ОРГАНИЗАЦИЯ ОБЪЕДИНЕННЫХ НАЦИЙ

SC

UNEP/POPS/COP.1/INF/7

Distr.: General
31 January 2005

Russian
Original: English

Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде

Конференция Сторон Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях
Первое совещание
Пунта-дель-Эсте, Уругвай, 2–6 мая 2005 года
Пункт 6 b) i) предварительной повестки дня*

Вопросы для рассмотрения или принятия мер Конференцией Сторон: меры по сокращению или ликвидации выбросов в результате непреднамеренного производства: руководящие принципы, касающиеся наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной практики

Проект руководящих принципов, касающихся наилучших имеющихся методов, и предварительные указания по наилучшим имеющимся видам природоохранной деятельности, относящимся к статье 5 и приложению C**

Записка секретариата

Как указано в документе UNEP/POPS/COP.1/8, проект руководящих принципов, касающихся наилучших имеющихся методов, и предварительные указания по наилучшим видам природоохранной деятельности, относящимся к статье 5 Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях и приложению C к ней, приведены в приложении к настоящей записке[1]. Официального редактирования руководящих принципов не проводилось.

---

* UNEP/POPS/COP.1/1.

** Стокгольмская конвенция, статья 5 и приложение C; Заключительный акт Конференции полномочных представителей по Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, Стокгольм, Швеция, 22-23 мая 2001 года (UNEP/POPS/CONF/4), добавление I, резолюция 1, пункты 4 и 7; доклад Межправительственного комитета для ведения переговоров по международному имеющему обязательную юридическую силу документу об осуществлении международных мер в отношении отдельных стойких органических загрязнителей о работе его шестой сессии (UNEP/POPS/INC.6/22), пункт 75 и приложение VII.

[1] Отдел конференционного обслуживания Отделения Организации Объединенных Наций в Найроби в переводе приложения на русский язык не участвовал.

K0580383 160205 180205

Из соображений экономии настоящий документ напечатан в ограниченном количестве экземпляров. Просьба к делегатам приносить свои копии на заседания и не запрашивать дополнительных копий.

Приложение

<u>П р о е к т</u>

Руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и предварительные указания по наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к Статье 5 и Приложению С Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях

Декабрь 2004 г.

Оглавление

РАЗДЕЛ I ВВЕДЕНИЕ 1

I.A. Цель 2
I.B. Структура документа и применение руководящих принципов и указаний 4
I.C. Химические вещества, перечисленные в Приложении С: Определение, риски, токсичность 5
I.D. Статья 5 и Приложение С Стокгольмской конвенции 9
I.E. Взаимосвязь с Базельской конвенцией 14

РАЗДЕЛ II РАССМОТРЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВ ПРИМЕНЕНИЯ НАИЛУЧШИХ ИМЕЮЩИХСЯ МЕТОДОВ 15

II.A. Рассмотрение альтернатив в Стокгольмской конвенции 16
II.B. Рассмотрение альтернатив в отношении новых источников: применение контрольного перечня 17
II.C. Прочие положения Стокгольмской конвенции 19

РАЗДЕЛ III НАИЛУЧШИЕ ИМЕЮЩИЕСЯ МЕТОДЫ И НАИЛУЧШИЕ ВИДЫ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ: РУКОВОДЯЩИЕ УКАЗАНИЯ, ПРИНЦИПЫ И СООБРАЖЕНИЯ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ОБЩИМИ ДЛЯ ВСЕХ ИСТОЧНИКОВ 21

III.A. Руководящие указания 22
III.B. Общие принципы 24
III.C. Соображения, являющиеся общими для всех источников: 26
(i) Химические вещества, перечисленные в Приложении С: механизмы образования 26
(ii) Соображения по регулированию отходов 28
(iii) Регулирование дымовых газов и иных отходов 32
(iv) Подготовка ответственных сотрудников и технического персонала 42
(v) Тестирование, мониторинг и отчетность по выбросам 43

РАЗДЕЛ IV КОМПИЛЯЦИЯ РЕЗЮМЕ 45

IV. Компиляция резюме разделов V и VI 46
Резюме по категориям источников – Часть II Приложения С 46
V.A. Установки для сжигания отходов 46
V.B. Цементные печи для сжигания опасных отходов 47
V.C. Производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ. 48
V.D. Термические процессы в металлургической промышленности: 48
Резюме по категориям источников – Часть III Приложения С 50
VI.A. Открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок 50
VI.B. Термические процессы в металлургической промышленности, не упомянутые в Приложении С, Часть II 50
VI.C. Бытовые источники продуктов сгорания 52
VI.D. Энергетические и промышленные котлы, работающие на ископаемом топливе 53
VI.E. Установки для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс 53
VI.F. Конкретные процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С 54
VI.G. Крематории 54
VI.H. Транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине 54
VI.I. Уничтожение туш животных 55
VI.J. Крашение и отделка в текстильной и кожевенной промышленности 55
VI.K. Установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей 56
VI.L. Обработка медных кабелей тлеющим огнем 56
VI.M. Предприятия по переработке отработанных масел 56

РАЗДЕЛ V УКАЗАНИЯ И РУКОВОДЯЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПО КАТЕГОРИЯМ ИСТОЧНИКОВ: КАТЕГОРИИ ИСТОЧНИКОВ В РАЗДЕЛЕ II ПРИЛОЖЕНИЯ С 59

V.A. Установки для сжигания отходов 60
(i) Твердые бытовые отходы, опасные отходы и осадки сточных вод 60
(ii) Медицинские отходы 92
V.B. Цементные печи для сжигания опасных отходов 115
V.C. Производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ, ... 132
V.D. Термические процессы в металлургической промышленности 145
(i) Вторичное производство меди 145
(ii) Агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности 155
(iii) Вторичное производство алюминия 168
(iv) Вторичное производство цинка 178

РАЗДЕЛ VI ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ И РУКОВОДЯЩИЕ ПРИНЦИПЫ ДЛЯ КАТЕГОРИЙ ИСТОЧНИКОВ, ПРИВЕДЕННЫХ В ЧАСТИ III ПРИЛОЖЕНИЯ С 187

VI.A. Открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок 188
VI.B. Термические процессы в металлургической промышленности, не упомянутые в Приложении С, Часть II 203
(i) Производство вторичного свинца 203
(ii) Производство первичного алюминия 213
(iii) Производство магния 226
(iv) Производство вторичной стали 237
(v) Выплавка первичных неблагородных металлов 253
VI.C. Бытовые источники продуктов сгорания 265
VI.D. Энергетические и промышленные котлы, работающие на ископаемом топливе 279
VI.E. Установки для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс 295
VI.F. Конкретные процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С 309
VI.G. Крематории 331
VI.H. Транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине 341
VI.I. Уничтожение туш животных 347
VI.J. Крашение и отделка в текстильной и кожевенной промышленности 359
VI.K. Установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей 365
VI.L. Обработка медных кабелей тлеющим огнем 366
VI.M. Предприятия по переработке отработанных масел 371

Раздел I
Введение

I.A. Цель

Согласно Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, Стороны должны, в одних случаях, содействовать использованию наилучших имеющихся методов, а в других случаях требовать использования наилучших имеющихся методов, а также содействовать применению наилучших видов природоохранной деятельности. Таким образом, Стороны должны:

- В течение двух лет после даты вступления в силу настоящей Конвенции для этой Стороны разработать план действий (национальный или региональный), предназначенный для идентификации, определения свойств и решения вопросов выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С Конвенции; такой план должен включать кадастры источников, а также учитывать категории источников, приведенные в Частях II и III Приложения С (подпараграф (a) Статьи 5);
- Применительно к новым источникам:
  - Содействовать и, в соответствии с графиком осуществления своего плана действий, требовать использования наилучших имеющихся методов для новых источников в рамках категорий источников, которые Сторона определила как требующие принятия таких мер, с уделением особого внимания на начальном этапе категориям источников, указанным в Части II Приложения С; требование относительно использования наилучших имеющихся методов в отношении новых источников в рамках категорий, указанных в Части II, должно вводиться постепенно по мере возможности, но не позднее, чем через четыре года после вступления Конвенции в силу для данной Стороны (подпараграф (d) Статьи 5);
- Содействовать, в отношении указанных выше категорий, использованию наилучших видов природоохранной деятельности (подпараграф (d) Статьи 5);
- Содействовать, в соответствии со своим планом действий, применению наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении новых источников в рамках категорий источников, указанных в Части III Приложения С, которые не рассматривались Стороной в рамках приведенного выше подпункта (подпараграф (d) (ii) Статьи 5);
- Применительно к существующим источникам:
  - Содействовать, в соответствии со своим планом действий, применению наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении существующих источников в рамках категорий источников, указанных в Части II Приложения С, и в отношении источников, которые приводятся в Части III этого Приложения (подпараграф (d) (i) Статьи 5).

При использовании наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в вышеприведенных целях, Стороны должны учитывать общие указания относительно принятия мер по предотвращению и сокращению выбросов, изложенные в Приложении С, и руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, которые будут приняты в соответствии с решением Конференции Сторон (см. подпараграфы (d) и (e) Статьи 5).

Нижеследующий проект руководящих принципов по наилучшим имеющимся методам и указаний по наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к Статье 5 и Приложению С Конвенции был разработан Группой экспертов по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, созданной для этих целей на шестой сессии Межправительственного Комитета для ведения переговоров, наделенного мандатом на разработку международного имеющего обязательную юридическую силу документа об осуществлении международных мер в отношении определенных стойких

органических загрязнителей (см. UNEP/POPS/INC.6/22, параграф 75). Группа экспертов представила данные руководящие принципы и указания для рассмотрения и возможного принятия на первом совещании Конференции Сторон в рамках Стокгольмской конвенции, которое будет проводиться 2 – 6 мая 2005 года.

В соответствии со Статьей 5 Конвенции, данные руководящие принципы и указания, после принятия их по решению Конференции Сторон, должны учитываться при применении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности согласно подпараграфам (d) и (e) Статьи 5. Они могут также использоваться при принятии решений на уровне страны в ходе осуществления планов действий и других мероприятий, связанных с обязательствами сторон согласно Статье 5 и Приложению С.

I.B. Структура документа и применение руководящих принципов и указаний

Раздел I настоящего документа является вводной частью и включает изложение цели и структуры настоящего документа, краткое описание характеристик химических веществ, приведенных в Приложении С Стокгольмской конвенции, а также представляемых ими рисков; текст непосредственно имеющих отношение к данному вопросу положений Стокгольмской конвенции, Статьи 5 и Приложения С; краткое изложение мер, которые необходимо принять согласно вышеозначенным положениям; разъяснение взаимосвязи означенных положений с Базельской конвенцией о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением.

Раздел II содержит указания по рассмотрению альтернатив, включая контрольный перечень, который может применяться при использовании наилучших имеющихся методов в отношении новых источников, а также информацию по иным вопросам, затрагиваемым в Стокгольмской конвенции.

Раздел III включает общие указания, применимые принципы и описания параметров, характерных для категорий с множественными источниками.

Раздел IV представляет компиляцию резюме по каждой категории источников, рассматриваемых в разделах V и VI.

Разделы V и VI содержат конкретные руководящие принципы по каждой категории источников, приведенной в Части II и Части III Приложения С Стокгольмской конвенции. В рамках каждого из руководящих принципов в отношении конкретного источника приводится следующая информация:

- Описание процесса;
- Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С;
- Основные и дополнительные меры;
- Эксплуатационные нормативы;
- Эксплуатационные отчеты.

По каждому из руководящих принципов приводятся ссылки на справочные и библиографические материалы.

Полный перечень справочных и библиографических материалов по всем руководящим принципам и указаниям приводится на сайте: www.pops.int. Сайт может обновляться по мере поступления новых информационных источников.

I.C. Химические вещества, перечисленные в Приложении C: Определение, риски, токсичность

1. Какие химические вещества перечислены в Приложении C?

1.1. Определение

Химические вещества, перечисленные в Приложении C Стокгольмской конвенции, включают: полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибезофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ).

1.2. Характеристики

Химические вещества, перечисленные в Приложении C, кроме того, что они являются веществами с документированной токсичностью, обладают стойкостью, способностью к биоаккумуляции и переносу на большие расстояния. Стойкие химические вещества не являются быстро разложимыми в окружающей среде. Биоаккумулирующиеся химические вещества обычно являются жирорастворимыми и накапливаются в организмах высших трофических уровней, включая человека. Химические вещества, перечисленные в Приложении C, будучи полулетучими веществами, подвергаются серии испарений и конденсаций в окружающей среде, что способствует их переносу.

1.3. Применения

ПХДД и ПХДФ никогда не использовались в качестве товарной продукции, они также не являлись предметом преднамеренного производства в каких-либо иных, чем лабораторных целях.

ПХБ применялись в качестве охлаждающих и смазочных агентов в трансформаторах, конденсаторах и ином электрооборудовании, поскольку они трудно воспламеняемы и являются хорошими изоляторами. Среди продуктов, содержащих ПХБ, можно назвать арматуру люминесцентных светильников и электроприборы, содержащие ПХБ конденсаторы.

ГХБ широко использовался в качестве пестицида для фунгицидной обработки семян лука и сорго, пшеницы и других зерновых. ГХБ также использовался при изготовлении пиротехники, боеприпасов и синтетического каучука. Он также используется в качестве растворителя при производстве пестицидов.

Нижеследующие руководящие и принципы указания, тем не менее, применимы не к коммерческому производству ПХБ и ГХБ, а к тем процессам, которые ведут к непреднамеренному образованию и выбросу этих веществ.

2. Какие риски для человека представляют химические вещества, перечисленные в Приложении C?

2.1. Воздействие

Поскольку данные химические вещества присутствуют повсюду в окружающей среде, почти все живые существа, включая человека, подвергаются воздействию химических веществ, перечисленных в Приложении C. Такое воздействие происходит главным образом через жиросодержащие пищевые продукты, включая грудное молоко, но может также наблюдаться в аварийных ситуациях и в случае профессионального поражения. Ухудшение здоровья, связанное с таким воздействием, зависит от ряда факторов, включая уровень воздействия, длительность и частоту периодов воздействия.

2.2. ПХДД и ПХДФ

Большая часть информации о токсичности этих химических веществ основывается на экстенсивных исследованиях наиболее токсичного вещества из этой группы – 2,3,7,8 – тетрахлордибензо-п-диохина (ТХДД) на экспериментальных животных. ТХДД и родственные вещества могут оказывать широкий спектр воздействий на животных и вероятно могут оказывать многие из подобных воздействий на человека.

Международное агентство по изучению рака (МАИР) Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) на основе изучения случаев массированного аварийного и профессионального воздействия определило 2,3,7,8–ТХДД как наиболее токсичный из всех диоксинов, оказывающий канцерогенное воздействие на человеческий организм. Исследования на животных также показали повышенный риск раковых заболеваний в результате долговременного воздействия ПХДД/ПХДФ.

Воздействие ТХДД приводит у ряда экспериментальных животных к широкому спектру репродуктивных нарушений и аномалий развития, включая пониженную жизнеспособность, структурные изменения, замедление роста и функциональные нарушения. Также имеются данные о нейроповеденческих нарушениях, воздействии на иммунную и эндокринные системы, включая щитовидную железу. В результате полученных в экспериментах на животных данных, особенно при высоких дозах воздействия, но в некоторых случаях - при дозах, значимых для человеческого организма, ученные выражают озабоченность по поводу возможности подобного эффекта на организм человека, особенно воздействия в пренатальной фазе на развитие ребенка.

2.3. ПХБ

Наиболее часто встречаемыми проявлениями воздействия на здоровье людей экспозиции большим количествам ПХБ являются кожные заболевания. Исследования рабочих, подвергавшихся воздействию ПХБ, показали изменения в анализах мочи и крови, которые могут свидетельствовать о поражении печени. При массовых отравлениях в Юшо (Yusho)(Япония) и Ю-Ченг (Yucheng)(Тайвань), в каждом из которых пострадало около 2000 человек, люди подвергались воздействию высоких концентраций ПХБ и ПХДФ, поступавших в их организм с загрязненным рисовым маслом. Согласно данным МАИР, в обеих когортах встречаемость заболеваний печени со смертельным исходом была в 2-3 раза выше, чем в среднем по стране. В результате воздействия ПХБ на общее население кожные заболевания и заболевания печени маловероятны. В большинстве исследований воздействия ПХБ на здоровье общего населения изучались дети матерей, подвергшихся экспозиции ПХБ.

МАИР определило, что ПХБ вероятно могут иметь канцерогенный эффект на организм человека. Некоторые исследования групп рабочих показали, что воздействие ПХБ ассоциируется с некоторыми видами раковых заболеваний человека, таких как рак печени и желчевыводящих протоков. Крысы, поедавшие пищу с высоким содержанием ПХБ в течение двух лет, заболевали раком печени.

ПХБ может также ассоциироваться с эндокринными нарушениями и аномалиями развития. Женщины, подвергавшиеся воздействию относительно высоких уровней ПХБ на рабочем месте, либо потреблявшие в больших количествах рыбу, загрязненную ПХБ, рожали детей несколько меньшего веса, чем дети матерей, не подвергшихся такой экспозиции. У младенцев, рожденных от матерей, потреблявших загрязненную ПХБ рыбу, также выявлялись аномалии по результатам поведенческого тестирования. Некоторые из таких аномалий, например нарушения моторных навыков и снижение кратковременной памяти, продолжались в течение нескольких лет.

2.4. ГХБ

Департамент по вопросам здравоохранения и сферы услуг США определил, что ГХБ может с достаточным основанием относиться к канцерогенным веществам. Исследования на животных показали, что долговременное потребление в пищу

больших количеств ГХБ может нанести урон печени, щитовидной железе, нервной системе, костной ткани, почкам, крови, иммунной и эндокринной системам.

3. Как измеряется токсичность химических веществ, перечисленных в Приложении С?

3.1. Токсический эквивалент

Наиболее токсичные вещества из группы ПХДД/ПХДФ имеют хлор во 2, 3, 7 и 8 позиции. Наибольшей токсичностью среди ПХБ обладают вещества, в которых молекула может принимать планарную структуру, аналогичную ПХДД/ПХДФ. Токсичность смесей этих веществ оценивается через токсический эквивалент (TEQ).

Для оценки TEQ в отношении смеси, объем каждого из токсичных компонентов группы умножается на его весовой коэффициент относительно наиболее токсичного вещества - 2,3,7,8 ТХДД. Этот весовой коэффициент называется токсическим эквивалентным фактором (TEF). Первая схема таких коэффициентов по 17 ПХДД/ПХДФ была составлена Комитетом НАТО по вызовам, стоящим перед современным обществом, в 1988 году и была названа I-TEFs. В 1997 году ВОЗ составил таблицу TEF для двадцати девяти из 419 ПХДД, ПХДФ и ПХБ (Таблица 1). ГХБ не имеет приписанного ему TEF.

