ЭЭТ

На опытно – промышленной установке СКГО 10 – ЭЭТ при обезвреживании отходов и стоков, содержащих органические вещества, достигается производительность по обезвреживаемым стокам – до 10000 л/сутки.

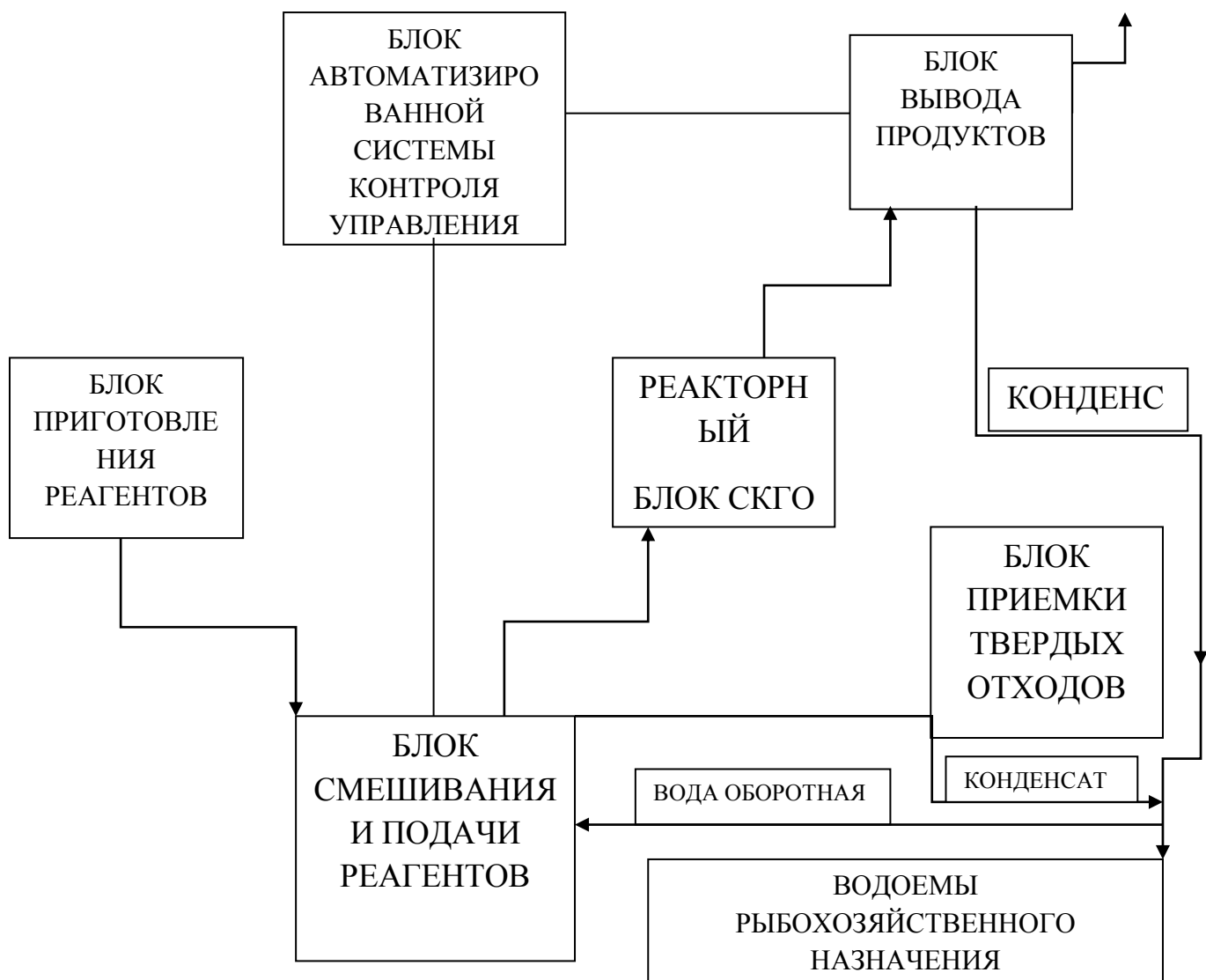


Рисунок 6.1 – Блок – схема технологического процесса обезвреживания органических отходов и стоков

Схема технологического процесса представлена на рисунке. Окисляющий реагент (воздух или перекись водорода) подается в реактор СКГО в количестве, превышающем стехиометрическое соотношения в 1,1 – 1,2 раза. Для

нейтрализации выделяющихся в процессе окисления органосодержащих веществ кислотных остатков в блок смешивания вводится добавка растворимого в воде нейтрализующего реагента – NaOH, в количестве, превышающем стехиометрическое на 10-15%. Расчетная потребность в реагентах для полного окисления пестицидов кислородом или перекисью водорода представлена в таблице.

Таблица 6.1 - Расчетная потребность в реагентах для полного окисления пестицидов и органических отходов кислородом и перекисью водорода

№ П/П	Пестицид	Мол. мас.	O ₂ (ХПК)		Воздух л/кг	NaOH, г/г	H ₂ O ₂ , кг/кг плотн.1,4	50%-я H ₂ O ₂ , кг/кг плотн. 1,2
			г/кг	Моль/кг				
1	Линдан	291	660	21	2376	0,82	1,40	2,80
2	Гексахлорбензол	285	505	16	2020	0,84	1,07	2,14
3	Атразин	216	1700	53	6120	0,18	3,62	7,24
4	Дикват	344	1350	42	4860	0,23	2,87	5,75
5	ДДТ	355	1350	42	4860	0,56	2,87	5,75
6	Мирекс	138	1700	53	6120	0,22	3,64	7,27
7	Альдрин	365	1096	34	3946	1,52	2,33	4,66
8	Диэлдрин	381	1008	32	3629	0,62	2,14	4,28
9	Эндрин	381	1008	32	3629	0,62	2,14	4,28
10	Хлордан	410	741	23	2668	0,78	1,58	3,15
11	Токсафен	314	1070	33	3852	1,02	2,27	4,54
12	Гентахлор	373,5	1628	50,9	5861	0,75	1,73	3,46
13	ТХДД (ПХДД)	322	1093	34	3934	0,50	2,32	4,64
14	ТХДФ (ПХДФ)	306	1203	38	4331	0,26	1,28	2,58
15	Трихлорбифенил	257,5	1620	50,6	5832	0,46	3,43	6,89
16	Пентахлорбифенил	326,5	1180	37	4250	0,61	2,5	5,0
17	Дихлорэтан	99	810	25	2920	0,40	1,72	3,44

Для обезвреживания отходов и стоков используется реакция сверхкритического гидротермального окисления (СКГО) органических веществ:

- температура в зоне реакции до 600 °С, давление – Р до 25 МПа;
- размеры твердых частиц не более 100-200 мкм;
- диаметр капель не более 500 мкм;
- окисляющий агент (воздух или перекись водорода) подается в реактор в количестве, превышающем стехиометрическое соотношение в 1,1 – 1,25 раза;
- влажность реакционной массы – от 70 %.