3.2. Толерантная доза

Толерантная дневная доза (TDI) определяется как количество потребленного химического вещества на килограмм массы тела в день, которое не должно приводить к выраженным нарушениям здоровья при потреблении в таком количестве ежедневно в течение жизни. По определению ВОЗ, принятому в 1998 году, TDI в отношении химических веществ, характеризующихся TEQ, составляет 1-4 пг/кг массы тела в день.[1] В 2001 году Совместная комиссия экспертов по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установила предварительный уровень толерантной месячной дозы (PTMI) в 70 пг/кг массы тела в месяц, что примерно соответствует 2,3 пг/кг массы тела в день.

Таблица 1. Коэффициенты токсического эквивалента

Конгенер	ВОЗ/97 TEFs для млекопитающих	I-TEFs
ПХДД		
2,3,7,8-ТХДД	1	1
1,2,3,7,8-ПеХДД	1	0.5
1,2,3,4,7,8- ГкХДД	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9- ГкХДД	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8- ГкХДД	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8- ГпХДД	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9- ОХДД	0.0001	0.001
ПХДФ		

[1] 1 пг (пикограмм) = 1×10^{-15} килограмм (1×10^{-12} грам).

Конгенер	ВОЗ/97 TEFs для млекопитающих	I-TEFs
2,3,7,8-ТХДФ	0.1	0.1
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0.05	0.05
2,3,4,7,8- ПеХДФ	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8- ГкХДФ	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9- ГкХДФ	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8- ГкХДФ	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8- ГкХДФ	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-ОХДФ	0.0001	0.001
ПХБ		
No.ИЮПАК (IUPAC) Структура		
77 3,3',4,4'-ТХБ	0.0001	Нет данных.
81 3,4,4',5-ТХБ	0.0001	
105 2,3,3',4,4'-ПеХБ	0.0001	
114 2,3,4,4',5- ПеХБ	0.0005	
118 2,3',4,4',5- ПеХБ	0.0001	
123 2',3,4,4',5- ПеХБ	0.0001	
126 3,3',4,4',5- ПеХБ	0.1	
156 2,3,3',4,4',5- ГхХБ	0.0005	
157 2,3,3',4,4',5'- ГхХБ	0.0005	
167 2,3',4,4',5,5'- ГхХБ	0.00001	
169 3,3',4,4',5,5'- ГхХБ	0.01	
189 2,3,3',4,4',5,5'- ГпХБ	0.0001	

Ссылки на источники

Документы

Government of Japan. 2003. *Dioxins*. Information pamphlet. Government of Japan, Ministry of the Environment, Environmental Management Bureau, Office of Dioxins Control.

Веб-сайты

International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs.

www.monographs.iarc.fr

Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Fifty-seventh meeting, Rome, 5-14 June 2001, SUMMARY AND CONCLUSIONS. www.fao.org/es/esn/jecfa/index_en.stm.

United States Center for Disease Control. *TOXFAQs for Hexachlorobenzene*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/tfacts90.html.

United States Center for Disease Control. *TOXFAQs for Polychlorinated Biphenyls*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.html.

WHO (World Health Organization). *Dioxins and Their Effect on Human Health.* WHO, Geneva. www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/.

I.D. Статья 5 и Приложение С Стокгольмской конвенции

Вставка 1. Статья 5 Стокгольмской конвенции

СТАТЬЯ 5

Меры по сокращению или ликвидации выбросов в результате непреднамеренного производства

Каждая Сторона, как минимум, принимает следующие меры, направленные на сокращение совокупных выбросов из антропогенных источников каждого из химических веществ, перечисленных в Приложении С, в целях их постоянной минимизации и там, где это осуществимо, окончательного устранения:

(a) разрабатывает план действий или, если это необходимо, региональный или субрегиональный план действий в течение двух лет после вступления в силу настоящей Конвенции для этой Стороны и впоследствии осуществляет его в качестве составной части плана осуществления, указанного в статье 7, предназначенного для идентификации, определения свойств и решения вопросов выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, а также для содействия осуществлению подпунктов "b" - "e". План действий включает следующие элементы:

(i) Оценка существующих и прогнозируемых выбросов, включая разработку и ведение кадастров источников и оценку выбросов с учетом категорий источников, указанных в Приложении С;

(ii) Оценка эффективности законов и политики Стороны, направленных на урегулирование таких выбросов;

(iii) Стратегии, направленные на выполнение обязательств, с учетом оценок, упомянутых в подпунктах "i" и "ii";

(iv) Меры по содействию просвещению, подготовке кадров и повышению осведомленности по вопросам, касающимся этих стратегий;

(v) Проведение каждые пять лет обзора хода реализации стратегий и достигнутого благодаря им успеха в деле выполнения обязательств, предусмотренных в рамках этого пункта; такие обзоры включаются в доклады, представляемые в соответствии со статьей 15;

(vi) График выполнения плана действий, в том числе намеченных в нем стратегий и мер;

(b) Содействует применению имеющихся, осуществимых и практических мер, которые могли бы оперативным образом обеспечить либо ликвидацию источника, либо реальное и существенное сокращение уровней выбросов;

(c) содействует разработке и, если она считает это необходимым, требует использования заменяющих или видоизмененных материалов, продуктов и процессов в целях предупреждения образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, с учетом общих указаний в отношении мер по предотвращению и сокращению выбросов, изложенных в Приложении С, а также руководящих принципов, которые будут приняты в соответствии с решением Конференции Сторон;

(d) содействует и, в соответствии с графиком осуществления своего плана действий, требует использования наилучших имеющихся методов для новых источников в рамках категорий источников, которые Сторона определила как требующие принятия таких мер в рамках своего плана действий, с уделением особого внимания на начальном этапе категориям источников, указанным в части II Приложения С. В любом случае требование относительно использования наилучших имеющихся методов в отношении новых источников в рамках категорий, указанных в части II данного Приложения, должно вводиться постепенно по мере возможности, но быть введено не позднее чем через четыре года после вступления Конвенции в силу для данной Стороны. В отношении указанных категорий Стороны учитывают общие указания относительно принятия мер по предотвращению и сокращению выбросов, изложенные в этом Приложении, и руководящие принципы относительно наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности,

которые будут приняты в соответствии с решением Конференции Сторон;

(e) содействует в соответствии со своим планом действий применению наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении:

(i) существующих источников в рамках категорий источников, указанных в части II Приложения C, и в отношении источников, которые приводятся в части III этого Приложения; и

(i) (ii) новых источников в рамках категорий источников, указанных в части III Приложения C, которые Стороной не рассматривались в рамках подпункта "d".

При использовании наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности Стороны должны учитывать общие указания относительно принятия мер по предотвращению и сокращению выбросов, изложенные в Приложении C, и руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, которые будут приняты в соответствии с решением Конференции Сторон;

(f) для целей настоящего пункта и Приложения C:

(i) "наилучшие имеющиеся методы" означают наиболее эффективный и продвинутый этап в разработке мероприятий и методов их применения, которые указывают на практическую приемлемость конкретных методов обеспечения в принципе основы для ограничения выбросов, призванные предупреждать и, там, где это осуществимо, в целом обеспечивать сокращение выбросов химических веществ, перечисленных в части I Приложения C, и их воздействия на окружающую среду в целом. В этом отношении:

(ii) "методы" включают как принимаемую технологию, так и то, каким образом установки проектируются, строятся, эксплуатируются, функционируют и выводятся из эксплуатации;

(iii) "имеющиеся" методы означают методы, доступные для оператора, а также разработанные в масштабах, допускающих применение в соответствующем промышленном секторе при экономически и технически осуществимых условиях с учетом затрат и преимуществ;

(iv) "наилучшие" означает наиболее эффективные достижения высокого общего уровня охраны окружающей среды в целом;

(v) "наилучшие виды природоохранной деятельности" означают применение наиболее приемлемого сочетания мер и стратегий регулирования природоохранной деятельности;

(vi) "новый источник" означает любой источник, строительство или значительные модификации которого начаты по крайней мере через год после даты:

a. вступление в силу настоящей Конвенции для данной Стороны; или

b. вступление в силу для данной Стороны поправки к Приложению C, когда данный источник начинает подпадать под положения настоящей Конвенции лишь в силу этой поправки;

(g) значения предельных выбросов или стандарты эффективности могут использоваться Стороной для выполнения обязательств, касающихся наилучших имеющихся методов в рамках пункта 3.

Вставка 2. Приложение С к Стокгольмской конвенции

Приложение С

НЕПРЕДНАМЕРЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Часть I. Стойкие органические загрязнители, в отношении которых должны соблюдаться требования, предусмотренные в Статье 5

Данное Приложение относится к перечисленным ниже стойким органическим загрязнителям в случае их непреднамеренного образования и выброса из антропогенных источников:

Химическое вещество
Полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны (ПХДД/ПХДФ) Гексахлорбензол (ГХБ) (N КАС: 118-74-1) Полихлорированные дифенилы (ПХД)

Часть II. Категории Источников

Непреднамеренное образование и выброс дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, гексахлорбензола и полихлорированных дифенилов происходят при осуществлении термических процессов в присутствии органического вещества и хлора в результате неполного сгорания или прохождения химических реакций. В приводимые ниже категории включены промышленные источники, способные привести к сравнительно высокому уровню образования таких химических веществ и их выбросам в окружающую среду:

(a) установки для сжигания отходов, включая установки для совместного сжигания бытовых, опасных или медицинских отходов или осадка сточных вод;

(b) цементные печи для сжигания опасных отходов;

(c) производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ для отбеливания;

(d) следующие термические процессы в металлургической промышленности:

(i) вторичное производство меди;

(ii) агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности;

(iii) вторичное производство алюминия;

(ii) (iv) вторичное производство цинка.

Часть III: Категории источников

Непреднамеренное производство и выброс полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, гексахлорбензола и полихлорированных дифенилов также могут иметь место в случае источников, подпадающих под следующие категории, включающие:

(a) открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок;

(b) термические процессы на предприятиях металлургической промышленности, не упомянутые в части II;

(c) источники, связанные с процессами сжигания в домашних хозяйствах;

(d) сжигание ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы и в промышленных котлах;

(e) установки для сжигания древесины и других видов топлива из биомассы;

(f) конкретные процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом непреднамеренно образующихся стойких органических загрязнителей, прежде всего производство хлорфенолов и хлоранила;

(g) крематории;

(h) транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине;

(i) уничтожение туш животных;

(j) крашение (с использованием хлоранила) и отделка (при помощи экстрагирования щелочью) в текстильной и кожевенной промышленности;

(k) установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей;
(l) обработка медных кабелей тлеющим огнем;
(a) (m) предприятия по переработке отработанных масел.

Часть IV. Определения

1. Для целей настоящего Приложения:
   (a) "полихлорированные дифенилы" означают ароматические соединения, образованные таким образом, что атомы водорода в молекуле дифенила (два бензоловых кольца, соединенных вместе одной углерод - углеродной связью) могут быть замещены атомами хлора, число которых доходит до десяти;
   (b) "полихлорированные дибензо-п-диоксины" и "полихлорированные дибензофураны" представляют собой трехъядерные ароматические соединения, образованные двумя бензоловыми кольцами, соединенными двумя атомами кислорода в случае полихлорированных дибензо-п-диоксинов и одним атомом кислорода и одной углерод - углеродной связью в случае полихлорированных дибензофуранов, и атомы водорода которых могут быть заменены атомами хлора, число которых доходит до восьми.

2. В этом Приложении токсичность полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов выражается с помощью понятия токсичной эквивалентности, которая позволяет измерить аналогичную диоксинам относительную токсичную активность родственных полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов и планарных полихлорированных дифенилов по отношению к 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксинам. Значения фактора токсичной эквивалентности, которые будут использоваться для целей настоящей Конвенции, согласуются с установленными международными стандартами начиная с принятых Всемирной организацией здравоохранения в 1998 году значений фактора токсичной эквивалентности для млекопитающих в отношении полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов и планарных полихлорированных дифенилов. Концентрации выражаются в токсичных эквивалентах.

Часть V. Общие руководящие указания, касающиеся наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности

В настоящем разделе приводятся предназначенные для Сторон общие руководящие указания, касающиеся предотвращения или сокращения выбросов химических веществ, перечисленных в Части I.

A. Общие меры по предотвращению, касающиеся как наилучших имеющихся методов, так и наилучших видов природоохранной деятельности

Приоритетное внимание должно уделяться рассмотрению подходов к предотвращению образования и выбросов химических веществ, перечисленных в части I. К эффективным мерам могут быть отнесены следующие:
(a) использование малоотходной технологии;
(b) использование менее опасных химических веществ;
(c) содействие распространению практики рекуперации и рециркуляции отходов и веществ, которые образуются и используются в рамках того или иного процесса;
(d) замена исходных материалов в тех случаях, когда они представляют собой стойкие органические загрязнители или когда имеется непосредственная связь между материалами и выбросами стойких органических загрязнителей из источника;
(e) рациональное хозяйствование и программы в области профилактического ремонта;

(f) усовершенствование методов регулирования отходов в целях прекращения открытого или иного неконтролируемого сжигания отходов, включая сжигание свалок мусора. При рассмотрении предложений о строительстве новых установок по удалению отходов внимание следует уделять таким альтернативам, как мероприятия по максимальному сокращению образования бытовых и медицинских отходов, включая восстановление ресурсов, повторное использование, рециркуляцию, разделение отходов и содействие использованию продуктов, которые приводят к образованию меньшего объема отходов. На основе этого подхода должны тщательно рассматриваться вопросы охраны здоровья человека;
(g) максимальное сокращение этих веществ, присутствующих в продуктах в виде загрязнителей;
(c) (h) необходимость избегать использования элементарного хлора или химических веществ,

образующих элементарный хлор, в качестве отбеливающего агента.

B. Наилучшие имеющиеся методы

Концепция наилучших имеющихся методов не преследует цели предписывать какие-либо конкретные методы или технологии, а направлена на обеспечение учета технических характеристик соответствующей установки, ее географического положения и местных природных условий. Соответствующие методы регулирования, направленные на уменьшение выбросов химических веществ, перечисленных в части I, в целом одинаковы. При определении наилучших имеющихся методов следует уделять особое внимание, как в целом, так и в конкретных случаях, следующим факторам, не забывая при этом о вероятных расходах и выгодах, связанных с той или иной мерой, и об учете соображений предосторожности и профилактики:

(a) общие соображения:

(i) характер, последствия и масса соответствующих выбросов: методы могут варьироваться в зависимости от размеров источника;
(ii) сроки ввода в эксплуатацию новых или уже существующих установок;
(iii) время, необходимое для внедрения наилучшего имеющегося метода;
(iv) объем потребления и характер сырьевых материалов, используемых в конкретном процессе, и его энергоэффективность;
(v) необходимость предупреждения или сведения к минимуму совокупного воздействия выбросов на окружающую среду и рисков для нее;
(vi) необходимость предупреждения аварий и сведения к минимуму их последствий для окружающей среды;
(vii) необходимость обеспечения санитарно-гигиенических требований на рабочих местах и правил техники безопасности;
(viii) сопоставимые процессы, установки или эксплуатационные методы, которые были успешно опробованы на уровне промышленных предприятий;
(ix) технические новшества и изменения в области научных знаний и понимания тех или иных вопросов;

(b) меры общего характера по уменьшению выбросов: при рассмотрении предложений о строительстве новых установок или значительной модификации существующих установок с использованием процессов, при которых происходит выброс химических веществ, перечисленных в настоящем Приложении, следует уделять первоочередное внимание альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс таких химических веществ. В случаях, когда будет вестись строительство или значительная модификация таких установок, в дополнение к мерам по предупреждению выбросов, изложенным в разделе A части V, следующие меры по сокращению выбросов также могли бы учитываться при определении наилучших имеющихся методов:
(i) использование усовершенствованных методов очистки дымового газа, например термическое или каталитическое сжигание или окисление, осаждение или абсорбция пыли;
(ii) обработка остатков, сточных вод, отходов и осадка сточных вод, например путем термического воздействия или перевода их в инертную систему или с применением химических процессов по их детоксификации;
(iii) изменения в характере процесса, ведущие к сокращению или устранению выбросов, например переход на замкнутые системы;
(iv) модификация технологических процессов для обеспечения полного сгорания, что позволит предотвратить образование химических веществ, перечисленных в настоящем Приложении, на основе контроля за такими параметрами, как температура сжигания или период сохранения.

C. Наилучшие виды природоохранной деятельности

Конференция Сторон может разработать указания относительно наилучших видов природоохранной деятельности.

I.E. Взаимосвязь с Базельской конвенцией

Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением была принята в 1989 году и вступила в силу 1992 году. Базельская конвенция является еще одним глобальным соглашением, помимо Стокгольмской конвенции, имеющим прямое отношение к наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности по контролю за химическими веществами, перечисленными в Приложении С Стокгольмской конвенции. Базельская конвенция возлагает на страны-экспортеры ответственность за обеспечение экологически безопасного обращения с опасными отходами в процессе их перевозки и в стране-импортере. Конвенция налагает на являющиеся Сторонами страны обязательства, среди прочего, по минимизации производства опасных отходов; обеспечению адекватных установок по утилизации; а также обеспечению экологически безопасного управления отходами.

Заключительный раздел Статьи 6 Стокгольмской конвенции, посвященной мерам по сокращению или ликвидации выбросов, связанных с запасами и отходами, предусматривает, что Конференция Сторон Стокгольмской конвенции «тесно сотрудничает с соответствующими органами Базельской конвенции … среди прочего, для установления, когда это необходимо, уровней концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении…С, для определения низкого содержания стойких органических загрязнителей в соответствии с подпунктом (d) (ii) параграфа 1.».[2]

С учетом изложенных задач Стороны Базельской конвенции разработали Руководящие Принципы по техническим вопросам, которые были приняты на седьмом совещании Конференции Сторон Базельской конвенции в октябре 2004 года; ожидается, что Конференция Сторон Стокгольмской конвенции учтет эти руководящие принципы, в их текущем или обновленном виде, в качестве руководства, среди прочего, в отношении наилучших имеющихся методов в аспекте их применения для уничтожения или необратимого преобразования стойких органических загрязнителей как отходов. Руководящие Принципы по техническим вопросам могут использоваться для описания наилучших имеющихся методов и могут рассматриваться как указания на уровни уничтожения и удаления, возможные при оптимальных условиях.

[2] Статья 6, параграф 1 (d) (ii) Стокгольмской конвенции гласит, что каждая Сторона: «(d) принимает соответствующие меры для обеспечения того, чтобы такие отходы, включая продукты и изделия, превратившиеся в отходы … (ii) удалялись таким образом, чтобы содержащиеся в них стойкие органические загрязнители уничтожались или необратимо преобразовывались и не проявляли свойств стойких органических загрязнителей или удалялись иным экологически безопасным образом в том случае, если уничтожение или необратимое преобразование не являются экологически предпочтительным вариантом или содержание стойких органических загрязнителей низкое, с учетом международных правил, стандартов и руководящих принципов, включая те, которые могут быть разработаны в соответствии с пунктом 2 и соответствующих глобальных и региональных режимов, определяющих регулирование опасных отходов».