Обезвреживание отходов и стоков (нефтехимических, химических производств, добычи и транспортировки нефти и нефтепродуктов, животноводческих и бытовых объектов) производится в нескольких стадий:

- подготовка отходов и стоков к их подаче в реактор СКГО 10 – ЭЭТ;
- проведение реакции гидротермального окисления отходов и стоков в технологических реакторах;
- подача парогазовой смеси на утилизацию энергетическое оборудование или в теплообменник;
- отделение технологического конденсата от безопасных газообразных продуктов реакции, возврат конденсата в технологический процесс и удаление газообразных продуктов в атмосферу;

Сверхкритические параметры водной среды в реакторе: температура 500...600°С, 23,0... 27,0 МПа. При этом не менее 99,9% органических соединений в исходной смеси превращаются в экологически безвредные H₂O и CO₂. Азотосодержащие органические соединения и аммонийные вещества разлагаются с выделением газообразного азота. Хлор, фтор, фосфор, и сера из органических веществ образуют кислотные остатки и легко выделяются в виде неорганических кислот или солей при добавлении в раствор соответствующих катионов. Металлы выделяются в виде неорганических солей и оксидов.

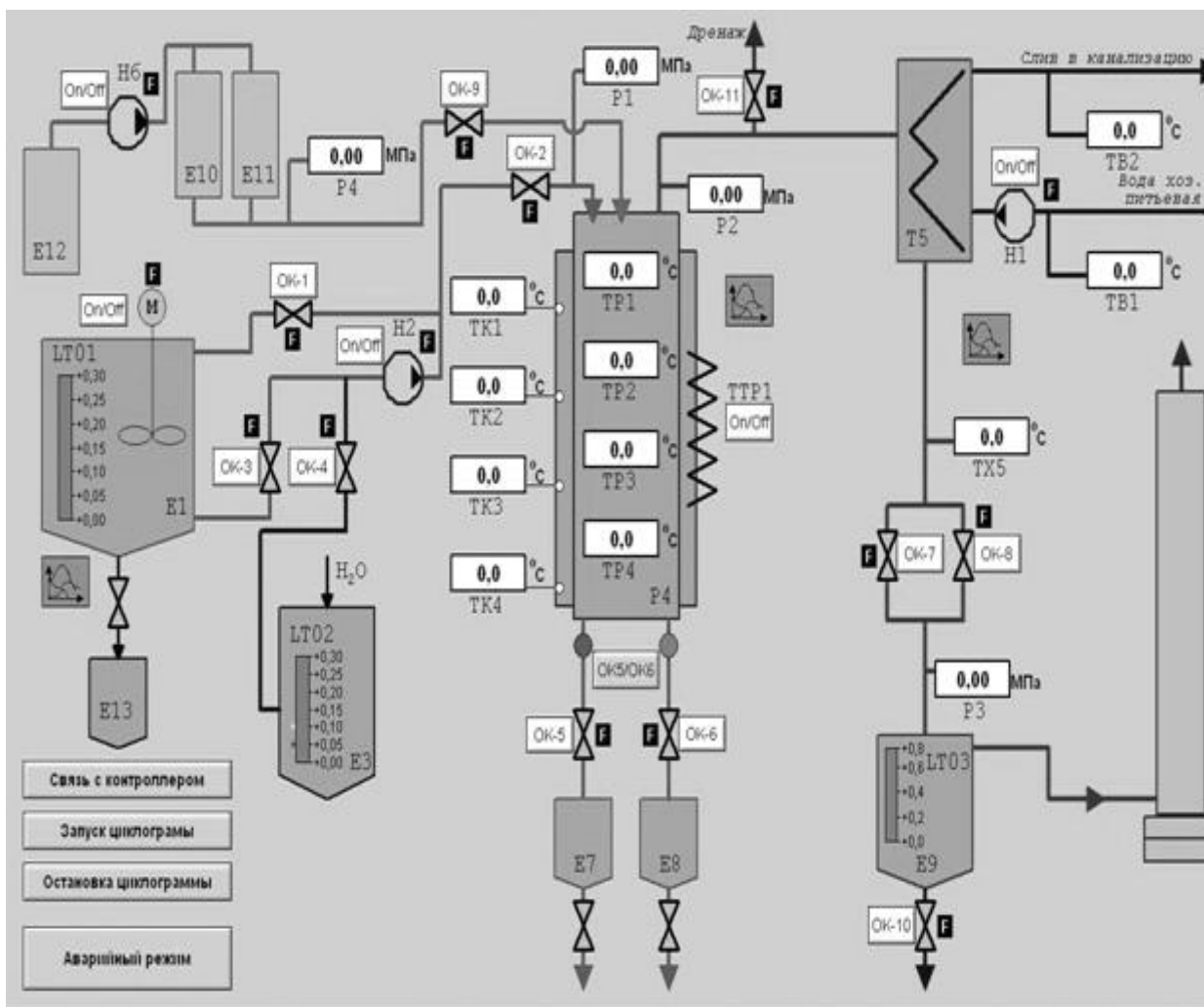


Рисунок 6.2 – Схема установки СКГО 10 – ЭЭТ (числа в рамках –начальные значения параметров перед включением установки)

Схема установки СКГО приведена на рисунке 5.2. Каждая из линий двухреакторной установки включает: реактор (P4) – сосуд высокого давления емкостью 23 дм³; ресиверы (E10, E11); плунжерный насос высокого давления (H2); линию нагнетания в реакторе насосом (H2) жидкостей из смесителя (E1) или вспомогательной емкости (E3); линию сброса газов и паров из реактора; линию промывки реактора; вспомогательный компрессор для блока электропневмоуправляющих клапанов; блок этих клапанов; группу пневмоклапанов (ОК), открывающих и запирающих линии подачи в реактор жидкостей и линию сброса давления; электронагреватель (ТТР1); а также приборы контроля температуры (ТК, ТР) и давления (Р) в реакторе; приборы

для сброса аварийного давления и аварийного выключения электронагревателя реактора.

Кроме того, на установке имеются вспомогательные емкости для слива из реактора шлама и жидкостей (E7,E8), магистраль вывода газов и паров из реактора в атмосферу после предварительной конденсации пара (T5, LT03) (таблица), а также магистраль для промывки плунжерного насоса проточной водой из системы водоснабжения производственного здания.

Таблица 6.2- Характеристика выбросов в атмосферу

Наименование выброса	Число источников выброса	Объем отходящих газов	Периодичность	Характеристика выброса					
				Темп, °С	Состав выброса	Содержание токсичных веществ в воздухе рабочей зоны установки СКГО, мг/м ³			
						СО (ПДК – 20 мг/м ³)	NO (ПДК – 5 мг/м ³)	SO ₂ (ПДК – 10 мг/м ³)	Углеродороды (ПДК – 300 мг/м ³)
Выброс через предохранительный клапан	2	60 нм ³	Аварийный сброс	500...600	Пары воды, СО ₂ , азот, кислород	0,15	0,28	0,63	15,4
Газообразные продукты реакции	1	350нм ³	Непрерывный	500...600	Пары воды, СО ₂ , азот, кислород	0,15	0,28	0,63	15,4

Установка имеет два режима компьютерного управления:

1) оператором при подготовке установки к работе, заполнению реактора жидкостями и выведения на режим СКГО, а также при отработке технологических параметров процесса.

2) автоматический по циклограмме, заданной в программе управляющего компьютера. Электропитание установки осуществляется отдельно для:

- управляющего компьютера, 220 V, 50 Hz;
- электродвигателя плунжерного насоса, 380 V, 50 Hz;
- электродвигателя смесителя, 380 V, 50 Hz;
- электродвигателя воздушного комплекса, 220 V, 50 Hz;
- нагревательные элементы, 380 V, 50 Hz;

Управляющий компьютер имеет два монитора. На левом из них показаны мнемосхемы магистралей заправки реактора и его опорожнения, а также управляющие команды для управления установкой компьютера, а на правом мониторе приведена мнемосхема установки и ручного управления ею со всеми смонтированными клапанами, электродвигателями и электронагревателями. Здесь же приведены окна для контроля за давлением и температурой в четырех зонах реактора, давление в верхней зоне реактора, давление и температуры во вспомогательных линиях установки.

При недостаточной растворимости органических веществ, для получения суспензии или эмульсии используется гомогенизатор механического или ультразвукового действия. Источником воды для приготовления эмульсии или суспензии является техническая вода и возвратный конденсат, поступающий из сборника конденсата[39].

Таблица 6.3 – Недостатки и преимущества методов по утилизации опасных отходов

Метод	Недостатки	Преимущества
Метод сжигание	Существенное загрязнение атмосферы продуктами сгорания; необходимость системы очистки дымовых газов; образование и выброс в атмосферу токсичных соединений; сложность уничтожения высокотоксичных веществ и отходов, содержащих фосфор и тяжелые металлы;	Универсальность; оперативность; применение к большинству видов отходов; нейтрализация за счет больших температур; сокращение начальных объемов отхода; выделение большого количество тепловой энергии
Метод захоронение	Приводит к большому заполнению площадей земли;	Универсальность; захоронение большого количество опасных отходов на длительный срок с дальнейшей переработкой
Метод пиролиза	Неполное разложение отходов; установка требует дополнительных очистных устройств; остатки золы подвергаются захоронению;	максимален выход жидких продуктов и твердого остатка (полукокса) и минимален выход пиролизных газов с высокой теплотой сгорания; ликвидация отходов, прямое сжигание которых затруднено;

Продолжение страницы 6.3

<p>Плазменный метод</p>	<p>проблемы устойчивости дуги из-за высоких температур; необходимость выбора высокоустойчивых огнеупорных материалов; высокие требования к обслуживающему персоналу</p>	<p>плазменный метод имеет очень короткий цикл; плазменная дуга обладает чрезвычайно высокой излучающей энергией и высокой степенью переноса тепла по сравнению с обычным пламенем; при разложении материала образуется значительно меньшее количество побочных газообразных продуктов; степень разложения 99,9%.</p>
<p>Метод сверхкритического гидротермального окисления</p>	<p>Установка работает при высоком уровне давления</p>	<p>Эффективность; универсальность; отсутствие образования диоксинов; полная деструкция органических соединений в исходной смеси; возможность уничтожения широкого перечня СОЗ; минимальное количество образуемых побочных эффектов; степень разложения 99,9%.</p>

Важным с точки зрения воздействия на окружающую среду является то, что работа установки СКГО не приводит к образованию побочных вредных веществ, которые могут вторично загрязнять объекты окружающей среды. Метод СКГО в настоящее время не имеет аналогов, т.к. остальные методы утилизации отходов приводят к вторичному загрязнению окружающей среды и требуют очистки выбросов. Другим важным положительным фактором при использовании технологии СКГО для утилизации органосодержащих отходов является получение полезной продукции – тепловой и электрической энергии.

Таблица 6.4 - Результаты переработки и утилизации органосодержащих отходов на установке СКГО[40]

Наименование отходов	Код ФККО	Химическое потребление кислорода мг О ₂ /л		Основные компоненты в твердых продуктах переработки	Содержание токсичных веществ в рабочей зоне установки СКГО мг/м ³			
		Исходная смесь ²	Конденсат		СО (ПДК – 20 мг/м ³)	NO (ПДК – 5 мг/м ³)	SO ₂ (ПДК – 10 мг/м ³)	Углеводороды (ПДК – 300 мг/м ³)
Отходы средств обработки и защиты растений от вредителей	5310000000000	-	-	-	-	-	-	-
Алдрин ³	-	210000	20,5	NaCl	0,12	0,27	0,61	13,7
Линдан ⁴	-	195000	19,1	NaCl	0,12	0,28	0,58	13,6
Диэлдрин ³	-	200000	19,2	NaCl	0,10	0,27	0,53	14,1
Хлордан ⁴	-	205000	20,1	NaCl	0,19	0,26	0,51	13,9
Эндрин ³	-	210000	21,1	NaCl	0,11	0,24	0,65	14,1
Дихлордифенил – трихлорэтан ³	-	220000	18,7	NaCl	0,11	0,30	0,45	15,1
Токсафен ³	-	1870000	18,2	NaCl	0,12	0,24	0,51	14,5
Гептахлор	-	1850000	18,1	NaCl	0,09	0,21	0,57	12,3
Гексахлорбензол ⁴	-	1910000	18,7	NaCl	0,15	0,28	0,63	15,4
Отходы синтетические	5410000000000	-	-	-	-	-	-	-
Масла трансформаторные отработанные, содержание ПХБ и терфинилы	541002080271	210000	19,5	NaCl	0,11	0,23	0,59	13,3
Полихлорированные бифенилы⁵ (ПХБ)	599001000011	-	-	-	-	-	-	-
Пентанхлордифенил	599001000011	191000	18,7	NaCl	0,17	0,22	0,55	13,1
Полихлордibenзодоксины⁵	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран ⁵	-	202000	19,8	NaCl	0,17	0,21	0,61	13,1
Хлорорганические растворители ⁵	-	-	-	-	-	-	-	-
Четыреххлористый углерод ⁴	5520020002000	180000	20,7	NaCl	0,14	0,14	0,59	12,5
Дихлорэтан ⁵	5530110002070	197000	18,3	NaCl	0,13	0,24	0,57	12,7
Фенолсодержащие отходы	5900000000	-	-	-	-	-	-	-
Фенол	-	207000	19,4	NaCl	0,18	0,27	0,56	13,1
Шламы нефти	5460000000000	-	-	-	-	-	-	-
Шлам нефтеотдельных уст-к	5460030004033	202000	19,7	-	0,14	0,23	0,59	13,5

Примечание:

¹ степень переработки и утилизации органических и токсичных отходов – не менее 99,9 %;

² если при приготовлении 15-20% исходной смеси органических и токсичных отходов с водой химическое потребление кислорода менее 100000 мг O₂/л, то в смесь добавляется дополнительное горючее (этиловый спирт, фенол, диметилформальдегид и др.);

³ в исходную смесь добавлено 5% дополнительного горючего;

⁴ в исходную смесь добавлено 10% дополнительного горючего;

⁵ в исходную смесь добавлен 10%-й раствор щелочи(едкого натрия).