Раздел II
Рассмотрение альтернатив применения наилучших имеющихся методов

II.A. Рассмотрение альтернатив в Стокгольмской конвенции

Статья 5 и Приложение С Стокгольмской конвенции, рассматриваемые совместно, предполагают, что в случае, когда Стороны требуют использования наилучших имеющихся методов в отношении новых источников, они должны это делать таки образом, чтобы уделять приоритетное внимание альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С к Конвенции. В частности:[1]

- Каждая Сторона Стокгольмской конвенции «содействует и, в соответствии с графиком осуществления своего плана действий, требует использования наилучших имеющихся методов для новых источников в рамках категорий источников, которые Сторона определила как требующие принятия таких мер в рамках своего плана действий, с уделением особого внимания на начальном этапе категориям источников, указанным в Части II Приложения С. … При использовании наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности Стороны должны учитывать общие указания относительно принятия мер по предотвращению и сокращению выбросов, изложенные в Приложении С, и руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, которые будут приняты в соответствии с решением Конференции Сторон.»[2]
- При определении «мер по предотвращению, касающихся как наилучших имеющихся методов, так и наилучших видов природоохранной деятельности, … приоритетное внимание должно уделяться рассмотрению подходов к предотвращению образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Части I.»[3]
- «Концепция наилучших имеющихся методов не преследует цели предписывать какие-либо конкретные методы или технологии, а направлена на обеспечение учета технических характеристик соответствующей установки, ее географического положения и местных природных условий»[4]
- В условиях, когда государственные органы определяют, какие наилучшие имеющиеся методы должны быть использованы, и «при рассмотрении предложений о строительстве новых установок или значительной модификации существующих установок с использованием процессов, при которых происходит выброс химических веществ, перечисленных в настоящем Приложении, следует уделять первоочередное внимание альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс таких химических веществ.»[5]

Стороны могут использовать нижеследующие руководящие указания по рассмотрению альтернатив в обстоятельствах, когда Стороны требуют применения наилучших имеющихся методов в отношении новых источников.

---

1 В нижеследующем тексте в кавычках приводятся прямые цитаты из означенных разделов Конвенции.

2 См. Статья 5 (d).

3 См. Приложение С, Часть V, раздел А.

4 См. Приложение С, Часть V, раздел В.

5 См. Приложение С, Часть V, раздел В, подпараграф (b).

II.B. Рассмотрение альтернатив в отношении новых источников: применение контрольного перечня

1. Стокгольмская конвенция и новые источники

В определенных обстоятельствах Стороны обязаны требовать использования наилучших имеющихся методов в отношении конкретных новых источников.[6] Это происходит в случае рассмотрения предложений о строительстве или значительной модификации установки, подпадающей под категорию источника, определенную Стороной в своем плане действий как требующую применения наилучших имеющихся методов (с уделением особого внимания на начальном этапе категориям источников, указанным в Части II Приложения С Стокгольмской конвенции). В таких случаях приоритетное внимание должно уделяться альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С.

В этой связи Стокгольмская конвенция ставит далеко идущие задачи. Она поощряет поиск процессов, методов и практик, при которых предотвращается образование и выброс стойких органических загрязнителей, а также призывает Стороны уделять этому приоритетное внимание. Однако, эти положения не должны интерпретироваться в том смысле, что необходимо избегать сооружений, потенциально способных к образованию и выбросу в окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С – таких, какие подпадают под категорию источников, перечисленных в Частях II и III Приложения С. Полное их устранение может быть не практичным и не оправданным экономически, поскольку источники, перечисленные в Частях II и III, имеют полезное применение. Термин «аналогичная полезность» в Приложении С может в широком смысле пониматься как учитывающий реальную выполнимость различных вариантов, включая первоначально предложенную новую установку, а также возможные альтернативные предложения.

2. Подход к рассмотрению альтернатив на основе контрольного перечня

Лицам, принимающим решения, предлагается воспользоваться контрольным перечнем при рассмотрении альтернатив по использованию наилучших имеющихся методов применительно к предложению о строительстве новой установки или значительной модификации существующей установки, использующей процессы, в результате которых происходит выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С.

При этом такие лица должны принимать во внимание общий контекст концепции устойчивого развития и должны полностью учитывать экологические, социально-экономические факторы, а также факторы обеспечения здоровья и безопасности. Ниже приводятся основные составляющие подхода на основе контрольного перечня:

2.1. Рассмотрение предлагаемого нового сооружения в контексте концепции устойчивого развития

Лица, принимающие решения, должны проводить рассмотрение предложения о строительстве новой установки или значительной модификации существующей установки, использующей процессы, в результате которых может произойти выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С, в контексте принятых в стране планов устойчивого развития. Целью такого рассмотрения является достижение наилучшего понимания предложения в отношении данного сооружения и его предполагаемой полезности в соотнесении с социальными, экономическими и экологическими факторами и

[6] См. Статья 5 (d).

концепцией устойчивого развития. Необходимо также проанализировать доступность и практичность мер общего характера для снижения выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, например мер, перечисленных в Приложении С, Часть V, раздел В, подпараграф (b), пункты (i) – (iv).

2.2. Определение возможных и доступных альтернатив

При рассмотрении предлагаемых новых источников химических веществ, перечисленных в Приложении С и включенных в план действий Стороны, необходимо предпринять усилия по идентификации имеющихся альтернативных процессов, методов или практики, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс этих химических веществ. Необходимо учитывать имеющиеся руководства, предлагающие альтернативные варианты таких процессов, методов и практики (например, руководства Базельской конвенции, Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), Организации ООН по вопросам продовольствия и сельского хозяйства (ФАО), иных межправительственных и правительственных органов).

Для того, чтобы способствовать Сторонам в идентификации возможных имеющихся и адекватных альтернатив, Секретариат Конвенции должен, во исполнение своей роли органа посредничества в области информации согласно Статье 9, составить и предоставить Сторонам компендиум по имеющимся процессам, методам и практикам, при которых предотвращается образование и выброс в окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С, и которые могут быть использованы как адекватные альтернативы сооружениям и процессам, при которых образуются и выбрасываются такие химические вещества. При разработке и поддержке данного элемента механизма посредничества необходимо:

- Придерживаться принципа прозрачности;
- Обеспечивать обновление информации;
- Предоставлять информацию, которую Стороны могут использовать таким образом, чтобы полностью учесть конкретные обстоятельства развивающихся стран и некоторых стран с переходной экономикой;
- Предоставлять информацию, которую Стороны могут использовать при рассмотрении региональных различий, и которая поможет им обратить особое внимание на вопросы устойчивого развития, с учетом экологических, социально-экономических факторов, вопросов охраны здоровья и безопасности.

2.3. Проведение сравнительной оценки имеющегося предложения и выявленных возможных и доступных альтернатив

После того, как будут определены возможные и доступные альтернативы, лица, принимающие решения, должны провести сравнительную оценку различных вариантов, включая первоначальное предложение по новому сооружению, а также все возможные альтернативы, которые могут быть рассмотрены. В некоторых случаях и применительно к некоторым видам сооружений наиболее уместным будет проведение такой сравнительной оценки местными или районными органами власти. Однако во многих случаях с точки зрения перспектив устойчивого развития может быть более уместным, если такая сравнительная оценка будет проводиться на ином стратегическом или политическом уровне. При проведении сравнительной оценки следует обратить внимание на соответствующие пункты примерного перечня вопросов, приведенного в Приложении F («Информация о социально-экономических соображениях»), а также на соответствующие критерии, приведенные в Приложении С, Части V, разделах А и В.

2.4. Приоритетные соображения

Одной из предлагаемых альтернатив должно уделяться приоритетное внимание по сравнению с другими предложениями, включая первоначальное предложение по

сооружению, если на основании сравнительной оценки, описанной выше в параграфе 2.3, и на основе применения соответствующих соображений и критериев из Приложения F и Приложения C к Конвенции, идентифицированная доступная альтернатива:

- Позволяет предотвратить образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении C;
- Имеет аналогичную полезность;
- В достаточной мере соответствует планам устойчивого развития страны, при учете эффективной интеграции социальных, экономических, экологических факторов, а также факторов охраны здоровья и безопасности.

II.C. Прочие положения Стокгольмской конвенции

1. Соображения охраны здоровья, безопасности и экологии

Статья 1 гласит, что «цель настоящей Конвенции заключается в охране здоровья человека и окружающей среды от стойких органических загрязнителей». При проведении сравнительной оценки первоначально предложенных сооружений и возможных и доступных альтернатив (как в разделе II B, параграфе 2.3 настоящих руководящих принципов) необходимо самым тщательным образом учитывать соображения охраны здоровья, безопасности и экологии.

Последствия предлагаемых альтернатив для здоровья, безопасности и экологии должны соотноситься с соответствующими последствиями первоначального предложения по сооружению. Результат такого сравнения должен являться важным компонентом при оценке «аналогичной полезности» и при определении практичности и осуществимости предложения.

2. Социальные и экономические соображения

В Приложении F к Стокгольмской конвенции говорится о необходимости обеспечения соответствующей информации, касающейся социально-экономических соображений, которые связаны с возможными мерами регулирования, что позволило бы Конференции Сторон принять надлежащие решение. Это также является исходной точкой для составления полезного перечня социальных и экономических соображений и критериев, которыми могут воспользоваться органы власти при проведении сравнительной оценки первоначально предложенных сооружений и идентификации возможных и доступных альтернатив согласно пункту 3 контрольного перечня (раздел II B, параграф 2.3 настоящих руководящих принципов). При оценке сделанного предложения и имеющихся альтернатив, необходимо учитывать следующие критерии, многие из которых включены в Приложение F к Стокгольмской конвенции:

- Техническая осуществимость;
- Затраты, включая затраты на охрану окружающей среды и здравоохранение;
- Экономическая эффективность;
- Эффективность (инфраструктурные возможности, включая наличие хорошо подготовленного персонала);
- Риски;
- Наличие;
- Доступность;
- Простота использования («дружественность» по отношению к оператору);

- Позитивные или негативные последствия для общества, включая здравоохранение (общественное здравоохранение, санитария окружающей среды и гигиена труда); сельское хозяйство (включая аквакультуру и лесоводство); биоразнообразие; экономические аспекты; прогресс в деле достижения устойчивого развития и социальные издержки.

3. Соображения, изложенные в Приложении C

Все соответствующие положения разделов A и B Части V Приложения C должны приниматься во внимание при работе над пунктами 2 и 3 контрольного перечня (раздел II B, параграфы 2.2 и 2.3 настоящих руководящих принципов).

Раздел III
Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности: Руководящие указания, принципы и соображения, являющиеся общими для всех источников

III.A. Руководящие указания

1. Общие соображения

Статья 5 Стокгольмской конвенции накладывает на Стороны обязательства разработать, в течение двух лет после вступления в силу настоящей Конвенции для этой Стороны, план действий, предназначенный для идентификации, определения свойств и решения вопросов выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. В настоящее время перечислены полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), а также гексохлорбензол (ГХБ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) в случае их непреднамеренного производства.

План действий, который должен составлять часть национального плана осуществления, который Сторона разрабатывает согласно Статье 7 Конвенции, должен включать стратегии, направленные на выполнение обязательств по сокращению или ликвидации выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, а также график выполнения плана действий. В данном плане должны определяться приоритетные действия, включая действия в отношении тех категорий источников, которые представляют наиболее экономически эффективные возможности для сокращения или ликвидации выбросов. План также должен включать реестр выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

В соответствии с графиком выполнения плана действий и при учете руководящих принципов, которые будут приняты Конференцией Сторон, Стороны должны содействовать, а в некоторых случаях требовать использования наилучших имеющихся методов и содействовать использованию наилучших видов природоохранной деятельности в отношении идентифицированных источников выбросов. Стороны также должны содействовать разработке и, если они считают это необходимым, требовать использования заменяющих материалов и процессов в целях предупреждения образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

2. Политические, законодательные вопросы и вопросы управления

То, каким образом правительство будет способствовать или требовать использования наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, будет различным в каждой стране, в зависимости от ее законодательной структуры и социально-экономических условий. Возможные стратегии осуществления будут включать составление отчетов по оценкам выбросов, представление информации для общественности, разработку образовательных программ, добровольных программ участия промышленности, принятие экономических и нормативно-правовых документов. Эти вопросы должны быть затронуты в национальном плане действий Стороны.

Виды мероприятий, которые будут предлагаться как рекомендуемые или требуемые в качестве наилучших имеющихся методов для сокращения или ликвидации выбросов химических веществ из Приложения С, могут подразделяться на следующие категории: переход на альтернативные процессы; первоначальные меры для предотвращения образования химических веществ, перечисленных в Приложении С; и последующие меры по контролю и сокращению выбросов этих химических веществ.

3. Научные и технические вопросы

Научные разработки в отношении измерения выбросов и уровней присутствия в окружающей среде химических веществ, перечисленных в Приложении С, а также оценки «наилучших» имеющихся методов и «наилучших» видов природоохранной деятельности будут усовершенствоваться со временем. Настоящее руководство будет постоянно обновляться для того, чтобы отвечать этим изменениям.

В Конвенции термин «наилучшие» определяется как «наиболее эффективные достижения высокого общего уровня охраны окружающей среды в целом» (см. подпараграф (f) (iv) Статьи 5).

4. Экономические и социальные последствия

В зависимости от процесса, являющегося источником химических веществ, перечисленных в Приложении С, фактором при определении того, что является «наилучшими» имеющимися методами и «наилучшими» видами природоохранной деятельности являются экономические и социальные условия в стране. В том случае, когда процессы являются относительно крупномасштабными, капиталоемкими и характеризующимися высокой и постоянной производительностью (например, цементные печи для сжигания опасных отходов, агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности, установки по сжиганию ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы), технологии и практика, применяемые на соответствующих предприятиях, аналогичны по всему миру. В таких случаях наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности могут применяться во всех странах достаточно аналогичным образом. Там же, где процессы являются относительно маломасштабными (крематории, бытовое отопление и приготовление пищи, промышленные котлы, транспортные средства), либо включают утилизацию отходов (сжигание отходов, открытое сжигание отходов), имеющиеся технологии и практика могут значительно различаться в разных странах. В этих случаях для определения наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности потребуется проведение анализа экономической оправданности различных имеющихся альтернатив. Таким образом, «наилучший» может означать наилучший вариант, который является экономически оправданным в имеющихся социально-экономических условиях.

5. Сопоставление новых и существующих источников

Применительно к новым источникам химических веществ, подпадающих под категории источников, требующих использования наилучших имеющихся методов согласно национальному плану действий, Стороны должны в первую очередь обратить внимание на категории источников, указанные в Части II Приложения С. Стороны должны вводить требования относительно использования наилучших имеющихся методов в отношении новых источников в рамках категорий, указанных в Части II Приложения С, постепенно по мере возможности, но не позднее, чем через четыре года после вступления Конвенции в силу для данной Стороны. Для категории источников, идентифицированных в плане действий как требующих использования наилучших имеющихся методов, необходимо способствовать применению наилучших имеющихся методов. Стороны должны содействовать использованию наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении тех новых источников, которые не требуют применения действий согласно плану действий Стороны.

Использование наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении новых источников обеспечивает максимальное сокращение выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. Оно также позволяет учитывать означенные методы и практику при конструировании и эксплуатации сооружения на той стадии, когда это можно сделать экономически эффективно. Учитывая весь спектр промышленной и иной деятельности, национальная стратегия устойчивого развития должна отражать потребность обеспечения того, чтобы инвестиции в национальную экономику производились в соответствии с настоящими указаниями и руководящими принципами.

Использование наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности в отношении существующих источников, идентифицированных в национальном плане Стороны, должно осуществляться в соответствии с планом действий Стороны.

Решение проблем существующих источников является хорошей возможностью для Стороны по сокращению совокупных выбросов. При рассмотрении приоритетных существующих источников, идентифицированных в национальном плане действий, Стороне потребуется рассмотреть меры по способствованию необходимым изменениям в процессе или практике управления, которые могут, в конечном счете, привести к достижению наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности. Такие модификации могут вводиться поэтапно по времени и могут стать составной частью планов модернизации сооружения.

III.B. Общие принципы

При применении настоящих руководящих принципов и руководящих указаний в отношении источников, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, Стороны могут счесть полезным рассмотреть некоторые общие принципы и подходы в области охраны и рационального использования окружающей среды в свете положений Конвенции. Ниже перечислены некоторые такие основные общие принципы и подходы в области охраны и рационального использования окружающей среды.

1. **Устойчивое развитие.** «Развитие, которое отвечает потребностям сегодняшнего дня, не подвергая при этом риску способность будущих поколений реализовать их собственные потребности.»[1]

2. **Устойчивое потребление.** «Использование услуг и продуктов, удовлетворяющих основным потребностям и улучшающих качество жизни при максимальном снижении использования природных ресурсов и токсичных материалов, а также выбросов отходов и загрязняющих веществ в течение жизненного цикла данной услуги или продукта с тем, чтобы не ставить под угрозу потребности будущих поколений.»[2]

3. **Разработка и внедрение систем по охране и рациональному использованию окружающей среды.** «Структурный подход к определению, внедрению и анализу экологической политики через использование системы, включающей организационную структуру, сферы ответственности, практику, процедуры, процессы и ресурсы.»[3]

4. **Подход на основе соображений предосторожности.** «Для того, чтобы защитить окружающую среду, государства должны по мере своих возможностей широко применять подход на основе соображений предосторожности. В случае, когда имеется угроза серьезного или необратимого ущерба, недостаточность полных научных знаний не должна использоваться в качестве причины для задержки экономически эффективных мер по предотвращению деградации окружающей среды.»[4]

5. **Интернационализация издержек по охране окружающей среды и возложение таких издержек на сторону, явившуюся источником загрязнения.** «Национальные органы должны стремиться содействовать интернационализации издержек по охране окружающей среды и использованию экономических инструментов, принимая во внимание подход, согласно которому сторона, явившаяся источником загрязнения, должна в принципе нести издержки, связанные с загрязнением, при должном соблюдении общественных интересов и не нарушая международной торговли и инвестиций.»[5]

6. **Предотвращение загрязнения окружающей среды.** «Использование процессов, практик, материалов, продуктов или энергии, которые позволяют избегать или сводить к минимуму образование загрязняющих веществ и отходов и снижать общий риск для здоровья человека или окружающей среды.»[6]

7. **Интегрированные меры по предотвращению и контролированию загрязнения окружающей среды.** «Данный принцип направлен на достижение интеграции мер по предотвращению и контролированию загрязнений, проистекающих в результате крупномасштабной промышленной деятельности. Он предусматривает меры по

---

1 World Commission on Environment and Development. 1987. www.un.org/documents/ga/res/42/ares42-187.htm.

2 UNEP (United Nations Environment Programme). 1994. Oslo Symposium: Sustainable Consumption. Oslo, Norway, January 1994. www.iisd.org/susprod/principles.htm.

3 UNEP (United Nations Environment Programme). 2002. Environmental Impact Assessment Training Resource Manual. Page 558. www.iaia.org/Non_Members/EIA/ManualContents/Vol1_EIA_Manual.pdf.