Таблица 6.5 - Результаты содержания токсичных веществ в рабочей зоне установки СКГО мг/м³ и канадской установки плазменного метода

Метод обезвреживания	Содержание токсичных веществ в рабочей зоне установок мг/м ³			
	СО (ПДК – 20 мг/м ³)	NO (ПДК – 5 мг/м ³)	SO ₂ (ПДК – 10 мг/м ³)	Углеводороды (ПДК – 300 мг/м ³)
Сверхкритическое гидротермальное окисление	0,11	0,23	0,59	13,3
Плазменный метод	5,5	1,17	1,4	–

Установка СКГО позволяет перерабатывать органосодержащие отходы 1-3 класса опасности до экологически безопасных продуктов реакции окисления.

Высокая скорость процессов уничтожения (время контакта 90-120с) при сверхкритических параметрах воды позволяет обеспечить производительность установки до 5 м³/сутки опасных жидких отходов в виде раствора, эмульсии и суспензии.

Модульная комплектация установки обеспечивает ее мобильность и позволяет проводить локальную утилизацию отходов на местах их образования и накопления.

7 Результаты проведения лабораторных исследований, измерений и испытаний

Протокол биотестирования, наименование отхода при обезвреживании ПХБ -содержащих отходов на установке СКГО.

с. 1 из 2 протокола биотестирования № 553с-О(Т)
экз. № 1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону» ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск
Испытательный центр ЦЛАТИ по Енисейскому региону

Адрес: 660055, Россия, Красноярский край,
г. Красноярск, ул. Джамбульская, п.10
тел. (391) 265 71 56, факс (391) 224 23 97

Аттестат аккредитации
№ РОСС RU.0001.511557
Дата начала действия 30.09.2014

УТВЕРЖДАЮ
Начальник Испытательного центра
ЦЛАТИ по Енисейскому региону
Н.В. Тяжелыникова
« 31 » октября 2016г.

ПРОТОКОЛ БИОТЕСТИРОВАНИЯ № 553с-О(Т) от 31.10.2016

Пробы отхода № 553с-о

Наименование и адрес заказчика *Закрытое акционерное общество «Зеленый город» (ЗАО «Зеленый город»), 660079, Красноярский край, г. Красноярск, ул. 60 лет Октября, д. 126*

Акт приемки пробы № 259с-О от 25.10.2016

Дата отбора пробы 25.10.2016 Время отбора пробы 16⁰⁰

Дата приемки пробы 25.10.2016 Время приемки пробы 16⁰⁰

Наименование отхода *отходы при обезвреживании ПХБ-содержащих отходов на установке СКГО*

Место отбора пробы *полигон "Серебристый", Красноярский край, Березовский район, 3,5 км юго-западнее д. Кузнецово, установка СКГО*

Характер пробы *объединенная*

Процедура пробоподготовки и выполнения биотестирования согласно:
ФР.1.39.2007.03221; ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 Т 16.1:2:2.3:3.7-04 (ФР.1.39.2015.20001)

Характеристика условий биотестирования проб в начале и при завершении биотестирования (O₂, t°С): все показатели в пределах оптимальных значений, установленных в методиках

Дата начала пробоподготовки и выполнения биотестирования *26.10.2016*

Дата окончания биотестирования *29.10.2016*

Таблица 1 - Результаты анализа

Наименование компонентов химического состава	Проба № 553с-о	
	Результаты анализа, С ± Δ, мг/дм ³	
Сухой остаток*	789 ± 63	
	Методика (швфр НД)	
	ПНД Ф 16.2.2-2.3:3.32-02	

*определение содержания сухого остатка в исследуемой водной вытяжке проводилось для выбора тест-объектов для биотестирования, в соответствии с Приказом от 04.12.2014 № 536

Рисунок 7.1 - Протокол биотестирования

Таблица 2 – Результаты биотестирования натуральной пробы

Тест-объект	Результаты биотестирования				Методика (шифр ИД)
	Время биотестирования	pH отхода без разбавления, ед. pH	Отклонение численности/оптической плотности тест-объекта в испытуемой пробе от контроля, (%)	Безвредная кратность разбавления (БКР)	
<i>Ceriodaphnia affinis</i>	27.10.2016 11 ⁰⁰ - 29.10.2016 11 ⁰⁰	12,0	0	БКР _{с.к.ж} = 31 Расчитано на основе экспериментальных данных	ФР.1.39.2007.03221
<i>Chlorella vulgaris</i>	27.10.2016 10 ⁰⁰ - 28.10.2016 08 ⁰⁰		- 30	БКР = 42 Расчитано на основе экспериментальных данных	ПНД Ф Т 14.1.2.3.4.10-04 Т 16.1.2.2.3.3.7-04 (ФР.1.39.2015.20001)

Таблица 3 – Результаты биотестирования нейтрализованной пробы

Тест-объект	Результаты биотестирования				Методика (шифр ИД)
	Время биотестирования	pH отхода без разбавления, ед. pH	Отклонение численности/оптической плотности тест-объекта в испытуемой пробе от контроля, (%)	Безвредная кратность разбавления (БКР)	
<i>Ceriodaphnia affinis</i>	27.10.2016 11 ⁰⁰ - 29.10.2016 11 ⁰⁰	7,9	0	БКР _{с.к.ж} = 20 Расчитано на основе экспериментальных данных	ФР.1.39.2007.03221
<i>Chlorella vulgaris</i>	27.10.2016 10 ⁰⁰ - 28.10.2016 08 ⁰⁰		- 30	БКР = 30 Расчитано на основе экспериментальных данных	ПНД Ф Т 14.1.2.3.4.10-04 Т 16.1.2.2.3.3.7-04 (ФР.1.39.2015.20001)

Таблица 4 – Средства измерений, применяемые для биотестирования

Наименование СИ	Запасной номер	Дата следующей поверки
Измеритель плотности суспензии ИПС-03	01.03.0014	15.06.2017
Анализатор качества лабораторный «Аммон 4151»	268	04.04.2017
Весы электронные «НН-200	15105302	28.06.2017
Весы электронные ЕК6101	P1867184	28.06.2017

Заключение: Отход «отходы при обезвреживании ПХБ-содержащих отходов на установке СКГО» оказывает острое токсическое действие на тест-объекты *Ceriodaphnia affinis* и *Chlorella vulgaris*, безвредная кратность разбавления БКР = 42 (расчитано на основе экспериментальных данных).

Главный химик



А.С. Жук

Начальник ОЛА



З.И. Сулейманова

Отпечатано в 2-х экз.
Экз. № 1 – ЗАО «Зеленый город»
Экз. № 2 – Исследовательский центр ЦПАТИ по Еврейскому региону
Протокол биотестирования не может быть частично воспроизведен без письменного разрешения ЦПАТИ по Еврейскому региону

Рисунок 7.2 - Результаты анализа



РОСПРИРОДНАДЗОР
ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО»
Филиал «ЦЛАТИ по Енисейскому региону» ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» - г. Красноярск
(ЦЛАТИ по Енисейскому региону)

ул. Дзямбульская, д. 10, г. Красноярск, 660055, тел. (391) 224-22-83, тел/факс (391) 224-23-97,
e-mail: clati-en@clati-er.ru, www.clati-er.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник Испытательного центра
ЦЛАТИ по Енисейскому региону
Н.В. Тяжельникова
« 31 » октября 2016г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
по результатам проведения лабораторных
исследований, измерений и испытаний

от «31» октября 2016 г.

№ 76с

Информация об объекте контроля:

Организационно-правовая форма и наименование юридического лица:	Закрытое акционерное общество «Зеленый город» (ЗАО «Зеленый город»)
Местонахождение юридического лица:	660079, Красноярский край, г. Красноярск, ул. 60 лет Октября, д. 126
ИНН	2404006241

Сроки проведения биотестирования: 26.10.2016 – 29.10.2016.

Объект контроля (нужное подчеркнуть): промышленные выбросы / атмосферный воздух / почва / отходы / сточные воды / природные воды.

Место (точки) отбора: полигон "Серебристый", Красноярский край, Березовский район, 3,5 км юго-западнее д. Кузнецово, установка СКГО.

По результатам проведения биотестирования (протокол биотестирования от 31.10.2016 № 553с-О(Т)), проведенного в рамках договора от 06.10.2016 № 431/66, установлено наличие острого токсического действия на тест-объекты *Scenedesmus affinis* и *Chlorella vulgaris* в отходе «отходы при обезвреживании ПХБ-содержащих отходов на установке СКГО», безвредная кратность разведения БКР = 42. В соответствии с Приказом Минприроды России от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к I – V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» п.п. 12, 13, 14, 17, исследуемая проба отхода относится к **четвертому классу опасности – малоопасные отходы.**

Главный химик

А.С. Жук
А.С. Жук

Начальник ОЛА

З.И. Сулейманова
З.И. Сулейманова

Отпечатано в 2-х экз.
Экз. № 1 – ООО «Экспертура Красноярск»
Экз. № 2 – Испытательный центр ЦЛАТИ по Енисейскому региону

4.1.00.1
00.1

Рисунок 7.3 - Заключение результатов

Соотношение реагентов для обезвреживания ПХБ масел:

Для уничтожения 1 кг ПХБ при приготовлении:

Сода кальцинированная: 0,9 кг

Перекись водорода 38% - 8 кг, 50% - 6 кг

Воды: 8,1 кг

Для уничтожения 10 кг ПХБ при приготовлении:

Сода кальцинированная: 9 кг

Перекись водорода 38% - 80 кг, 50% - 60 кг

Воды: 81 кг

Для уничтожения 1000 кг ПХБ при приготовлении 10% эмульсии (10 тон эмульсии):

Соды кальцинированной: 900 кг

Перекись водорода 38%: - 8000 кг либо перекиси водорода 50%: 6000 кг

Воды: 8100 кг.

После полученных результатов, проводилась процедура биотестирования проб отхода при обезвреживании ПХБ - содержащих отходов на установке СКГО. По результатам проведения биотестирования, установлено наличие острого токсического действия на тест – объекты *Ceriodaphnia affinis* (Цериодафнии) и *Chlorella vulgaris* (Хлорелла) в отходе «отходы при обезвреживании ПХБ содержащих отходов на установке СКГО», безвредная кратность разведения БКР = 42(рассчитано на основе экспериментальных данных). В соответствии с Приказом Минприроды России от 04.12.2014 № 536 «Об утверждении критериев отнесения отходов к 1-4 классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду», исследуемая проба отхода относится к 4 классу опасности – малоопасные отходы.

8 Расчет для определения основных геометрических параметров реактора СКГО

Для реализации необходимых термических окислительных процессов разработана конструкция реактора СКГО. При конструкции корпуса реактора были выбраны высоколегированные термостойкие стали трёх видов 10X17N13M2T, 20X23N18, 08X16N13M2Б обладающих высокой химической стойкостью в агрессивных средах. Применение указанных сталей при изготовлении цельносварного неразборного основного корпуса реактора, а также съемной конструкции внутренней реакционной камеры реактора, берущей на себя основные опасные коррозионные воздействия, обеспечивает гарантийный срок эксплуатации реактора не менее пяти лет (таблица 8.1, рисунок 8.1.2)

Таблица 8.1 - Технические характеристики и параметры реактора

Наименование частей реактора	Корпус
Расчетное давление, МПа	30
Расчетная температура стенки, °С	650
Минимально допустимое отрицательная температура стенки, °С	-30
Вместимость, м ³	0,021
Максимальная масса заливаемой воды, кг	21
Расчетный срок службы, лет	5

8.1 Расчёт на прочность стенок реактора СКГО

В процессе уничтожения отходов используются сосуд, работающий под давлением – реактор СКГО.

Рассчитаем на прочность реактор СКГО. Так как материал конструкции реактора со временем «стареет», подвергается воздействию химически агрессивной среды, то расчёт механической прочности такого сосуда имеет приближенный характер. Главным параметром при расчёте стенок на механическую прочность является толщина стенки реактора.

Для определения основных геометрических параметров реактора были проведены прочностные расчеты при следующих данных:

Таблица 8.1.1 - Расчетные данные [41]

Параметры	Марка стали		
	10X17H13M2T	20X23H18	08X16H13M2Б
Расчетное давление, МПа	30	30	30
Внутренний диаметр сосуда, см	12,6	12,6	12,6
Допустимое напряжение, МПа	200	200	200
Коэффициент снижения прочности	0,71	0,58	0,63

Расчёт производится по формуле[44]:

$$S = \frac{P \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma - P}, \quad (8.1.1)$$

где

P – расчетное давление, МПа;

D – внутренний диаметр реактора, см;

δ – допустимое напряжение, МПа;

φ – коэффициент прочности в продольном направлении.