4 UNEP (United Nations Environment Programme). 1992. Rio Declaration on Environment and Development. Principle 15. Rio de Janeiro, Brazil, 1992. www.unep.org/Documents/Default.asp?DocumentID=78&ArticleID=1163.

5 Preamble to Stockholm Convention and Principle 16 of the Rio Declaration on Environment and Development.

6 Environment Canada. 1995. Pollution Prevention – A Federal Strategy for Action. www.ec.gc.ca/cppic/aboutp2/en/glossary.cfm.

предотвращению либо, в случае, когда это практически невозможно – сокращению выбросов в атмосферу, воду и почву в результате такой деятельности, включая меры в отношении отходов, с целью обеспечения высокого уровня защиты окружающей среды в целом.»[7]

8. **Дополнительные преимущества от одновременного контроля за прочими загрязняющими веществами.** «Например, предотвращение и контролирование загрязнения прочими загрязнителями может также способствовать сокращению и ликвидации выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

9. **Более чистое производство.** «Постоянное применение интегрированной превентивной экологической стратегии к процессам, продуктам и услугам для повышения общей эффективности и снижения рисков для человека и окружающей среды. Принцип более чистого производства может применяться к процессам в любой отрасли промышленности, к самим продуктам и к различным услугам, предоставляемым в обществе.»[8]

10. **Анализ жизненного цикла.** «Системно-ориентированный подход по оценке экологических кадастров (например, генерирование отходов, эмиссии и выбросы) и использования энергетических и природных ресурсов в связи с неким продуктом, процессом или операцией в течение всех стадий жизненного цикла»[9]

11. **Управление жизненным циклом.** «Интегрированная концепция управления полным жизненным циклом товаров и услуг в целях более устойчивого производства и потребления, на основе существующих процедурных и аналитических инструментов экологической оценки и на основе интеграции экономических, социальных и экологических аспектов.»[10]

12. **Фактическая ликвидация.** «Окончательное сокращение количества или концентрации токсического вещества в выбросах, стоках или отходах, выпускаемых в окружающую среду.»[11]

---

7 European Commission. 1996. Integrated Pollution Prevention and Control Directive. 96/61/EC. europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=EN&numdoc=31996L0061&model=guichet.

8 UNEPTIE. www.uneptie.org/pc/cp/understanding_cp/home.htm.

9 European Environment Agency. glossary.eea.eu.int/EEAGlossary.

10 UNEPTIE. www.uneptie.org/pc/sustain/reports/lcini/lc-initiative-barcelona-workshop.pdf.

11 Environment Canada. 1999. Canadian Environmental Protection Act, 1999. Section 65. www.ec.gc.ca/CEPARegistry/the_act/.

III.C. Соображения, являющиеся общими для всех источников:

(i) Химические вещества, перечисленные в Приложении C: механизмы образования

1. Образование химических веществ, перечисленных в Приложении C: общий обзор

Полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ) образуются непреднамеренным образом в промышленных химических процессах, таких как химические производства, и термических процессах, таких как сжигание отходов. Образование ПХДД/ПХДФ широко исследовалось на процессах, связанных с сжиганием, и в меньшей степени изучалось на химических процессах, не связанных с сжиганием, однако механизм и точные условия образования еще не установлены окончательно.

Гораздо меньше информации имеется относительно образования ПХБ и ГХБ. Поскольку имеются подобия в структуре и встречаемости ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ, обычно предполагается, что факторы и параметры, способствующие образованию ПХДД/ПХДФ, также способствуют образованию ПХБ и ГХБ.

Главы настоящего руководства (разделы V и VI), посвященные различным видам термических и химических процессов, содержат более подробную информацию по конкретным процессам.

2. Образование ПХДД/ПХДФ

2.1. Термические процессы[12]

Необходимо присутствие углерода, кислорода, водорода и хлора, будь то в элементарном, органическом или неорганическом виде. В определенный момент в процессе синтеза углерод, присутствующий в предшественнике либо образуемый в ходе химической реакции, должен принять ароматическую структуру.

Есть два основных пути синтеза этих соединений: от предшественников, таких как хлорированные фенолы, и образование de novo из углеродистых структур, содержащихся в летучей золе, активированном угле, саже или продуктах неполного сгорания с меньшим размером молекул. При условиях неполного сгорания ПХДД/ПХДФ может образовываться в ходе самого процесса сжигания.

Механизм, ассоциируемый с таким синтезом, может быть гомогенным (все молекулы вступают в реакцию в газовой фазе или все вступают в реакцию в твердой фазе) или гетерогенным (включающим реакции между молекулами в газовой фазе и поверхностями).

ПХДД/ПХДФ также могут разрушаться в процессе сжигания в условиях достаточной температуры и достаточного времени воздействия при смеси газообразных продуктов сгорания и подаваемых в печь отходов или топлива. Рекомендации по оптимальной практике сжигания включают регулирование «3-х Т» - времени воздействия (time of residence), температуры (temperature) и турбулентности (turbulence). Для предотвращения повторного образования ПХДД/ПХДФ необходимо использование резкого температурного охлаждения и других известных процессов.

Переменные, воздействующие на термическое образование ПХДД/ПХДФ, включают:

- Технология: образование ПХДД/ПХДФ может происходить либо при неполном сгорании, либо в плохо регулируемых дожигателях и воздухоочистных устройствах. Технологии горения варьируют от очень простых и очень плохих, таких как открытое сжигание, до

[12] ПХДД/ПХДФ могут также привноситься как загрязнители в сырье или отходах и могут таким образом появиться в процессах, при которых не происходит образования ПХДД/ПХДФ.

очень сложных и усовершенствованных, таких как сжигание с использованием наилучших имеющихся методов;

- Температура: образование ПХДД/ПХДФ в послетопочной зоне или воздухоочистных устройствах отмечается в диапазоне температур от 200 °C до 650 °C; считается, что наиболее активное образование происходит при 200 °C – 450 °C, с пиковыми показателями при температуре около 300 °C;
- Металлы: известно, что медь, железо, цинк, алюминий, хром и марганец являются катализаторами образования ПХДД/ПХДФ, хлорирования и дехлорирования;
- Сера и азот: сера и некоторые азотосодержащие химические вещества ингибируют образование ПХДД/ПХДФ, но могут способствовать непреднамеренному образованию иных продуктов;
- Хлор должен присутствовать в органической, неорганической или элементарной форме. Особенно значимым может быть присутствие хлора в летучей золе или в элементарной форме в газовой фазе.

Исследования показали, что есть также и другие важные переменные и сочетания условий.

2.2. Промышленные химические процессы

Так же, как и в случае термических процессов, требуется присутствие углерода, водорода, кислорода и хлора. Считается, что образованию ПХДД/ПХДФ в ходе химических процессов способствует один или более из следующих факторов:

- Высокая температура (> 150° C);
- Щелочная среда;
- Металлический катализатор;
- Ультрафиолетовое (УФ) облучение или иные радикальные условия, запускающие реакцию.

При производстве хлорсодержащих химических веществ, предрасположенность к образованию ПХДД/ПХДФ может, согласно исследованиям, быть представлена в следующей последовательности:

хлорфенолы > хлорбензолы > хлорированные алифатические углеводороды > хлорированные неорганические соединения

3. Образование ПХБ

Механизмы образования ПХБ в процессе сжигания предположительно подобны механизмам образования ПХДД/ПХДФ. ПХБ также являются предшественниками при образовании ПХДФ. ПХБ могут также непреднамеренно образовываться в ходе промышленных процессов, таких как оксихлорирование.

4. Образование ГХБ

ГХБ образуется как продукт непреднамеренного производства в ходе тех же самых термических и химических процессов, при которых происходит образование ПХДД/ПХДФ, и его образование предположительно происходит под воздействием тех же самых механизмов.

(ii) Соображения по регулированию отходов

В Части II Приложения С Стокгольмской конвенции установки для сжигания отходов определяются как категория источников, потенциально способных к сравнительно высокому уровню образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. В эту категорию входят «установки для совместного сжигания бытовых, опасных или медицинских отходов или осадка сточных вод». В Части II также приводятся «цементные печи для сжигания опасных отходов» как категория источников с таким же или аналогичным потенциалом. В Части III Приложения С также указывается «открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок» как еще один источник, вызывающий опасения в отношении образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. Общим для вышеназванных категорий источников является их применение в качестве способа обработки отходов. (Цементные печи рассматриваются как источник в рамках Части II только в случае, когда в них сжигаются опасные отходы; в иных случаях цементные печи не считаются источником в рамках категорий, означенных в Части II или Части III.)

Рассмотрение наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности должно проводиться в рамках более широкой политики регулирования отходов. Такой подход предусматривается в разделе А Части V Приложения С к Стокгольмской конвенции, озаглавленном «Общие меры по предотвращению, касающиеся как наилучших имеющихся методов, так и наилучших видов природоохранной деятельности». Этот раздел начинается с общего положения: «Приоритетное внимание должно уделяться рассмотрению подходов к предотвращению образования и выбросов химических веществ, перечисленных в части I (Приложения С)». Далее перечисляются возможные меры. Среди них в подпараграфе (f) особо рассматриваются рекомендации по регулированию отходов:

> “(f) усовершенствование методов регулирования отходов в целях прекращения открытого или иного неконтролируемого сжигания отходов, включая сжигание свалок мусора. При рассмотрении предложений о строительстве новых установок по удалению отходов внимание следует уделять таким альтернативам, как мероприятия по максимальному сокращению образования бытовых и медицинских отходов, включая восстановление ресурсов, повторное использование, рециркуляцию, разделение отходов и содействие использованию продуктов, которые приводят к образованию меньшего объема отходов. На основе этого подхода должны тщательно рассматриваться вопросы охраны здоровья человека.»

Базельская конвенция также приняла руководящие указания по этим вопросам, включая принципы, которые необходимо учитывать при разработке стратегий управления отходами и опасными отходами (Basel Convention Secretariat, 1993). Эти принципы включают:

- Принцип сокращения источника, «согласно которому образование отходов должно быть сведено до минимума с точки зрения их объемов и потенциальной возможности вызывать загрязнение. Этого можно достичь путем использования соответствующей конструкции установок и соответствующих технологических процессов»;
- Принцип интегрированного жизненного цикла, «согласно которому вещества и продукты должны разрабатываться и управляться таким образом, чтобы производилось минимальное экологическое воздействие в ходе их образования, использования, регенерации и утилизации».

В целом, общество должно самым тщательным образом рассмотреть весь диапазон соображений и вариантов по регулированию отходов до того, как будет принято решение о широкомасштабной инвестиции в сооружение какого-либо нового мусоросжигательного завода, новой мусорной свалки, установки по механической или биологической очистке или иной подобной инвестиции, либо решение о модернизации в этих целях уже существующего сооружения.

Первоочередным приоритетом среди альтернатив по регулированию отходов является сокращение источника – минимизация как объема отходов, так и их токсичности и иных характеристик их опасности. Эту ответственность должны совместно нести все сектора. Такие

обязательства обычно могут быть дублирующими и неэксклюзивными, хотя в то же время они дифференцированы и могут варьировать соответственно возможностям различных заинтересованных сторон, а также соответственно различию их ролей и положению в обществе. Такие заинтересованные стороны включают производителей, пользователей, потребителей, органы государственной власти разного уровня, общественные группы и т.д.

Производители и другие заинтересованные стороны имеют обязательства, которые могут определяться посредством таких подходов, как проект ЕС «Интегрированная политика в отношении продукции» и «Тематическая стратегия по предотвращению и рециркуляции отходов», «Программа расширенной ответственности производителя» Организации экономического сотрудничества и развития (OECD, 2000г.), концепция сопровождения продукции или иными путями. В общем, полезные меры включают отказ от ненужной упаковки, содействие выпуску товаров длительного и повторного использования, а также применение материалов и проектов, позволяющих избежать токсичности и иных опасных свойств, а также повторную переработку после истечения срока службы, регенерацию и рециркуляцию материалов. Полноценная информация на этикетках и экологическая информация по продукции позволят потребителям и пользователям принимать обоснованные решения.

Пользователи, потребители и иные заинтересованные стороны должны избегать продуктов, образующих значительные отходы, и могут способствовать минимизации отходов путем сортировки своих отходов у источника. Компостируемые органические материалы должны отделяться от других отходов, также следует способствовать дальнейшей сортировке отходов.

Правительства и другие заинтересованные стороны должны рассмотреть возможности применения экономических инструментов и иных средств, способствующих минимизации отходов. Зачастую обязанностью местных, районных и национальных органов власти является создание адекватных инфраструктур по управлению отходами, способствующих минимизации отходов. В отношении некоторых видов отходов производители и потребители могут нести ответственность по созданию и поддержанию инфраструктуры управления отходами.

Общественные группы и другие заинтересованные стороны могут способствовать осведомлению общественности, проведению образовательных программ и продвижению деятельности, направленной на максимальную рекуперацию отходов в полезных целях.

Различные сектора общества могут сотрудничать в создании рынков для использования ресурсов, полученных в результате переработки отходов, включая рециркуляцию. Во многих развивающихся странах ресурсы, полученные из отходов, могут также являться важным сырьем для операций по регенерации и повторному использованию ресурсов, производящихся в малых масштабах. Такие мало-масштабные операции могут всячески поощряться. После этого также необходимо предпринять усилия по улучшению положения в области здравоохранения и безопасности в данном секторе, который в настоящий момент во многих странах является неофициальным.

Одним из показателей успеха является процентное количество отходов, которые могут быть направлены на иную утилизацию, чем свалки и мусоросжигательные заводы. В некоторых странах предпринимаются усилия по содействию политике нулевых отходов, направленной на их стопроцентное повторное использование. Во многих местностях этот показатель достигает 50% и даже 75%, и продолжаются меры по достижению более высоких показателей.

Хорошая политика в области отходов позволит создать интегрированный подход к минимизации потребления природных ресурсов обществом и снижению экологической нагрузки, насколько это возможно.

В некоторых ситуациях решение о строительстве нового крупномасштабного сооружения по утилизации отходов, например нового мусоросжигательного завода, новой свалки или нового сооружения по механической или биологической очистке может подорвать усилия по минимизации отходов и регенерации ресурсов на основе отходов. Инвесторы в такие новые сооружения могут зачастую сталкиваться с необходимостью обеспечения достаточного поступления отходов с тем, чтобы окупить свои инвестиции. Когда это происходит, новое сооружение может иногда служить противодействием против принятия эффективных мер по

минимизации отходов. Поэтому любые такие вопросы должны рассматриваться в рамках целостной политики управления отходами.

По этим и иным причинам Стороны Стокгольмской конвенции должны рассмотреть возможность проведения политики и практики, которые минимизируют образование отходов, поскольку это позволит избежать или свести к минимуму открытое сжигание и сброс мусора в свалки, а также зачастую предоставить предпочтительные альтернативы предложениям о строительстве новых сооружений по утилизации и обработке отходов.

Стороны Конвенции, межправительственные организации и другие участники также содействуют дальнейшей деятельности по разработке и продвижению технологий минимизации отходов. Был предложен ряд методов и технологий в качестве возможных альтернатив сжиганию отходов. Необходимы дальнейшие усилия для тестирования, верификации и демонстрации имеющихся возможных альтернатив, а также для разработки новых альтернатив.

На Всемирном Саммите по устойчивому развитию, проходившему в Йоханнесбурге в 2002 году, правительства приняли «План осуществления», который в параграфе 22 гласит:

> «Предотвращать и сводить к минимуму образование отходов и максимально расширять повторное использование, рециркуляцию и использование экологически дружественных альтернативных материалов, при участии государственных органов власти и всех заинтересованных сторон с тем, чтобы свести к минимуму негативное воздействие на окружающую среду и повысить эффективность использования ресурсов, при финансовой, технической и иной помощи развивающимся странам. Это подразумевает включение следующих действий на всех уровнях:
>
> (a) Разработка систем управления отходами с уделением наивысших приоритетов предотвращению и сведению к минимуму образования отходов, повторному использованию и рециркуляции, экологически безопасным сооружениям по утилизации, включая технологии по извлечению энергии из отходов, а также поощрение малых инициатив по рециркуляции отходов, которые поддерживают городские и сельские программы управления отходами и предоставляют источники заработка, при международной поддержке развивающимся странам.
>
> (b) Содействие предотвращению и минимизации образования отходов путем поощрения производства потребительских товаров многократного использования и биодеградирующих продуктов, а также развитие необходимой инфраструктуры.»

«Руководящий документ по подготовке технических руководящих принципов для экологически безопасного управления отходами в свете Базельской конвенции» (Basel Convention Secretariat, 1993) рассматривает обязательства Сторон Базельской конвенции по управлению отходами и опасными отходами, отмечая:

> «Приоритетно важным является то, что обязательства Сторон включают предотвращение образования опасных отходов путем чистых методов производства. В этом отношении:
>
> *Предотвращение и минимизация образования опасных отходов и иных отходов.*
>
> Подчеркивается основной принцип – принцип интегрированного жизненного цикла, который означает, что разработка веществ и продукции должна проводиться таки образом, чтобы максимально продлить их жизненный цикл и причинить минимальный экологический ущерб в ходе их производства, использования и утилизации.

Новые сооружения

> Проектирование новых производственных мощностей должно производиться с учетом критериев применения более чистых производственных процессов.

Существующие сооружения

> Необходимо проводить инспекции по предотвращению выбросов с тем, чтобы количественно и качественно идентифицировать опасное сырье, отходы и продукцию, а также соответствующие технологии более чистого производства в целях минимизации и ликвидации, где это возможно, образования отходов; необходимо также разрабатывать

стратегию предотвращения образования отходов. В этих целях необходимо принять во внимание следующее:

Определение практичных замещающих материалов в целях недопущения, насколько это возможно, образования опасных отходов или снижения токсичности таких отходов;

Применение наилучших имеющихся методов и технологий более чистого производства.

Следующим элементам должно быть уделено должное внимание:

- Выявление имеющейся информации по технологиям более чистого производства для предотвращения образования опасных отходов;
- Определение имеющихся замещающих материалов для предотвращения использования опасных веществ, насколько это возможно;
- Наилучшая имеющаяся технология и технологии более чистого производства по конкретным производственным процессам;
- Устаревшие технологии;
- Комплексный контроль за загрязнением и планы регулирования для производственных сооружений».

Ссылки на источники

Basel Convention Secretariat. 1993. *Guidance Document on the Preparation of Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Wastes Subject to the Basel Convention.* Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). 2000. *Reference Manual on Strategic Waste Prevention*.

(iii) Регулирование дымовых газов и иных отходов

1. Методы очистки дымовых газов (воздухоочистительные устройства)

В принципе, сокращение выбросов полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) может достигаться при помощи следующих процессов по очистке отходящих газов:

- Дожигатели;
- Системы резкого охлаждения;
- Пылеотделение;
- Скрубберные установки;
- Сорбционные процессы;
- Каталитическое окисление.