Расчёт на прочность стенок реактора высоколегированной жаропрочной стали, марки 10X17H13M2T

$$s_1 = \frac{30 \cdot 12,6}{2 \cdot 0,71 \cdot 200 - 30} = \frac{378}{250} = 1,512 \text{ см} \quad (8.1.2)$$

Таблица 8.1.4 - Химический состав стали, марки 10X17H13M2T, %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu	Fe
до 0,1	до 0,8	до 2	12 - 14	до 0,02	до 0,035	16 - 18	2-3	до 0,3	~61

Расчёт на прочность стенок реактора высоколегированной, термостойкой, коррозионно-стойкой стали, марки 20X23H18

$$s_2 = \frac{30 \cdot 12,6}{2 \cdot 0,58 \cdot 200 - 30} = \frac{378}{202} = 1,8 \text{ см} \quad (8.1.3)$$

Таблица 8.1.2 - Химический состав стали, марки 20X23H18, %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr
до 0,1	до 1	до 2	17 - 18	до 0,02	до 0,035	22-25

Расчёт на прочность стенок реактора высоколегированной жаропрочной стали, марки 08X16H13M2Б

$$s_3 = \frac{30 \cdot 12,6}{2 \cdot 0,63 \cdot 200 - 30} = \frac{378}{222} = 1,702 \text{ см} \quad (8.1.4)$$

Таблица 8.1.3 - Химический состав стали, марки 08X16H13M2Б, %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Nb
0,06	до 0,8	До 1	12,5-14,5	До 0,02	До 0,035	15 - 17	2 - 2,5	0,9

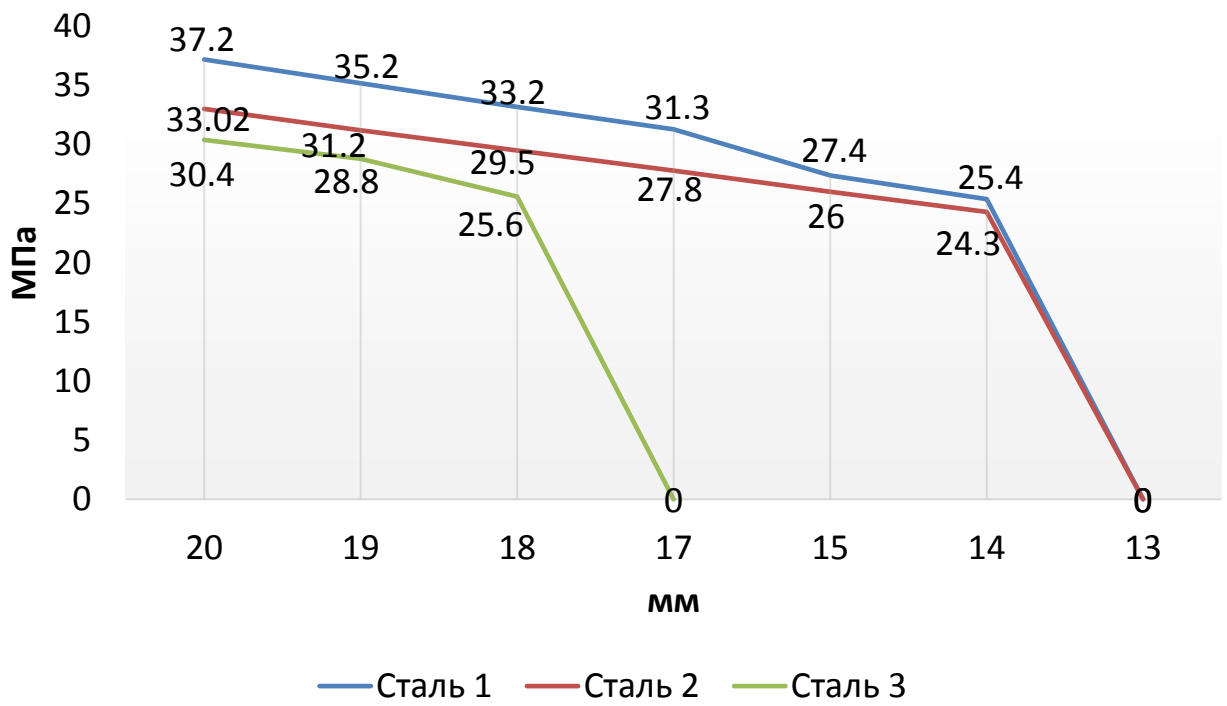
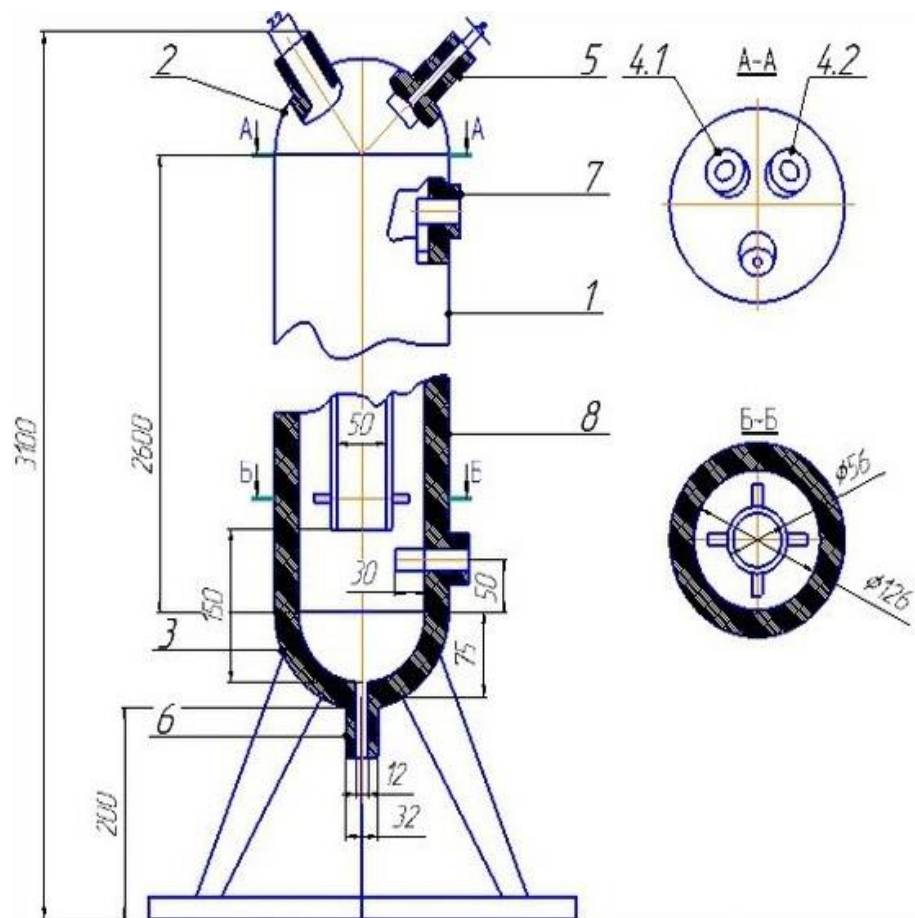


Рисунок 8.1.1 - График зависимости толщины стенки реактора от давления



1 - труба наружного контура реактора; 2 – крышка верхняя; 3 – крышка нижняя; 4.1 – патрубок для подачи реакционной смеси; 4.2 – патрубок для подачи окислителя; 5 – патрубок для вывода парогазовой смеси; 6 – патрубок для вывода твердых отходов; 7 – патрубок для монтажа термопары; 8 – труба внутреннего контроля реактора.

Рисунок 8.1.2 – Конструкция реактора для установки СКГО

8.2 Расчет допустимого внутреннего избыточного давления

Таблица 8.2.1 - Расчетные данные

Параметры	Марка стали		
	20X23H18	10X17H13M2T	08X16H13M2Б
Внутренний диаметр сосуда, см	12,6	12,6	12,6
Допустимое напряжение, МПа	200	200	200
Коэффициент снижения прочности	0,58	0,71	0,63
Прибавка к расчетной толщине стенки	1	1	1

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot (s - c)}{D + (s - c)}, \quad (8.2.1)$$

Условие прочности: $P \leq P_{изб}$

где

D – внутренний диаметр реактора, см;

σ – допустимое напряжение, МПа;

φ – коэффициент прочности в продольном направлении;

$c = 1$ – прибавка к расчетной толщине стенки .

Расчет допустимого внутреннего избыточного давления реактора[42],
сталь марки 20Х23Н18

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,58 \cdot (21 - 1)}{125 + (21 - 1)} = \frac{4640}{145} = 32 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,58 \cdot (20 - 1)}{126 + (20 - 1)} = \frac{4408}{145} = 30,4 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,58 \cdot (19 - 1)}{127 + (19 - 1)} = \frac{4176}{145} = 28,8 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,58 \cdot (18 - 1)}{128 + (18 - 1)} = \frac{3944}{145} = 27,2 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,58 \cdot (17 - 1)}{129 + (17 - 1)} = \frac{3712}{145} = 25,6 \text{ МПа}$$

Условие прочности: $P \leq P_{изб}$

$$30 \leq 30,4 \text{ МПа}$$

Условие прочности выполнено.

Расчет допустимого внутреннего избыточного давления реактора, сталь
марки 08Х16Н13М2Б

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (20 - 1)}{126 + (20 - 1)} = \frac{4788}{145} = 33,02 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (19 - 1)}{127 + (19 - 1)} = \frac{4536}{145} = 31,2 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (18 - 1)}{128 + (18 - 1)} = \frac{4284}{145} = 29,5 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (17-1)}{129 + (17-1)} = \frac{4032}{145} = 27,8 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (16-1)}{130 + (16-1)} = \frac{3780}{145} = 26 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,63 \cdot (15-1)}{131 + (15-1)} = \frac{3528}{145} = 24,3 \text{ МПа}$$

Условие прочности: $P \leq P_{изб}$

$$30 \leq 33,02 \text{ МПа}$$

Условие прочности выполнено.

Расчет допустимого внутреннего избыточного давления реактора, сталь марки 10X17H13M2T

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (20-1)}{126 + (20-1)} = \frac{5396}{145} = 37,2 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (19-1)}{127 + (19-1)} = \frac{5112}{145} = 35,2 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (18-1)}{128 + (18-1)} = \frac{4828}{145} = 33,2 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (17-1)}{129 + (17-1)} = \frac{4544}{145} = 31,3 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (16-1)}{130 + (16-1)} = \frac{4260}{145} = 29,3 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (15 - 1)}{131 + (15 - 1)} = \frac{3976}{145} = 27,4 \text{ МПа}$$

$$P_{изб} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 0,71 \cdot (14 - 1)}{132 + (14 - 1)} = \frac{3692}{145} = 25,4 \text{ МПа}$$

Условие прочности: $P \leq P_{изб}$

$$30 \leq 37,2 \text{ МПа}$$

Условие прочности выполнено.

Вывод: На рисунке 8.1.1 представлена зависимость толщины стенки реактора СКГО. Сталь, марки 10X17H13M2T превосходит по своему химическому составу и прочнее при допустимом избыточном давлении, при условии прочности: расчетного давлении $P \leq$ допустимого избыточного давления $P_{изб}$, $30 \leq 30,4 \text{ МПа}$. Условие прочности выполнено. Применение указанной стали при изготовлении цельносварного неразборного основного корпуса реактора, берущего на себя основные опасные коррозионные воздействия, обеспечивает гарантийный срок эксплуатации не менее пяти лет.

На основании расчетов можно сделать вывод, что для корпуса реактора необходимо брать трубу с наружным диаметром 15 сантиметров и толщиной стенки 2 сантиметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ и сравнение основных методов обезвреживания и утилизации опасных отходов. Изучен технологический процесс и практическое использование промышленной установки СКГО – 10 ЭЭТ, (сверхкритическое гидротермальное окисление) на полигоне «Серебристый». Рассмотрены основные источники поступления органосодержащих отходов в объекты окружающей среды, процессы миграции загрязнителей достаточно сложны и определяются факторами внешней среды и свойствами самих соединений, поэтому существует необходимость глобального мониторинга этих веществ.

2. Важным, с точки зрения воздействием на окружающую среду является то, что работа установки СКГО не приводит к образованию побочных вредных веществ, которые могут вторично загрязнять объекты окружающей среды. Метод СКГО в настоящее время не имеет аналогов, так как остальные методы утилизации отходов приводят к вторичному загрязнению окружающей среды и требуют очистки выбросов. Другим важным положительным фактором при использовании технологии СКГО для утилизации органосодержащих отходов является получение полезной продукции – тепловой и электрической энергии.

3. Для реализации необходимых термических окислительных процессов разработана конструкция реактора СКГО. При конструкции корпуса реактора применение стали, марки 10X17H13M2T высоколегированной, термостойкой, коррозионно-стойкой при изготовлении цельносварного неразборного основного корпуса реактора, превосходит по своему химическому составу, берущего на себя основные опасные коррозионные воздействия, обеспечивает гарантийный срок эксплуатации не менее пяти лет.

4. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что разработанная гидротермальная технология утилизации органосодержащих отходов и других вредных веществ весьма эффективна и безопасна.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Полигон «Серебристый» [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.z-gorod.ru/>
2. Корпакова, И.Г. Содержание стойких хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов в акватории лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть» в Азовском море/ И.Г. Корпакова, Л.И. Короткова, А.А. Ларин, Т.И. Сюдюкова, З.А. Темердашев// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе .- 2015.-№ 11.- С. 48-54.
3. Маноли Е. Полициклические ароматические углеводороды в природных водах: источники, возникновение и анализ / Е. Маноли, г. Самара // Тенденции в аналитической химии.-1999.- № 18.- С. 417-428.
4. Магбоули С. 2- этилгексилфталат в водной и наземной среде: критический обзор / Магбоули С, П. Дагхарир, С.К. Брар, П. Дрогуи, R.D. Тиаги // Журнал экологической управление.- 2013.- № 127.- С. 36-49.
5. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. // Экология и промышленность России. 2010. № 7. С. 46
6. Розанов В.Н., Трегер Ю.А. // Экология промышленности России. 2011. № 2. С. 32.
7. Федеральной службы государственной статистики [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gks.ru>
8. Я.М.Грушко Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу// Химия.- Ленинград 1991г
9. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2012 год [Электронный ресурс] / Министерство природных ресурсов и экологии РФ / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – Режим доступа: <http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/>
10. Никонова, А.А. Современные уровни накопления полихлорированных бифенилов в объектах байкальской природной территории

/ А.А. Никонова, А.Г. Горшков // Химия в интересах устойчивого развития.- 2007.- № 15.- С. 363-369

11. Кухарчик, Т.Н. Загрязнение окружающей среды полихлорированными бифенилами/ Т.Н. Кухарчик// Вестник БГУ. – 2007.- Сер.2 - №2. – С. 104-110.