Воздухоочистительные устройства могут предусматривать мокрую, сухую или полусухую очистку, в зависимости от роли воды в процессе очистки. Воздухоочистительные устройства для мокрой и, в некоторой степени, полусухой очистки требуют дополнительных процессов для очистки сточных вод до их выпуска из сооружения.[13]

1.1. Сравнение технологий очистки ПХДД/ПХДФ

Технологии, оказавшиеся наиболее эффективными для снижения содержания стойких органических загрязнителей в домовых газах - это технологии, использующие адсорбенты и средства улавливания твердых частиц, а также технологии, использующие катализаторы. В Таблице 1 приводится сопоставительная эффективность некоторых технологий очистки ПХДД/ПХДФ.

Таблица 1. Сравнение систем удаления ПХДД/ПХДФ

Системы	Эффективность удаления ПХДД/ПХДФ	Примерные затраты
Циклонные системы (только для предварительного обеспыливания дымовых газов)	Низкая эффективность	
Электростатическое пылеулавливание	Средняя эффективность	
Каталитическое окисление (избирательное каталитическое восстановление)	95–99%	Высокие инвестиции, низкие операционные издержки
Каталитические мешочные фильтры	Высокая эффективность	
Реактор с неподвижным слоем, адсорбция активированным углем или мартеновским коксом	> 98%	Высокие инвестиции, средние операционные издержки
Реактор с потоковыми газами или с циркулирующим псевдоожиженным слоем и добавлением раствора	> 90%	Низкие инвестиции, средние операционные издержки

[13] Факторы сжигания и иные факторы, влияющие на образование и выбросы химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, до этапа очистки дымовых газов, описываются в конкретных руководствах по отраслям (разделы V и VI).

активированного кокса/извести или известняка и последующий тканевой фильтр		

Источник: документы, представленные делегатами ЕС на EGB1, март 2003 г.

Стоимость устройств по очистке ПХДД/ПХДФ на существующих сооружениях может быть снижена при использовании синергии с имеющимися устройствами по очистке воздуха:

- Путем инжекции активированного кокса применение существующего тканевого фильтра может распространяться на реакторы потоковой инжекции для снижения содержания ПХДД/ПХДФ. Дополнительные издержки по сокращению ПХДД/ПХДФ связаны с хранением, транспортировкой, инжекцией и утилизацией активированного кокса, который используется как дополнительный адсорбент.
- ПХДД/ПХДФ могут разрушаться при помощи каталитического нейтрализатора. Для этих целей может использоваться имеющийся катализатор для селективного удаления NO_x (оксидов азота). Дополнительные издержки связаны с увеличением поверхности катализатора путем добавления одного или двух слоев катализатора, что позволяет снизить уровень концентрации ПХДД/ПХДФ ниже 0.1 нг TEQ/нм^3.[14]

В дополнение к удалению или разрушению ПХДД/ПХДФ будет снижаться содержание и других загрязнителей, таких как тяжелые металлы, аэрозоли и другие органические загрязнители.

1.2. Системы резкого охлаждения

Системы водоохлаждения также используются для резкого снижения температуры дымовых газов до уровня ниже порога образования (например 100º С) химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции. Такие системы и соответствующие системы очистки сточных вод должны проектироваться с расчетом на более высокое содержание твердых частиц, которые в конечном итоге окажутся в промывных водах.

1.3. Дожигатели

Дожигатели бывают либо автономными, либо интегрированными в основную камеру сгорания и предназначены для уничтожения несгоревших либо частично сгоревших углеродных соединений в отходящих газах. В зависимости от реальных условий может потребоваться применение катализатора, дополнительного воздуха для горения или горелки (на природном газе). В тех случаях, когда это необходимо, должны издаваться законодательные нормативы в отношении минимальных температур для достижения деструкции применительно к тому или иному процессу.

1.4. Пылеотделение

ПХДД/ПХДФ выбрасываются с дымовыми газами через газовую фазу, а также связанными с частицами. Особенно обогащается тонкодисперсная фракция благодаря ее высокой удельной поверхности. Поскольку отделение тонкодисперсной фракции не всегда достигается в электростатических осадителях, тканевые фильтры более эффективны для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ. Добавление сорбентов может повысить эффективность удаления (Hübner et al. 2000).

1.4.1. Циклонные и мультициклонные системы

Циклоны и мультициклоны (состоящие из нескольких малых циклонов) извлекают твердые частицы из потока газа при помощи центробежной силы. Циклоны гораздо менее эффективны для снижения выбросов твердых частиц, чем такие устройства, как электростатические осадители или тканевые фильтры, и они редко используются самостоятельно в современных системах очистки дымовых газов.

1.4.2. Электростатические осадители

[14] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-12} килограмм или 1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °С и 101.3 кПа. Информация об отчетности по результатам ПХДД/ПХДФ приводится в разделе I.C, подразделе 3 настоящего руководства.

Электростатические осадители (в Европе эти системы обычно называют электростатическими фильтрами) обычно используются для сбора и снижения содержания твердых частиц в газообразных продуктах сгорания, так как они создают сильное электрическое поле в потоке дымового газа (Рисунок 1). В результате заряжаются частицы, вовлеченные в газообразные продукты сгорания.

Большие осадительные пластины получают противоположный заряд для притягивания и улавливания частиц. Эффективность улавливания является функцией электрического сопротивления улавливаемых частиц. Электростатические осадители эффективно удаляют большую часть твердых частиц, включая адсорбированные частицами химические вещества, перечисленные в Приложении С.

Образование химических веществ, перечисленных в Приложении С, может происходить внутри электростатического осадителя при диапазоне температур от 200º С до 450º С.

Рисунок 1. Принципиальная схема электростатического осадителя

Источник: European Commission 2004.

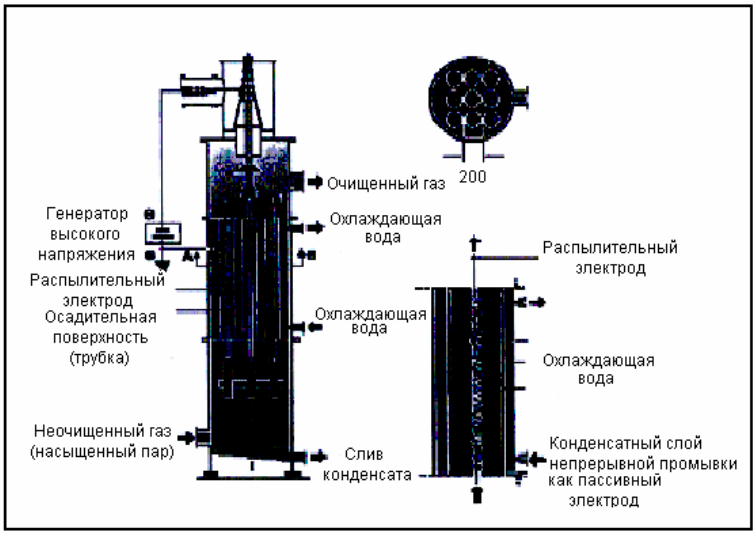
При повышении температуры на впуске электростатического осадителя от 200° до 300º С, наблюдается повышение концентраций ПХДД/ПХДФ с повышением температуры. При повышении температуры выше 300º С, показатели образования ПХДД/ПХДФ понижаются.

Существующие системы электростатических осадителей с температурой газа на впуске выше 200º С могут быть модифицированы для охлаждения газов горения ниже 200º С при помощи воздушного или вводного охлаждения. Однако, многие такие осадители были заменены технологией тканевых фильтров, характеризующейся лучшей производительностью и более низкими издержками.

В мокрых электростатических осадителях используются жидкости, обычно вода, для смывания загрязнителей с осадительных пластин. Такие системы функционируют лучше всего, когда поступающие газы имеют более низкую температуру или являются влажными.

В конденсационных электростатических осадителях используются наборы пластиковых трубок с внешним водяным охлаждением для осаждения тонкодисперсных жидкостей или твердых частиц путем ускорения конденсации при помощи водоохлаждения (Рисунок 2).

Рисунок 2. Конденсационный электростатический осадитель

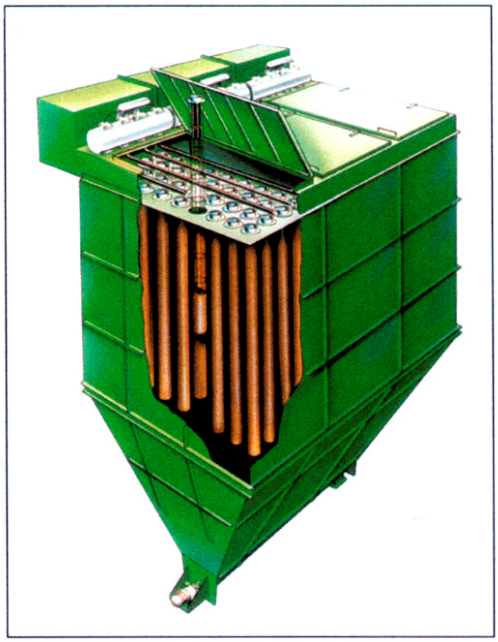


Источник: European Commission 2004.

1.4.3. Тканевые фильтры

Тканевые фильтры также называются тканевыми рукавными фильтрами или пылеулавливающими фильтрами (Рисунок 3). Эти устройства улавливания твердых частиц высоко эффективны для устранения перечисленных в Приложении С химических веществ, которые могут связываться с частицами и парами, адсорбирующимися на частицах в потоке отходящих газов.

Рисунок 3. Схематическое изображение тканевого фильтра



Источник: European Commission 2004.

Фильтры обычно представляют собой мешки от 16 до 20 см в диаметре, 10 м в длину, сделанные из стекловолоконного материала или политетрафторэтилена (ПТФЭ) (см. Таблицу 2), устанавливаемые последовательно. При помощи индукционного вентилятора газообразные продукты горения прогоняются через плотную ткань, на которой образуется фильтровальный осадок. Пористость ткани и образующийся фильтровальный осадок позволяют мешкам действовать в качестве фильтрующей среды и улавливать широкий диапазон частиц с размерами

менее1 μm в диаметре (хотя при размере в 1 μm эффективность захвата начинает понижаться).[15] Тканевые фильтры чувствительны к кислотам; поэтому их обычно устанавливают совместно с распылительными адсорбционными сушками для удаления кислых газов выше по потоку. Распылительные сушки также служат для охлаждения впускных газов. Без такого охлаждения может происходить образование перечисленных в Приложении C химических веществ на тканевых фильтрах, аналогично их образованию в электростатических осадителях.

Сопоставление систем пылеудаления приводится в Таблице 3.

Таблица 2. Характеристики материалов мешочных фильтров

Материал	Максимальная температура (°C)	Устойчивость		
		кислотостойкость	щелочестойкость	физическая эластичность
хлопок	80	низкая	хорошая	очень хорошая
полипропилен	95	отличная	отличная	очень хорошая
шерсть	100	удовлетворительная	низкая	очень хорошая
полиэфир	135	хорошая	хорошая	очень хорошая
нейлон	205	от низкой до удовлетворительной	отличная	отличная
ПТФЭ	235	отличная	отличная	удовлетворительная
полиамид	260	хорошая	хорошая	очень хорошая
стекловолокно	260	от низкой до удовлетворительной	от низкой до удовлетворительной	удовлетворительная

Источник: European Commission 2004.

Таблица 3. Сопоставление систем пылеудаления

Система пылеудаления	Типичные концентрации эмиссионной пыли	Преимущества	Недостатки
Циклоны и мультициклоны	циклоны: 200–300 мг/м³ мультициклоны: 100–150 мг/м³	Прочные, относительно простые и надежные Применяются при сжигании мусора	Только для предварительного обеспыливания Относительно высокое энергопотребление (в сравнении с электро-статическим осадителем)
Электростатический осадитель, сухой	< 5–25 мг/м³	Относительно малое энергопотребление Может работать при температурах газа 150°–350 °C, но эффективно ограничен 200 °C из-за возможности образования ПХДД/ПХДФ (см. правую колонку)	Образование ПХДД/ПХДФ при температурах в диапазоне 450°–200° C
Электростатический осадитель, мокрый	< 5 мг/м³	Способен достигать низких концентраций	В основном применяется после обеспыливания Образуются смывные

[15] 1 μm (микрометр) = 1×10^{-6} метра.

Система пылеудаления	Типичные концентрации эмиссионной пыли	Преимущества	Недостатки
		загрязнителя	отработанные воды Повышается видимость шлейфа
Мешочный фильтр	< 5 мг/м³	Слой осадка действует как дополнительный фильтр и адсорбционный реактор	Относительно высокое энергопотребление (в сравнении с электростатическим осадителем) Чувствителен к конденсации воды и к коррозии

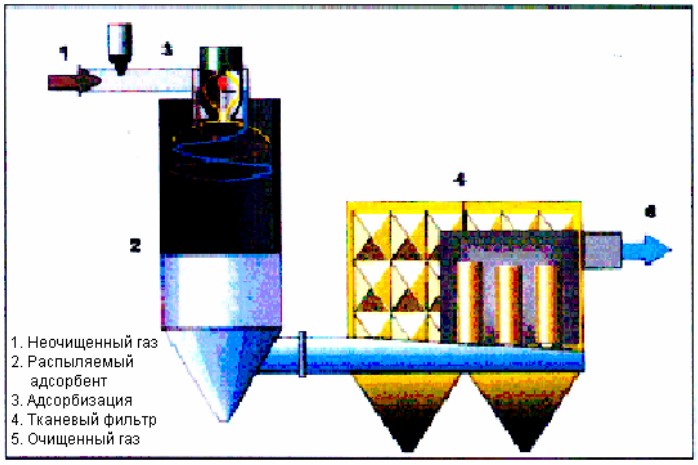
Источник: European Commission 2004.

1.5. Скрубберные установки

1.5.1. Сухая очистка с распылением

Сухая очистка с распылением, также называемая сухой сорбцией, или полу-мокрой очисткой, удаляет как кислый газ, так и взвешенные частицы из газов, отходящих из камеры сгорания. В типичном варианте конструкции, горячие газы по выходе из печи поступают в реактор скруббера (Рисунок 4).

Рисунок 4. Сухая очистка с распылением/адсорбция



Источник: European Commission 2004.

Атомизированное гидратное известковое молочко (вода плюс известь) впрыскивается в реактор с контролируемой скоростью. Суспензия быстро смешивается с дымовыми газами внутри реактора. Вода из суспензии быстро испаряется, и за счет теплоемкости испарения температура дымового газа резко понижается. Нейтрализующая способность гидратной извести может снизить содержание кислых компонентов в дымовом газе (например, HCl и SO_2) на 90%. Сухой продукт, состоящий из твердых частиц и гидратной извести, либо оседает на дне корпуса реактора, либо захватывается последующим устройством для улавливания твердых частиц (электростатическим осадителем или тканевым фильтром).

Технология сухой очистки с распылением используется в сочетании с тканевыми фильтрами или электростатическими осадителями. Сухая очистка с распылением позволяет снизить впускные температуры, что способствует минимизации образования химических веществ, перечисленных в Приложении С. Кроме улавливания кислого газа, взвешенных частиц и летучих металлов, посредством сухой распылительной очистки с тканевыми фильтрами или электростатическими

осадителями обычно также более чем на 90% понижается содержание в эмиссиях химических веществ, перечисленных в Приложении С. Образование и выбросы ПХДД/ПХДФ в значительной степени предотвращаются резким охлаждением дымовых газов до диапазона температур, не благоприятствующих образованию ПХДД/ПХДФ, а также повышением эффективности улавливания результирующих твердых частиц.

1.5.2. Скрубберы мокрой очистки газов

Мокрая очистка включает ряд процессов, предназначенных для удаления кислого газа и пыли. Альтернативные технологии включают форсуночные, центробежные скрубберы, скрубберы Вентури, скрубберы с брызгалами, башенные скрубберы сухой очистки и башенные скрубберы с насадкой (European Commission 2004, p. 108). Скрубберы мокрой очистки способствуют уменьшению образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, как в парообразном, так и во взвешенном виде. В двухступенчатом скруббере на первой ступени при впрыскивании воды удаляется хлористый водород (HCl), а на второй ступени при добавлении каустической соды или гидратной извести удаляется сернистый газ (SO_2).

В случае скрубберов с насадкой, насадка, содержащая полипропилен с углем, может использоваться для специфического удаления ПХДД/ПХДФ

1.5.3. Абсорбер тонкодисперсной пыли

ПХДД/ПХДФ отделяются абсорберами тонкодисперсной пыли, оборудованными большим числом пневматических двухкомпонентных форсунок (для воды и сжатого воздуха). Такие высокоэффективные абсорберы могут сепарировать покрытую ПХДД/ПХДФ тонкодисперсную пыль посредством мелкодисперсного разбрызгивания абсорбирующего раствора и высокой скорости водяных капель. Кроме того, охлаждение отходящих газов и нижнее охлаждение в абсорбере инициируют конденсацию и повышают абсорбцию летучих компонентов на частичках пыли. Абсорбирующий раствор обрабатывается по технологии очистки сточных вод. Добавление адсорбентов может дополнительно понизить содержание ПХДД/ПХДФ. Простые скрубберы для сепарации кислых отходящих газов не позволяют достичь значимого удаления ПХДД/ПХДФ. Высокоэффективные абсорберы позволяют достигать уровня в 0.2–0.4 нг I-TEQ/нм^3. что соответствует эффективности улавливания около 95% (Hübner et al. 2000).

1.6. Сорбционные процессы

1.6.1. Фильтры со стационарным слоем

В технологии фильтров стационарного слоя предварительно очищенные дымовые газы при температурах в 110°–150 °C пропускаются через слой активированного кокса. Необходимые устройства включают систему поставки свежего адсорбента, реактор со стационарным слоем и систему удаления использованного адсорбента. Слой активированного кокса отделяет остаточную пыль, аэрозоли и газообразные загрязнители. Он смещается в поперечноточном и противоточном направлении для того, чтобы избежать забивания фильтрующего слоя, например, остаточной пылью. Обычно кокс с осажденными ПХДД/ПХДФ уничтожается путем внутреннего сгорания. Большая часть органических загрязнителей уничтожается. Неорганические загрязнители попадают в шлаки или улавливаются в системе тонкой очистки отходящих газов. Очистка через процессы со стационарным слоем позволяет достичь 99.9% удаления ПХДД/ПХДФ. Современные установки обеспечивают соответствие эксплуатационному нормативу в 0.1 нг I-TEQ/нм^3 (Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003).

1.6.2. Технологии впрыскивания

Для того, чтобы повысить сепарирующую эффективность тканевых фильтров, в поток отходящих газов впрыскиваются адсорбенты с повышенной захватывающей способностью относительно ПХДД/ПХДФ. Обычно в качестве адсорбентов используют активированный уголь или печной кокс, вместе с гидратной известью. Сепарирование происходит на тканевом фильтре, расположенном в конце технологической цепочки. Там улавливаются адсорбенты и пыль, и формируется фильтрующий слой. Необходимо иметь адекватную систему уничтожения отфильтрованной пыли, содержащей ПХДД/ПХДФ. Стандартные технологические температуры составляют 135° - 200° C.