12. Bizzotto, E.C. Сравнение ледниковых и не ледниковых потоков для оценки нагрузки стойких органических загрязнителей через сезонного снега / льда расплава / E.C. Bizzotto, C. Вилла, С. Вай, М. Виги // Хемосфера.- 2009.- № 74.-Р. 924-930.

13. Blancard, M. Стойкие токсические вещества входы к реке Сене бассейна (Франция) посредством атмосферного осаждения и применения городского шлама / M. Blanchard, M.-J. Teil, E. Guigon, K. Larcher-tiphagne, Д. Ollivon, Б. Garban, M. Chevreuril // Общая наука.- 2007.-№ 375.- Р. 232-243.

14. Bruckmann, P. Тенденции концентрации ПХБ и отложений в атмосферном воздухе на северо-западе Германии / Bruckmann, E. Niester, M. Klees, C. Zetzsch // Chemosphere.- 2013.- № 93. С. 1471-1478.

15. Мартинес, А. Коэффициенты распределения воды ПХБ в обогащенном черного углерода осадка / А. Мартинес, К. О'Салливан, К. Кери, // Экологические загрязнения.- 2013.-№. 182.- Р. 357-363.

16. Thevenon, F. Высокого разрешения осадка, запись питательных веществ, микроэлементов и хлорорганических (ДДТ и ПХБ) осаждение загрязнителей в питьевой воде водоема (озеро Брет, Швейцария) пункты в источниках местных и региональных загрязнителей / Ф. Thevenon, Л. Felipe de Alencastro, JL. Loizeau, T. Adatte, D.Grandjean, W. Wildi, J. Pote // Хемосфера.- 2013.-№. 90.- Р. 2444-2452.

17. Bowman, O.J. Lopez D., Kruse H., Migliore E. Предварительная оценка полихлорированных бифенилов (ПХБ), диоксинов и фуранов в донных отложениях и почве [Электронный ресурс] / O.J. Bowman, D. Lopez, H. Kruse, E. Migliore //Университет Огайо.- Режим доступа: <http://www.portsfuture.com>

18. Rahuman M., технологии уничтожений для полихлорированные бифенилы (ПХБ) M. Rahuman, L. Pistone, Ф. Trifirò, публикации С. Miertus // ЮНИДО "Труды совещаний групп экспертов по загрязнению СОЗ и пестицидов: технологии рекультивации (апрель 2000 г.) и технологии для сокращения и ликвидации СОЗ (май 2000 г.), 2000.
19. Benestad, С. Сжигание опасных отходов в цементных печах / С. Benestad // Управление отходами.-1989.- № 7.- С. 351.
20. Горбунова, Т.И. Полихлорированные бифенилы в реакциях замещения: дис. ... док. хим. наук: 02.00.03/ Горбунова Т. И.- Екатеринбург, 2015.- 359 с.
21. В. Чу, Кван Рекультивация загрязненных почв растворителем / поверхностно-активное вещество системы / В. Чу, Кван //.-2003.- № 53.- С. 9-15.
22. Васильева, Г.К. Динамика удаления ПХБ и дезинтоксикации в исторически загрязненных почв поправками с активированным углем / Г.К. Васильева, Е.Р. Стрижакова, С.Н. Николаева, А.Т. Лебедев. // Экологическое загрязнение.-2010.- №. 158.- С. 770-777.
23. Использование растений для удаления чужеродных веществ из загрязненной воды и почвы, органических ксенобиотиков и растений: от способа действия до экофизиологии / В. Пейдж, С. Мартинс-Диас, Л. Дэвис, Г.К. Васильева, Е.Р.Стрижакова // Растения экофизиологии.-2011.-№ 8.- С. 149-189.
24. Швинкендорф, В. Альтернативы сжиганию: доклад технического состояния площади [Электронный ресурс] / В. Швинкендорф, М. Девараконда, Л. Неннингер, Ф. Фабулон, Т. Дональдсон, К.Дикерсон // Международное агентство по атомной энергии .- 1995.- Режим доступа: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/27/006/27006089>
25. Вебер Р., Низкая температура разложения ПХБ на TiO₂-катализатора; оценка актуальности формирования и идеи ПХДФ на первую стадию окислительного разрушения; хлорированные ароматические

соединения / Р. Вебер, Т. Сакураи // Applied Catalysis B: Environmental. - 2001.- № 34.- Выпуск 2.- С. 113- 127.

26. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание органических отходов. М., Химия, 1990.

27. 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).

28. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. - М.: Химия, 1984. - 239 с

29. Отчет по экологическим данным Программа ООН по окружающей среде. Подготовлено для Центра мониторинга и оценки ЮНЕП GEMS, Лондон, Великобритания; Всемирный исследовательский институт, Вашингтон, округ Колумбия; Отдел охраны окружающей среды ООН. - Л., 1989. - Р. 446 - 465.

30. 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.

31. 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.

32. 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.

33. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. - М.: Химия, 1990. - 304 с.

34. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. - Л.: Химия, 1981. - 248 с

35. Артамонов А.Г. Переработка различных органических отходов в плазмохимическом реакторе // Аппараты высокотемпературной техники: Межвуз. сб. науч. тр. / МИХМ. - М.,1988. -С. 56 - 75.
36. Lee С.С. Плазменные системы // Стандартный справочник по обработке и удалению опасных отходов / Под ред. Н.М. Freeman. - N. Y. и др .: Mc-Grow-Hill Book Company, 1989. - P. 8.169 - 8.177.
37. Плазмохимическая переработка отходов хлорорганических производств / А.М. Тухватуллин, Ю.В. Изингер, И.В. Берегнева и др. // Хим. пром-сть. - 1988. - N 9. - С. 61.
38. . 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.
39. Технологический регламент на установку СКГО 10 – ЭЭТ. Москва 2012
40. Астахова Л.В., Мазалов Ю.А. Технологии сверхкритического водного окисления в целях уничтожения стойких органических загрязнителей // Научные технологии. 2008. №10. С. 71-75
41. Краткий справочник металлиста / Под ред. П.Н. Орлова и Е.А. Скороходова: Машиностроение. 1987. 960с
42. Карауш С. А. Организация безопасной эксплуатации подъемных сооружений и сосудов под давлением: методические указания / Яковлев С. И., рец-т доц-т Г. И. Ковалёв, ред. Т. С. Володина. - Томск: Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2002г. – 72с.
43. ПБ 03-576-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.
44. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005 . – Т. 74, №1. – С.
45. СТО 4.2-07-2014. Система менеджмента качества. Общие требования к построению, изложению и оформлению документов.