Посредством технологий впрыскивания в поток достигается эффективность фильтрации в 99%. Эффективность удаления ПХДД/ПХДФ зависит от качества впрыскиваемого адсорбента, эффективности системы смешивания адсорбента с дымовым газом, типа пылепоглощающего фильтра и функционирования всей системы. Еще одним критически важным параметром является удельный массовый расход впрыскиваемого адсорбента. Для наибольшей эффективности данной технологии необходимо использовать тканевый рукавный фильтр. Современные установки обеспечивают соответствие эксплуатационному нормативу в 0.1 нг I-TEQ/нм^3 (Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003).

1.6.3. Поточный реактор

Для данной технологии применяются те же адсорбенты, что и для технологии впрыскивания адсорбентов. Однако, адсорбент обычно применяется в смеси с гидратной известью или иным инертным материалом, таким как известняк, негашеная известь или бикарбонат натрия. До поточного реактора, предназначенного для тонкой очистки дымовых газов, требуется установить стандартную систему очистки дымовых газов для удаления основной части летучей золы и кислых газов. Необходимые устройства включают устройство подачи свежего адсорбента, тканевой фильтр, систему рециркуляции и систему удаления использованного адсорбента. Стандартные технологические температуры находятся в диапазоне 110° - 150° C. Современные установки обеспечивают соответствие эксплуатационному нормативу в 0.1 нг I-TEQ/нм^3 (Hartenstein 2003).

1.7. Каталитическое окисление ПХДД/ПХДФ

1.7.1. Селективное каталитическое восстановление

Процессы каталитического окисления, обычно используемые для снижения выбросов оксида азота, также применяются для деструкции ПХДД/ПХДФ. Для удаления только ПХДД/ПХДФ (например, в процессе DeDiox), инжекции аммиака не нужны. В данном случае технологические температуры варьируют от 130° до 350° C.

Основными преимуществами данного процесса является простота эксплуатации и отсутствие остатков, за исключением очень небольшого количества использованного катализатора. Поэтому каталитическое окисление не создает проблем утилизации.

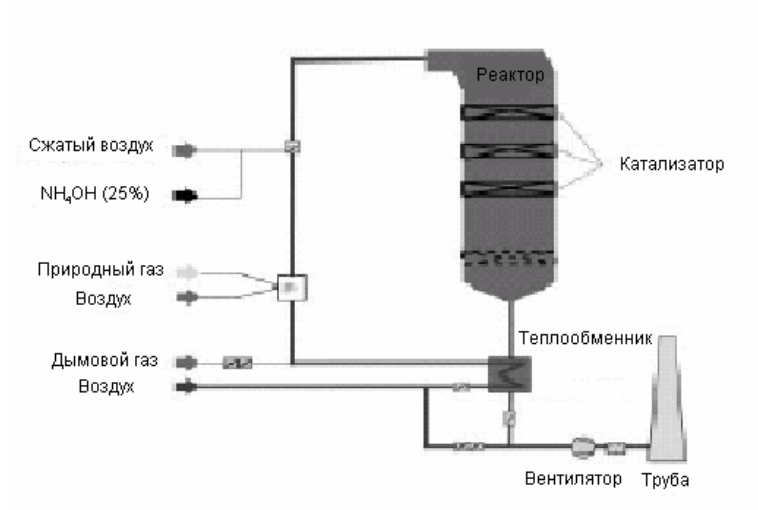
Реакция химического разложения для Cl_4DD: $C_{12}H_4Cl_4O_2 + 11\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 4\ HCl$

Обычно такие установки включаются в системы очищенного газа, т.е. пыль и тяжелые металлы улавливаются до каталитической стадии с тем, чтобы предотвратить быстрый износ и деактивацию катализатора из-за каталитических ядов.

При каталитическом окислении может улавливаться только фракция ПХДД/ПХДФ в газовой фазе. Тем не менее, может достигаться уровень очистки в 95 - 99%. Степень удаления ПХДД/ПХДФ зависит от объема катализатора, температуры реакции и скорости прохождения дымового газа через катализатор. В тестовых испытаниях были получены эмиссионные значения ПХДД/ПХДФ ниже 0.01 нг I-TEQ/нм^3 (сухой основы, 11% O_2).

В процессе селективного каталитического восстановления для одновременного удаления ПХДД/ПХДФ и NO_x производится инжекция воздушно-аммиачной смеси в поток дымового газа, который далее пропускается через ячеистый катализатор (Рисунок 5). Аммиак и NO_x вступают в реакцию с образованием воды и N_2 (European Commission 2004; Hübner et al. 2000; Hartenstein 2003).

Рисунок 5. Реактор высокотемпературного селективного восстановления для одновременного удаления NO_x и ПХДД/ПХДФ



Источник: Hartenstein 2003.

1.7.2. Каталитические рукавные фильтры

Каталитические рукавные фильтры с ПТФЭ мембраной позволяют снизить концентрацию пыли в очищенных дымовых газах до 1–2 мг/нм^3. В настоящее время применяются в мусоросжигательных установках, крематориях, на металлургических предприятиях и цементных заводах. Мешочные фильтры, импрегнированные катализатором, либо содержащие порошковый катализатор, внесенный при производстве волокна, используются для снижения эмиссий ПХДД/ПХДФ. Такой тип мешочных фильтров обычно используется без добавления активированного угля с тем, чтобы ПХДД/ПХДФ могли разрушаться на катализаторе, а не абсорбироваться углем и выбрасываться в твердом остатке. Эксплуатируются при температурах от 180° до 250° С.

2. Обработка остатков очистки дымовых газов

Современная практика очистки и утилизации остатков, полученных в результате очистки дымовых газов, включает повторное использование в процессе, в котором они были получены, захоронение на свалках, стабилизация и последующая утилизация, витрификация, добавление в материалы для строительства дорог, валоризация в соляных или угольных шахтах, каталитическая или термическая обработка.

Согласно Приложению 1 Базельской конвенции, отходы, включая летучую золу, в состав которых входят ПХДД/ПХДФ, классифицируются как опасные отходы.

2.1. Затвердевание остатков очистки дымовых газов[16]

Главной целью затвердевания является получение материала с такими физическими и химическими свойствами, которые способствуют снижению выбросов загрязнителя из остатков. Добавление цемента, например, обычно снижает влагопроводность и пористость остатка и, с другой стороны, повышает стойкость, прочность и объем. Кроме того, при этом обычно повышается щелочность смеси, что улучшает свойства продукта в отношении выщелачивания.

В методах затвердевания обычно используются многие, большей частью неорганические, связующие реагенты: цемент, известь и другие пуццолановые материалы, такие как угольная летучая зола, печной зольный остаток или цементная пыль, хотя также могут использоваться некоторые органические связующие реагенты, такие как битум/асфальт или парафин и полиэтилен. Также используются комбинации связующих реагентов и различных видов патентованных и непатентованных добавок. Наиболее распространенной технологией затвердевания является стабилизация цементом.

2.2. Термическая обработка остатков очистки дымовых газов

[16] Подпараграфы параграфа 2 приводятся по тексту European Commission 2004, глава 2.6.3.

Методы термической обработки могут быть сгруппированы по трем категориям: витрификация, плавление и спекание. Различия между этими процессами в основном связаны с характеристиками и свойствами конечного продукта:

Витрификация – это процесс, при котором остатки подвергаются воздействию высоких температур (1300° - 1500° C) и затем резко охлаждаются (воздухом или водой) для получения аморфной стеклообразной матрицы. После охлаждения образуется однофазный продукт, называемый витрификатом. Витрификаты могут быть стеклообразными или камнеобразными, в зависимости от состава спекаемой массы. Иногда (но не всегда) к обрабатываемым остаткам добавляются добавки для образования стеклообразной матрицы.

Плавление подобно витрификации, но стадия охлаждения контролируется таким образом, чтобы достигать максимальной кристаллизации массы. В результате получается многофазный продукт. Температуры и возможное разделение фаз металлов аналогичны витрификации. Также возможно использование добавок для кристаллизации матрицы.

Спекание включает нагревание остатков до уровня, при котором происходит связывание частиц и реконфигурация химических фаз в остатках. В результате получается более плотный продукт с меньшей пористостью и большей прочностью, чем первоначальный. Типичные температуры составляют около 900° C. При сжигании твердых городских отходов обычно в мусоросжигательной печи происходит в некотором объеме и спекание. Это особенно типично при применении в процессе сжигания барабанной печи.

Независимо от конкретного процесса, термическая обработка остатков в большинстве случаев позволяет получить более гомогенный и плотный продукт с улучшенными свойствами в отношении выщелачивания. Энергопотребление автономных установок такого типа обычно очень высокое.

2.3. Экстрагирование и отделение остатков очистки дымовых газов

Виды обработки с использованием процессов экстрагирования и сепарации в принципе могут применяться ко всем типам процессов по извлечению конкретных компонентов из остатков. Однако, чаще всего они используются в процессах экстрагирования тяжелых металлов и солей кислотой.

2.4. Химическая стабилизация остатков очистки дымовых газов

Концепция химической стабилизации заключается в связывании тяжелых металлов в более нерастворимые формы, чем они имеют в необработанных остатках. Методы стабилизации включают как осаждение металлов в новые минералы, так и связывание металлов с минералами путем сорбции. Этот процесс включает солюбилизацию тяжелых металлов в остатках и их последующее осаждение или сорбцию в новые минералы.

Многие методы стабилизации включают первоначальный этап промывки, в результате которой большая часть растворимых солей и некоторая часть металлов экстрагируются до процесса химического связывания оставшихся металлов. Эти методы дополняются обезвоживанием стабилизированного продукта.

Ссылки на источники

European Commission. 2004. *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration*. BAT Reference Document (BREF), 2nd Draft, March 2004. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

Hartenstein H.U. 2003. “Dioxin and Furan Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities.” In: *The Handbook of Environmental Chemistry* Vol. 3, Part O: *Persistent Organic Pollutants* (ed. H. Fiedler). Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

(iv) Подготовка ответственных сотрудников и технического персонала

Важность технической помощи, в частности подготовки, необходимой для усиления национальных возможностей развивающихся стран (особенно наименее развитых стран) и стран с переходной экономикой, отмечается в преамбуле к Стокгольмской конвенции и Статье 12, которая гласит: «Стороны признают, что оказание своевременной и соответствующей технической помощи в ответ на просьбы Сторон, являющихся развивающимися странами, и Сторон, являющихся странами с переходной экономикой, является важнейшим условием успешного осуществления настоящей Конвенции.»

В этом отношении техническая помощь по наращиванию потенциала, в частности, подготовка в области имеющихся экологических методов, практик и инструментов, с особым акцентом на конкретные потребности Стороны, может способствовать лучшему пониманию процедур проведения на устойчивой основе повседневной практики и профилактического поддержания наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, вводимых как составная часть принятого Стороной национального плана выполнения. Чрезвычайно важно, чтобы техническая помощь по наращиванию потенциала, в частности подготовка, предоставлялась как для руководящего, так и для технического или операционного персонала организаций государственного и частного секторов, участвующих в претворении в жизнь руководящих принципов по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности. Принимая во внимание сложность многих из наилучших имеющихся методов и необходимость целостного и профилактического подхода к внедрению наилучших видов природоохранной деятельности, приоритетное внимание в мерах по наращиванию потенциала должно уделяться, в дополнение к вопросам охраны здоровья и безопасности, управлению жизненным циклом, на основе подхода с позиций предотвращения рисков и сокращения выбросов.

(v) Тестирование, мониторинг и отчетность по выбросам

Мониторинг выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции, критически важен для достижения целей Конвенции. Однако, многие развивающиеся страны и страны с переходной экономикой не имеют необходимого потенциала с точки зрения финансовых возможностей, технической компетенции и лабораторий, а некоторых случаях экономическая окупаемость сооружений может быть недостаточной для покрытия всех издержек, связанных с мониторингом. В связи с эти необходимо создать и усилить региональный, субрегиональный и национальный технический потенциал и технические возможности, включая лаборатории. Такое расширение потенциала может также способствовать проведению мониторинга существующих источников через обозначенные интервалы времени.

Предложения в отношении новых сооружений или предложения по значительной реконструкции существующих сооружений должны, в качестве составной части наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, включать планы мер по оценке соответствия целевым показателям выбросов перечисленных в Приложении С химических веществ в дымовых газах и других видах выбросов, означенных в данном руководстве. Соответственно, в ходе эксплуатации этих сооружений необходимо при помощи мониторинга подтверждать через определенные интервалы времени, что эффективность очистки соответствует эксплуатационным нормативам.[17, 18]

В отношении полихлорированных дибензо-п-диохинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) имеются утвержденные, стандартные методы забора проб и проведения анализа, но такие методы имеются пока еще не для всех химических веществ, перечисленных в Приложении С. Методы забора проб дымовых газов включают как забор проб через интервалы в 4-8 часов, так и квазинепрерывный метод. Большинство, если не все регуляторные нормативы в отношении ПХДД/ПХДФ в настоящее время приводятся в токсических эквивалентах (TEQ).[19, 20]

Также необходимы руководящие принципы по адекватным программам мониторинга. В этой связи Программа ООН по окружающей среде (ЮНЕП) разработала руководство по приоритизации измерений и минимизации количества измерений, необходимых для оценки экологического воздействия. Европейская комиссия подготовила справочный документ по общим принципам мониторинга, и некоторые компании и промышленные ассоциации приняли общие требования по мониторингу. Модель законодательных и регуляторных мер будет также способствовать созданию и осуществлению программ по мониторингу выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

- Приоритетные источники включают источники, перечисленные в Части II Приложения С к Стокгольмской конвенции.

---

17 Определение массовой концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С, в выбросах некоего источника должно проводиться в соответствии с национально и международно признанными стандартными методами забора проб, анализа и оценки соответствия нормативам.

18 В большинстве случаев, целевые показатели в настоящее время установлены только для ПХДД/ПХДФ.

19 Для определения концентраций TEQ производится количественное определение каждого из 17 конгенеров ПХДД/ПХДФ, вызывающих наибольшую токсикологическую озабоченность, при помощи газового хроматографа/масс спектрометра с высокой разрешающей способностью.

20 Один из наименее затратных методов биопроб был утвержден и широко используется, но только для целей скрининга.

Раздел IV
Компиляция резюме

IV. Компиляция резюме разделов V и VI

Данная компиляция включает все резюме по категориям источников, рассмотренным в разделах V и VI *Проекта Руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и предварительные указания по наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к Статье 5 и Приложению С Стокгольмской конвенции о стойких органических зхагрязнителях*.

В каждом резюме может, в меру уместности, содержаться следующая информация:

- Краткое описание источника, его целей и соответствующих процессов;
- Потенциальная способность данного источника к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, а именно: полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД); полихлорированных дибензофуранов (ПХДД); полихлорированных бафенилов (ПХБ) и гексахлорбензола (ГХБ);
- Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности, способствующие сведению к минимуму эмиссий химических веществ, перечисленных в Приложении С;
- Основные и дополнительные меры, способствующие сокращению эмиссий;
- Альтернативы, являющиеся предпочтительными применяющимся в настощее время процессам и практике (в меру применимости);
- Достижимые эксплуатационные уровни.

Резюме по категориям источников – Часть II Приложения С

V.A. Установки для сжигания отходов

(i) Твердые бытовые отходы, опасные отходы и осадки сточных вод

Стокгольмская конвенция определила установки для сжигания отходов как источники, способные привести к сравнительно высокому уровню образования и выброса в окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С.

При рассмотрении предложений по строительству новых установок для сжигания отходов первоочередное внимание должно быть уделено таким альтернативам, как минимизация образования отходов, включая рекуперацию, повторное использование и рециркуляцию отходов, разделение отходов и пропаганда использования продуктов, которые образуют меньше отходов. Первоочередное внимание должно уделяться также подходам, предотвращающим образование и выброс стойких органических загрязнителей (СОЗ).

В число целей сжигания отходов входят уменьшение их объема, регенерация энергии, разрушение и уменьшение количества опасных составляющих отходов, дезинфекция и повторное использование некоторых остатков.

Экологически безопасные конструкция и эксплуатация установок для сжигания отходов требуют применения наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для предотвращения или минимизации образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С. К наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к сжиганию отходов относятся надлежащая переработка отходов, обеспечение полного сгорания, создание условий, позволяющих избежать образования и обеспечить улавливание веществ, перечисленных в приложении С, а также надлежащее обращение с остатками переработки.

Достижимые эксплуатационные уровни выбросов в атмосферу установок для сжигания отходов могут быть доведены до 0,01…0,1 (нг TEQ)/(н.м^3)

(ii) Медицинские отходы

Сжигание медицинских отходов (инфицированных, биологических, острых предметов и частей тела) в специальных установках осуществляется как для полного разрушения органических веществ и опасных отходов, так и для уменьшения объема отходов в качестве этапа подготовки их к экологически безопасному захоронению.

Если условия сжигания медицинских отходов не соответствуют наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, существует возможность выброса ПХДД и ПХДФ в больших концентрациях. Применение наилучших имеющихся методов в небольших установках часто представляет значительные трудности из-за больших затрат на строительство, эксплуатацию, обслуживание и мониторинг соответствующих устройств.

Возможными альтернативами сжиганию являются стерилизация (паром, усовершенствованная паровая или сухим теплом), СВЧ-обработка, основной гидролиз и биологическая обработка с последующим захоронением остатков от всех этих видов переработки. Самым важным этапом подготовки медицинских отходов к переработке является сортировка их на месте образования. Поскольку 75-90% больничных отходов сопоставимы с твердыми бытовыми отходами, сортировка сильно уменьшает объем собственно медицинских отходов. Большое значение имеет эффективное регулирование отходов, в частности минимизация их объема и сортировка на месте образования.

При сжигании даже только основные меры обеспечивают существенное уменьшение выбросов веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции. Однако реализация наилучших имеющихся методов требует использования и основных, и дополнительных мер. Это позволяет свести выбросы в атмосферу до уровня, существенно меньшего 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3).

Для уменьшения выброса ПХДД и ПХДФ в атмосферу важна надлежащая обработка зольного остатка и остатков от переработки дымовых газов. Использование наилучших имеющихся методов в установках для сжигания также позволит снизить выбросы HCl и тяжелых металлов (в частности, ртути) в атмосферу и последующее выбросы из захороненных остатков.

V.B. Цементные печи для сжигания опасных отходов

Основным назначением цементных печей является производство клинкера. Сжигание отходов в этих печах имеет целью получение энергии и замещение ископаемых топлив. В некоторых случаях в цементных печах уничтожаются опасные отходы.

Процесс производства цемента включает в себя кальцинирование – разложение карбоната кальция ($CaCO_3$) при температуре около 900 ºС для получения окиси кальция (CaO, негашеная известь) с последующим спеканием во вращающихся печах. Для получения цемента образовавшийся клинкер измельчается вместе с гипсом и другими добавками. В зависимости от физических и химических условий основные этапы производства цемента, особенно этап пиропроцессинга, называют сухими, мокрыми, полусухими или полумокрыми. Сжигание опасных отходов может приводить к образованию и последующему выбросу веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской Конвенции. Эти вещества могут выделяться также из хранилищ.

Как правило, условия технологического процесса и основные меры в цементных печах обеспечивают минимизацию образования и выброса названных веществ, так что концентрация ПХДД и ПХДФ в дымовых газах оказывается меньше 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3). При необходимости можно применить и дополнительные меры. Сообщалось о выбросах ПХДД и ПХДФ с пылью цементных печей и, возможно, с клинкером. Сегодня проводятся дополнительные исследования этого вопроса

Управление отходами и их минимизация должны осуществляться до направления отходов в цементные печи. Опробованные на практике альтернативы сжиганию отходов в цементных печах включены в обычные пути удаления отходов. При правильной эксплуатации цементные печи не дают заметных выбросов веществ, перечисленных в Приложении С. Поэтому альтернативы следует рассматривать в свете их общего влияния на окружающую среду.

Применение наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности к управлению отходами дает и другие преимущества в отношении экологически безопасного

регулирования отходов. Сортировка отходов уменьшает количество отходов, нуждающихся в переработке. Сжигание отходов (включая опасные) позволяет получать энергию и замещать ископаемые виды топлива и сырье.

V.C. Производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ.

К главным процессам, связанным с изготовлением целлюлозы и бумажных изделий, относятся погрузочно-разгрузочные работы и подготовка (а также консервация не древесных материалов), обдирка древесной коры, измельчение и очистка сельскохозяйственных остатков, удаление узлов, варка целлюлозы, обработка и отбеливание (при необходимости) целлюлозы и наконец – изготовление бумаги или картона.

Из химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, определены только ПХДД и ПХДФ, как вещества, образующиеся при производстве целлюлозы с использованием элементарного хлора. Из 17 конгенеров ПХДД и ПХДФ с хлором в положениях 2, 3, 7 и 8 только два конгенера, а именно 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ, определены как вещества, образование которых возможно при химическом отбеливании целлюлозы с использованием хлора. Наибольшая часть 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ образуется на ступени С отбеливания в результате реакции хлора с исходными веществами ПХДД и ПХДФ. В процессе отбеливания целлюлозы ГХБ и ПХБ не образуются.

Подытоживая, могут быть приняты следующие основные меры по уменьшению или устранению образования 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в процессах отбеливания древесных и не древесных материалов: замена элементарного хлора диоксидом хлора (отбеливание без элементарного хлора) или в некоторых случаях замена полностью свободными от хлора процессами; снижение применения элементарного хлора путем уменьшения кратности хлора или увеличения замены молекулярного хлора диоксидом хлора; сведение к минимуму таких поступающих на установку отбеливания исходных веществ, как дибензо-п-диоксин и дибензофуран, путем использования не содержащих исходных веществ добавок и путем промывки; максимальное удаление сукрутин; устранение варки композиции, загрязненной полихлорированными фенолами.

Когда уровень замены диоксидом хлора при традиционном отбеливании выше 85% или используется отбеливание без использования элементарного хлора либо полностью свободное от хлора, выбросы 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в воду становятся ниже предельного значения (метод EPA 1613).

V.D. Термические процессы в металлургической промышленности:

(i) Вторичное производство меди

Выплавка вторичной меди охватывает процессы производства меди из медного лома, лома компьютеров и электронной аппаратуры, шлама и концентрата из отсадочных машин нефтеперерабатывающих заводов. К технологическим процессам производства меди относятся предварительная обработка сырьевых материалов, плавка, легирование и разливка. Органические примеси сырья, например такие, как масла, пластмассы и красочные покрытия, разлагаясь в интервале температур от 250° до 500 °С, могут порождать химические векщества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции.

Наилучшие имеющиеся методы включают в себя предварительную сортировку, очистку сырьевых материалов, поддержание температур на уровне выше 850 °С, использование систем дожигания отходящих газов с их резким последующим охлаждением, адсорбционной очисткой активированным углем и обеспыливанием тканевыми фильтрами.

Достижимые уровни эксплуатационной эффективности печей вторичной выплавки меди: < 0,1 нг I-TEQ/нм^3.

(ii) Агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности

Агломерационные установки осуществляют предварительную обработки сырья в производстве железа и чугуна. В этом процессе мелкие частицы железных руд, а на некоторых предприятиях также отходы оксидов вторичного железа (уловленная пыль, вторичная окалина) подвергаются агломерации путем спекания. Агломерация происходит при нагреве мелкоизмельченной железной руды с флюсом и мелкими фракциями кокса или угля. В результате возникает полурасплавленная масса, при затвердевании образующая пористые куски агломерата, по размерам и прочности удовлетворяющие требованиям подачи в доменную печь.

Можно предположить, что в процессе агломерации железной руды ПХДД/ПХДФ являются продуктом de novo синтеза. Как правило, в отходящих газах агломерационных установок преобладает ПХДФ. Механизм образования ПХДД/ПХДФ, по-видимому, берет начало в верхних зонах слоя агломерата вскоре после зажигания, а затем диоксин/фуран и другие соединения конденсируются на более холодной шихте нижележащей зоны в период, когда слой агломерата перемещается с агломерационной лентой к точке прожога.

Основными мерами по предупреждению или минимизация образования ПХДД/ПХДФ в процессе агломерации являются: обеспечение стабильной и устойчивой работы агломерационной установки, непрерывный мониторинг параметров, рециркуляция отходящих газов, минимальное использование сырья, содержащего стойкие органические загрязнители или вещества-предшественники образования таких загрязнителей, и подготовка загружаемого сырьевого материала.

Дополнительные меры предупреждения или уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ от процесса агломерации железных руд включают в себя адсорбционную / десорбционную очистку (например, вводом активированного угля) и высокоэффективное обеспыливание отходящих газов, а также их очистку в орошаемых скрубберах, в сочетании с эффективной очисткой сточных вод от скрубберов и сбросом или сточных вод в безопасные илонакопители.

Достижимый эксплуатационный уровень для агломерационной установки в черной металлургии, функционирующей в соответствии с наилучшими имеющимися методами, составляет < 0.2 нг TEQ/нм^3.

(iii) Вторичное производство алюминия

Вторичное производство алюминия включает производство алюминия из вторичного алюминиевого сырья, обрабатываемого путем предварительной обработки, плавления и рафинирования.

Используются различные виды топлива, флюсов и сплавов, а удаление магния производится путем добавления хлора, хлорида алюминия или хлорированных органических соединений. Химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возможно происходят из органических веществ, хлорсодержащих соединений, и в результате температур от 250° до 500° С.

Наилучшие имеющиеся методы включают использование высокотемпературных печей, не содержащих масел и хлора компонентов (при наличии альтернатив), дожигателей с системой резкого охлаждения, адсорбции активированным углем и тканевых противопыльных фильтров.

(iv) Вторичное производство цинка.

Выплавка вторичного цинка требует переработки сырьевых материалов различного происхождения, например таких, как пыли, улавливаемые в процессах производства сплавов меди и электродуговой плавки стали, остатки от измельчения стального лома и лом от процессов электролитического цинкования. Технологические процессы производства вторичного цинка охватывают сортировку исходного сырья, его предварительную очистку, дробление, вытопку в специальных печах при 364 °С, плавление в плавильных печах, рафинирование, дистилляцию и легирование. Присутствие в сырье масел и пластмасс и обработка в интервале температур между

250° и 500 °C могут повлечь образование химических веществ, перечисленных в Приложении C стокгольмской конвенции.

К наилучшим имеющимся методам относятся очистка сырья, поддержание температур выше 850 °C, сбор дыма и газов, дожигание отходящих газов с последующим резким охлаждением, абсорбционная очистка активированным углем и обеспыливание тканевыми фильтрами

Достижимая эксплуатационная эффективность печей для выплавки вторичного цинка: < 0,1 нг I-TEQ/нм^3.

Резюме по категориям источников – Часть III Приложения C

VI.A. Открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок

Открытое сжигание – экологически неприемлемый процесс, в котором образуются химические вещества, перечисленные в Приложении C Стокгольмской конвенции, и многочисленные другие загрязняющие окружающую среду продукты неполного сгорания. В соответствии с Приложением C, Часть V, Раздел A, подпараграф (f) Стокгольмской конвенции наилучшей рекомендацией является максимальное сокращение количества материалов, удаляемых путем открытого сжигания, с конечной целью полного отказа от этого метода.

К другим рекомендациям, которые могут способствовать улучшению ситуации в отношении сжигаемых материалов, относятся следующие: избегать сжигания несгораемых материалов, таких как стекло и насыпные металлические детали, влажные отходы и трудносжигаемые материалы; избегать отходов с высоким содержанием хлора как в составе неорганических хлоридов (например, соли), так и в составе хлорированных органических веществ (например, ПВХ); и избегать материалов, содержащих даже в малых количествах такие каталитические металлы как медь, железо, хром и алюминий. Подлежащие сжиганию материалы должны быть сухими, однородными или хорошо перемешанными и иметь низкую плотность (например, непрессованные отходы).

В отношении самого процесса сжигания необходимо выполнять следующие рекомендации: обеспечивать подачу достаточного количества воздуха; поддерживать устойчивое горение иди стабильную потерю массы; сводить к минимуму тление, возможно даже путем прямого тушения; и ограничивать горение небольшим, активно перемешиваемым и хорошо вентилируемым пламенем, а не вести сжигание в больших плохо вентилируемых отвалах или контейнерах.

VI.B. Термические процессы в металлургической промышленности, не упомянутые в Приложении C, Часть II

(i) Производство вторичного свинца

Производство вторичного свинца включает в себя производство свинца и свинцовых сплавов, главным образом из отработанных автомобильных аккумуляторов, а также из других источников сырья (трубы, припой, окалина, свинцовая оплетка). Процесс производства свинца включает в себя предварительную обработку свинцового лома, плавление и рафинирование. Присутствие в исходном материале масел и пластмасс, температура 25- 500 °C являются факторами, способными привести к образованию химических веществ, указанных в Приложении C Стокгольмской конвенции.

Наилучшие имеющиеся методы предусматривают использование исходного материала, не содержащего масел и пластмасс, высокую температуру в печи (выше 850 °C), эффективное улавливание газа, применение дожигателей и быстрого охлаждения, адсорбции на активированном угле и пылеулавливающих тканевых фильтров.

Достижимый эксплуатационный уровень для плавильного производства вторичного свинца: < 0,1 нг/нм^3 I-TEQ

(ii) Производство первичного алюминия

Первичный алюминий получают непосредственно из руды (бокситов). Сырье для производства алюминия (глинозем) получают по способу Байера. Металлический алюминий получают электролитическим восстановлением по способу Холла – Эру (с использованием либо самообжигающихся анодов (анодов Зодерберга), либо предварительно обожженных анодов).

Считается, что производство первичного алюминия не является крупным источником химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции. Однако загрязнение ПХДД/ПХДФ возможно из-за использования для плавления в электролитической ванне графитовых электродов.

К основным методам снижения объема образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С для сектора производства первичного алюминия, относятся усовершенствование и контроль производства анодов, и использование передовых технологий плавления. Достижимый эксплуатационный уровень в этом секторе: < 0,1 нг/ TEQ/Нм^3.

(iii) Производство магния

Сырьем для производства магния служит либо неочищенный хлорид магния в процессе электролиза расплавленной соли, либо оксид магния, подвергаемый восстановлению ферросилицием или алюминием при высоких температурах. Вторичный магний может быть извлечен из различных отходов (например, из асбестовой крошки).

Добавление хлора или хлоридов, присутствие углеродных анодов или высокие температуры на отдельных стадиях технологического процесса производства магния могут повлечь образование химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, и их выброс в атмосферу и воду.

Альтернативная технология может предусматривать применение неграфитовых анодов, что устраняет источник загрязнения перерабатываемого материала углеродом, и применение активированного угля. Однако достижимая эффективность процесса зависит от используемой технологии и методов управления.

(iv) Производство вторичной стали

Вторичная сталь производится методом прямой выплавки из железосодержащего лома в электродуговых печах. В процессах плавки металлической части шихты и рафинирования стали из лома на сталеплавильных заводах с неполным металлургическим циклом получают углерод, легированные и нержавеющие стали. Железосодержащие сырьевые материалы могут состоять из лома (например, дробленого очищенного лома автомобилей и металлической стружки) или железа прямого восстановления.

С большой долей вероятности можно предположить, что в процессе выплавки стали в электродуговых печах химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возникают в результате de novo синтеза при горении нехлорированных органических веществ, например полистирола, угля и диспергированного углерода, в присутствии доноров хлора. Многие из этих веществ содержатся в следовых концентрациях в стальном ломе или входят в состав исходных материалов процесса, например впрыскиваемого диспергированного углерода.

Основные меры включают в себя надлежащую обработку и кондиционирование отходящих газов, необходимые для предотвращения условий образования ПХДД/ПХДФ в процессах de novo синтеза. К основным мерам можно отнести дожигание отходящих газов с их последующим резким охлаждением. Дополнительные меры включают в себя впрыск адсорбента (например, активированного угля) и обеспыливание высокоэффективными тканевыми фильтрами.

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности при использовании наилучших имеющихся методов производства вторичной стали составляет < 0,1 нг TEQ /нм^3.

(v) Выплавка первичных неблагородных металлов

Под выплавкой первичных неблагородных металлов подразумевается извлечение из рудного сырья и рафинирование никеля, свинца, меди, цинка и кобальта. В большинстве случаев

предприятия по выплавке первичных неблагородных металлов перерабатывают рудные концентраты. Техническое оснащение большинства плавильных печей допускает возможность восполнять подачу рудного концентрата вторичными материалами (например, утилизируемыми отходами).

К методам производства можно отнести пирометаллургические и гидрометаллургические процессы. Принято считать, что химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возникают в результате высокотемпературных пирометаллургических процессов, поэтому гидрометаллургические процессы не рассматриваются в настоящем разделе, посвященном наилучшим имеющимся методам выплавки первичных неблагородных металлов.

Доступная информация о выбросах ПХДД и ПХДФ из разнообразных источников (например, мусоросжигательных установок, электродуговых сталеплавильных печей, железорудных агломерационных установок) позволяет заключить, что технологические процессы и методы, как и связанное с ними кондиционирование отходящих газов, могут влиять на образование и последующий выброс ПХДД/ПХДФ. Рассматривая предложения о строительстве и вводе в эксплуатацию новых предприятий или внедрении новых технологических процессов выплавки неблагородных металлов, гидрометаллургические процессы в случаях, когда они технически осуществимы, следует рассматривать как альтернативы пирометаллургическим процессам.

Основные меры включают в себя применение гидрометаллургических процессов, контроль качества первичного сырья и лома для минимизации содержания в перерабатываемом сырье загрязнителей, ответственных за образование ПХДД/ПХДФ, и применение технологии плавки во взвешенном состоянии. К рассмотренным дополнительным мерам относятся высокоэффективная очистка газа и превращение диоксида серы в серную кислоту, эффективный отвод дыма и газа и высокоэффективное пылеулавливание.

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности при использовании наилучших имеющихся методов выплавки неблагородных металлов характеризуется значениями эквивалента токсичности < 0,1 нг TEQ/нм^3.

VI.C. Бытовые источники продуктов сгорания

В этом разделе рассматривается сжигание дерева, угля и газа в основном для целей отопления и приготовления пищи в жилых зданиях. Сжигание осуществляется в обслуживаемых вручную печах или каминах либо, в случае крупных систем центрального отопления, в установках автоматического сжигания топлива. Исследования показывают, что из бытовых источников продуктов сгорания выбрасываются значительные количества химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, в том числе ПХДД и ПХДФ и меньшее количество ПХБ. Происходит это в результате неполного сгорания и использования топлива (в том числе бытовых отходов), которое содержит углерод и хлор. Учитывая относительно большое количество бытовых сжигающих установок, их вклад в общий выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С, весьма заметен.

Для уменьшения образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, очень важное значение имеет высокое качество и высокий КПД бытовых устройств для приготовлении пищи и отопления. Эти качества в основном зависят от температуры в камере сгорания, степени турбулентности горящих газов, времени пребывания в топке, избыточного количества кислорода и типа используемого топлива.

Методы сведения к минимуму выбросов перечисленных в Приложении С химических веществ из бытовых источников сжигания включают в себя программы образования, информирования и обучения населения в области правильного применения бытовых устройств, использования соответствующих топлив и влияния, оказываемого на здоровье людей нерегулируемым бытовым сжиганием. Технологии борьбы с выбросами, используемые обычно в промышленных установках, как правило применимы для меньших по мощности бытовых устройств отопления и приготовления пищи. Однако эффективным механизмом уменьшения количества химических веществ, перечисленных в Приложении С, явилось бы использование более экономичных и усовершенствованных печей, при этом была бы получена дополнительная польза – улучшилось бы

качество вдыхаемого в помещениях воздуха. Любая деятельность по уменьшению образования и выброса упомянутых химических веществ при бытовом сжигании должна принимать во внимание социальные и экономические факторы, влияющие на население и сообщества развивающихся стран.

Бытовые отходы всегда имеются в наличии и часто используются для бытового сжигания, что может приводить к высоким уровням образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Поэтому в мерах, принимаемых для уменьшения выбросов при бытовом сжигании, придется также учитывать общие решения по управлению отходами. Бытовые отходы никогда не следует использовать в качестве топлива (дополнительные рекомендации по открытому сжиганию содержатся в разделе VI.A настоящих руководящих принципов).

VI.D. Энергетические и промышленные котлы, работающие на ископаемом топливе

Энергетические и промышленные котлы представляют собой устройства, предназначенные для сжигания топлива с целью нагрева воды или производства пара для использования его при производстве электрической энергии либо в промышленных технологических процессах. Объемные концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, в выбросах котлов, работающих на ископаемых топливах, обычно очень низкие. Однако суммарные массовые выбросы из котельной отрасли промышленности могут быть значительными из-за масштабов сжигания ископаемого топлива на электростанциях и при производстве тепла и водяного пара (как в тоннах, так и по распространению).

В число мер, которые можно предпринять для уменьшения образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, входят: поддержание в топке котла условий эффективного горения и обеспечение времени, достаточного для завершения полного сгорания топлива; принятие мер по защите топлива от загрязнения ПХБ, ГХБ и хлором, а также по снижению концентраций этих веществ в других компонентах, о которых известно, что они действуют как катализаторы при образовании ПХДД и ПХДФ; использование соответствующих методов газоочистки с целью снижения выбросов, которые могут содержать захваченные газом загрязнители; и использование соответствующих способов удаления, хранения и продолжающейся утилизации собранной золы.

Достижимые эксплуатационные уровни значительно ниже 0,1нг TEQ/нм^3.

VI.E. Установки для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс

Главная цель установок для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс – преобразование энергии. В крупных установках сжигания древесного топлива и других топливных биомасс в основном используются топки с кипящим слоем и слоевые топки. В установках небольших размеров применяются слоевые топки с нижней подачей топлива и циклонные топки с горением топлива во взвешенном состоянии. В котлах-утилизаторах, используемых в целлюлозной и бумажной промышленности, применяют специальные условия горения. Выбор технологического процесса сжигания связан со свойствами топлива и требуемой тепловой мощностью.

При сжигании древесного топлива и других топливных биомасс, особенно загрязненных топлив, могут образовываться химические вещества, перечисленные в Приложении С. В наилучших имеющихся методах и наилучших видах природоохранной деятельности с целью достижения эксплуатационного уровня выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, ниже 0,1 нг TEQ/нм^3 , используют сочетание основных и дополнительных мер. Среди основных мер ключевой является регулирование качества топлива (в частности исключение химически обработанного дерева из разрешенных топлив). Меры по регулированию процесса сжигания незагрязненных биомасс включают в себя методы оптимизации горения и улавливание мелких

твердых частиц. Сжигание загрязненной биомассы (например, древесных отходов) требует дополнительных мер, например вдувания сорбентов.

К другим экологическим выгодам, которые приносит применение наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, относятся сохранение ресурсов и отсутствие выбросов двуокиси углерода, появляющейся при сжигании ископаемых топлив (в случае замены топлив).

VI.F. Конкретные процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении C

В этом разделе рассматриваются процессы производства промышленных химических веществ, которые теоретически могут приводить к образованию стойких органических загрязнителей (в частности и тех, которые перечислены в Приложении C Стокгольмской конвенции). В большинстве из описанных процессов используются общие для них всех операции, в том числе хлорирование органических или неорганических сырьевых материалов, очистка полученных продуктов, разделение потоков продуктов (обычно путем дистилляции), разрушение побочных продуктов с высоким молекулярным весом и рециркуляция или продажа хлористого водорода. Эффективное разделение и разрушение хлорированных органических побочных продуктов, которые могут включать в себя стойкие органические загрязнители, является ключевым условием для наилучших имеющихся методов, применимых к этим процессам, как и соответствующие указания для всех встроенных процессов сжигания. Для некоторых продуктов представлены также модернизированные технологические процессы, которые позволяют уменьшить образование стойких органических загрязнителей.

VI.G. Крематории

С давних пор и по настоящее время кремация являлась важной и принятой в обществе религиозной и культурной практикой, применяемой во многих культурах и странах при смерти людей. Во многих случаях кремация является неотъемлемой частью религиозной практики и похоронного ритуала определенной страны или культуры, в других случаях – это добровольная альтернатива захоронению. Данные руководящие принципы не являются попыткой изменить такую практику или приуменьшить ее значение для придерживающихся ее людей. Напротив, для тех стран, где кремация практикуется в соответствии с положениями Стокгольмской конвенции, данные руководящие принципы могут предложить подходы, позволяющие свести к минимуму или устранить образование и выбросы в процессе кремации химических веществ, перечисленных в Приложении C.

Образование и выбросы ПХДД, ПХДФ, ГХБ и ПХБ из крематориев возможны вследствие присутствия этих хлорированных материалов, предшественников и хлора на трупах и некоторых сжигаемых вместе с трупами изделиях из пластика. Меры по минимизации образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении C, включают устранение хлорированных материалов, конструкцию крематориев, предусматривающую температуру печи в 850° C, двухсекундное время удержания дымовых газов в зоне горения и достаточное количество воздуха для обеспечения сгорания. Крупные новые крематории должны также оборудоваться воздухоочистными устройствами для минимизации выбросов сернистого газа, хлористого водорода, угарного газа, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей. Применительно к ПХДД/ПХДФ может быть эксплуатационный уровень < 0.1 нг TEQ/нм^3.

VI.H. Транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине

Основные виды горючего, используемые в транспортных средствах, это бензин и дизельное топливо. Все большее значение приобретает сжиженный нефтяной газ, топливо на основе растительных масел и прочее биотопливо, спирто-нефтяные смеси.

ПХДД/ПХДФ обнаруживают в выхлопных газах автотранспорта, работающего на бензине или дизельном топливе. Более высокие концентрации характерны для выхлопов автотранспорта, работающего на этилированном бензине, вследствие наличия в горючем хлорированных или бромированных присадок.

В качестве альтернативы этилированному бензину можно рекомендовать: неэтилированный бензин (желательно с катализатором); дизельное топливо (желательно с фильтром макрочастиц); сжиженный нефтяной газ; сжатый природный газ; пропан/бутан; биотопливо; спирто-нефтяные смеси.

Наилучшие имеющиеся методы включают запрет на галогенированные присадки, оснащение автомашин каталитическим нейтрализатором или фильтром макрочастиц.

Отсутствуют данные замеров по биотопливам, спирто-нефтяным смесям и сжиженному нефтяному газу, полностью отсутствуют данные по двухтактовым двигателям.

VI.I. Уничтожение туш животных

Образование и выбросы ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ГХБ установками по сжиганию туш животных объясняются присутствием этих хлорированных материалов, прекурсоров и хлора в тушах или изделиях из пластика, сжигаемых вместе с тушами, а также в побочных продуктах. Возможные меры по сокращению образования и выбросов стойких органических загрязнителей включают избегание совместного сжигания туш и иных отходов, требование поддержания температуры в печи в 850° С, 2-секундное время удержания газов горения и достаточный объем избыточного воздуха для сгорания. Крупные сооружения (> 50 кг/час) должны быть оснащены воздухоочистными установками для минимизации выбросов сернистого газа, хлористого водорода, угарного газа, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей. По ПХДД/ПХДФ может быть достигнут эксплуатационный уровень < 0.1 нг TEQ/нм^3.

Прочие методы утилизации, такие как захоронение, свалки или компостирование не считаются значимыми источниками эмиссий веществ, перечисленных в Приложении С, хотя необходимо учитывать факторы экологии, здравоохранения, неудобств для населения и защиты здоровья животных. Щелочной гидролиз или ферментативный гидролиз является методом уничтожения туш животных.

VI.J. Крашение и отделка в текстильной и кожевенной промышленности

Загрязнение ПХДД/ПХДФ было обнаружено как в продуктах текстильной, так и кожевенной промышленности. Такое присутствие ПХДД/ПХДФ в текстильном и кожевенном производстве объясняется: использованием хлорированных химикатов, особенно пентахлорфенола и хлорнитрофена, для защиты сырья (например, хлопка, шерсти и других волокон, кожи); а также использованием диоксин-загрязненных красителей (например, диоксазинов и фталоцианинов). В малых объемах ПХДД/ПХДФ может формироваться на этапах отделки и при сжигании отстоев, образуемых в технологическом процессе.

Существуют альтернативы вышеперечисленным красителям, поэтому такие красители не должны применяться.

Возможные альтернативы пентахлорфенолу и хлорнитрофену включают: 2-(тиоцианметилтио) бензотиазол (ТЦМТБ); *о*-фенилфенол (оФФ); 4-хлор-3-метилфенол (ХМФ); 2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-один (ОИТ) (2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one).

Что касается наилучших имеющихся методов, наиболее эффективной основной мерой по предотвращению загрязнения текстильных и кожаных товаров ПХДД/ПХДФ будет отказ от

использования диоксин-загрязненных биоцидов и красителей в производственной цепи. Также, в случае использования каких-либо из вышеперечисленных химикатов, предпочтение должно отдаваться партиям с низкой концентрацией (например, дистиллированные или иным образом очищенные химикаты).

Для того, чтобы предотвратить или свести к минимуму образование и выбросы ПХДД/ПХДФ при сжигании отстоев, должны применяться наилучшие имеющиеся методы, описанные в разделе VI.D настоящего руководства.

VI.K. Установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей

Шрединг-установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей указаны в Приложении С Стокгольмской Конвенции как потенциальный источник образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. В настоящее время нет достаточных свидетельств того, что при (механическом) измельчении автомобилей, бытового электрооборудования или иных электроприборов происходит новообразование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) или полихлорированных бифенилов (ПХБ). Имеющиеся данные свидетельствуют, что содержащиеся в выбросах шрединг-установок ПХДД/ПХДФ и ПХБ являются результатом преднамеренного промышленного производства и привносятся с маслами, диэлектрическими жидкостями и иными материалами, присутствующими в автомобилях или потребительских товарах, а в ходе механического процесса измельчения они просто высвобождаются.

В любом случае, на шрединг-установках должны приниматься меры по предотвращению случайных пожаров (в результате которых могут образовываться химические вещества, перечисленные в Приложении С). Случайные пожары могут возникать, когда самопроизвольно возгораются легковоспламеняющиеся легкие вспушенные материалы, отделяемые от измельчаемых изделий. Другими источниками диоксиновых предшественников, которые могут привести к образованию ПХДД/ПХДФ при сжигании, являются конденсаторы, содержащие ПХБ, отработанные масла или текстиль, загрязненные ПХБ или хлорбензолом, и полимеры, содержащие бромированные огнезащитные составы (образование полибромированных дибензо-п-диоксинов (ПБДД) и полибромированных дибензофуранов (ПБДФ) как загрязнителей).

При решении проблем демонтажа судов необходимо обратиться к соответствующему руководству, подготовленному Секретариатом Базельской конвенции.

VI.L. Обработка медных кабелей тлеющим огнем

Лом меди часто извлекается путем открытого сжигания пластиковой изоляции электрокабелей и электропроводов. Химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции вероятно образуются из пластика и присутствующих в остаточном количестве масел, а медь служит катализатором при температурах тлеющего огня в 250° - 500° С.

Наилучшие имеющиеся методы включают механическое измельчение кабеля, зачистку или высокотемпературное сжигание > 850° С. Также возможно установить цену с надбавкой за незачищенный кабель и поощрять отправку переплавляемого материала на медеплавильные заводы, использующие для обработки наилучшие имеющиеся методы.

Достижимые эксплуатационные показатели здесь неприменимы, поскольку процесс обработки тлеющим огнем не относится к наилучшим имеющимся методам или наилучшим видам природоохранной деятельности и не должен применяться

VI.M. Предприятия по переработке отработанных масел

Предприятия по переработке отработанных масел приводятся в Приложении С Стокгольмской конвенции как потенциальный источник образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

Применительно к целям этого раздела руководства отработанные масла определяются как любые использованные масла на нефтяной, синтетической, растительной или животной основе. Отработанные масла могут происходить из двух основных источников: промышленные отработанные масла, и растительные и животные отработанные масла. Среди промышленных отработанных масел можно выделить три основные категории: промышленные масла (например, смазочное масло для гидравлических систем, смазка для двигателей, эмульсионное масло); масла, использованные в гаражах и мастерских; и трансформаторное масло.

Обнаружилось, что отработанные масла могут быть загрязнены полихлорированными дибензо-п-диоксинами (ПЗДД), полихлорированными дибензофуранами (ПХДФ) и полихлорированными бифенилами (ПХБ).

В настоящее время нет свидетельств того, что на предприятиях по переработке отработанных масел происходит новообразование ПХДД/ПХДФ или ПХБ. Имеющиеся данные свидетельствуют, что выбросы ПХДД/ПХДФ и ПХБ предприятиями по переработке отработанных масел или предприятиями по их транспортировке и утилизации происходят в результате промышленного, преднамеренного производства ПХБ или хлорбензолов, которые попадают в отработанные масла как загрязнители либо в процессе синтеза (этих химических веществ), либо в процессе использования или предшествующей рециркуляции. В этом смысле предприятия по переработке отработанных масел представляют собой не источник формирования химических веществ, перечисленных в Приложении С, а скорее источник их распространения.

Согласно имеющейся информации, варианты утилизации отработанных масел включают: повторное использование или регенерацию, термический крекинг, и сжигание или использование в качестве топлива. Следует отметить, что во многих странах также практикуется сброс на свалку и открытое сжигание.

За информацией о сжигании отработанных масел в мусоросжигательных установках или их использовании в качестве топлива следует обратиться к соответствующим разделам настоящего руководства (разделы V.A, установки для сжигания отходов; V.B, цементные печи для сжигания опасных отходов; VI.A, открытое сжигание отходов; VI.C, источники, связанные с процессами сжигания в домашних хозяйствах; VI.D, сжигание ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы и в промышленных котлах).

Раздел V
Указания и руководящие принципы по категориям источников:
Категории источников в Разделе II Приложения C

V.A. Установки для сжигания отходов

(i) Твердые бытовые отходы, опасные отходы и осадки сточных вод

Резюме

Стокгольмская конвенция определила установки для сжигания отходов как источники, способные привести к сравнительно высокому уровню образования и выброса в окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С.

При рассмотрении предложений по строительству новых установок для сжигания отходов первоочередное внимание должно быть уделено таким альтернативам, как минимизация образования отходов, включая рекуперацию, повторное использование и рециркуляцию отходов, разделение отходов и пропаганда использования продуктов, которые образуют меньше отходов. Первоочередное внимание должно уделяться также подходам, предотвращающим образование и выброс стойких органических загрязнителей (СОЗ).

В число целей сжигания отходов входят уменьшение их объема, регенерация энергии, разрушение и уменьшение количества опасных составляющих отходов, дезинфекция и повторное использование некоторых остатков.

Экологически безопасные конструкция и эксплуатация установок для сжигания отходов требуют применения наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для предотвращения или минимизации образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С. К наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к сжиганию отходов относятся надлежащая переработка отходов, обеспечение полного сгорания, создание условий, позволяющих избежать образования и обеспечить улавливание веществ, перечисленных в приложении С, а также надлежащее обращение с остатками переработки.

Достижимые эксплуатационные уровни выбросов в атмосферу установок для сжигания отходов могут быть доведены до 0,01…0,1 (нг TEQ)/(н.м^3).

1. Введение

Стокгольмская конвенция определила установки для сжигания отходов как источники, способные привести к сравнительно высокому уровню образования и выброса в окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С Конвенции.

При рассмотрении предложений по созданию новых установок для удаления мусора Стокгольмская конвенция предложила Сторонам уделить приоритетное внимание:

- Таким альтернативам, как мероприятия по максимальному сокращению образования бытовых и медицинских отходов, включая восстановление ресурсов, повторное использование, рециркуляцию, разделение отходов и содействие использованию продуктов, которые приводят к образованию меньшего объема отходов [Стокгольмская конвенция, Приложение С, Часть V, раздел А, подпараграф (f)], а также
- Подходам, позволяющим предотвратить образование и выбросы веществ, перечисленных в Приложении С.

В рамках общих стратегий регулирования и предотвращения отходов можно рассмотреть соображения по переработке отходов, изложенные в разделе III.C (ii) настоящего документа и альтернативные подходы, описанные в подразделе 6 ниже.

2. Подходы к переработке отходов

Как описано более подробно в разделе III.C (ii), посвященном регулированию отходов, первоочередное внимание следует уделить мерам по уменьшению образования отходов. Одним из способов достижения этой цели является максимизация доли отходов, которые можно не отправлять на сжигание и захоронение. Было отмечено, что некоторые сообщества и некоторые законодательства поставили задачу довести эту долю отходов до 100% (полностью исключить сжигание).

В современных условиях даже наиболее эффективные меры по уменьшению отходов не позволяют избавиться от них полностью, и отходы, требующие захоронения или иной переработки, остаются. Ниже излагаются некоторые возможные варианты и пути, которые стоит принять во внимание.

Переработка и удаление отходов должны обеспечивать высокий уровень защиты окружающей среды в целом. Поэтому выбор способа избавления от отходов должен быть неотъемлемой частью общей концепции регулирования отходов. В частности, необходимо учитывать характеристики различных видов отходов. Кроме того, продукты и побочные продукты процесса переработки отходов должны отвечать требованиям стандартов на повторное использование или безопасное удаление. При любом способе безопасное захоронение является конечным этапом. Ниже кратко рассматриваются возможные способы переработки и критерии для выбора наиболее подходящего способа.

2.1. Биологическая переработка

Биоразложимые отходы можно перерабатывать аэробным (компостирование) и анаэробным (ферментация) способами.

Для компостирования отходы собираются в специальные насыпи, способствующие биологическому разложению твердых органических веществ. Компостирование требует обеспечения достаточного подвода кислорода (воздуха) к отходам, поэтому для компостирования больше всего подходят биоразложимые отходы с малым содержанием влаги (например, отходы с ландшафтных садов и некоторые виды сельскохозяйственных отходов). Компост можно повторно использовать в качестве улучшителя почвы и удобрения, если он удовлетворяет требованиям соответствующих стандартов качества. А это значит, что важно обеспечить тщательное отделение разлагаемых отходов.

Ферментация (анаэробная переработка) – это разложение органических веществ в закрытых емкостях без доступа воздуха. Поэтому для ферментации больше всего подходят разлагаемые отходы с высоким содержанием влаги. Ферментация применяется в промышленности для переработки отходов, требующих потребления большого количества связанного кислорода, а также для переработки осадков сточных вод и биоразложимых муниципальных отходов.

Одним из главных недостатков ферментации, отличающим ее от компостирования, является невозможность разложения лигнина (важного компонента древесины), а одним из важных достоинств – возможность получения биогаза в процессе управляемого анаэробного разложения.

2.2. Механическая сепарация

Для механической сепарации используются процессы грохочения, дробления, измельчения, просеивания, извлечения металлов и других материалов и гомогенизации. Целью всех этих процессов является повышение концентрации выбранных материалов в отходах для последующей утилизации, биологической переработки, превращения в топливо и других

процессов. Механическая сепарация применяется в сочетании с другими процессами в качестве предварительной обработки или одного из этапов переработки.

2.3. Тепловая переработка

С 1970-х годов в дополнение к сжиганию был разработан ряд других методов тепловой переработки отходов. В основном они применялись для переработки избранных потоков отходов и в меньших масштабах, чем сжигание. И пиролиз, и газификация отличаются от сжигания тем, что они позволяют извлекать из отходов не только энергию, но и ценные химические компоненты, которые могут служить сырьем для некоторых производств или источниками энергии.

2.4. Газификация

Газификация представляет собой частичное сжигание органических веществ для получения газов, которые могут быть использованы в качестве сырья (после реформинга) или топлива. Уже разработано и еще разрабатывается несколько процессов газификации, в принципе пригодных для переработки муниципального мусора, некоторых вредных отходов и высушенного осадка сточных вод.

Важно чтобы характеристики перерабатываемых отходов (например, крупность и консистенция) поддерживались в заданных пределах. В связи с этим часто необходима предварительная обработка муниципальных отходов, например:

2.5. Пиролиз

Пиролиз представляет собой разложение отходов при высокой температуре в отсутствие кислорода с образованием пиролизного газа (пирогаза) и твердого кокса. Теплота сгорания пирогаза лежит обычно в пределах от 5 до 15 МДж/м^3 в случае переработки муниципальных отходов и от 15 до 30 МДж/м^3 в случае переработки высококалорийных фракций. Технологический процесс заводов по пиролизу отходов обычно включает в себя следующие этапы: подготовку и измельчение отходов, их сушку (в зависимости от рода процесса), собственно пиролиз (в процессе которого кроме пирогаза образуется также твердый углеродсодержащий кокс, в состав которого входят также минералы и металлы), вторичную переработку пирогаза и кокса и/или сжигание газа и кокса для разрушения органических компонентов с одновременным получением энергии.

2.6. Высокотемпературное плавление

Плавление осуществляется в высокотемпературных печах, в которых с помощью электрического нагрева или сжигания топлива поддерживаются температуры не ниже примерно 1400 °C. После изменения физического и химического состояния отходов их расплав охлаждается, превращаясь в твердый шлак. В результате этого масса и объем остатков сильно уменьшаются, а изменения физического и химического состояний в результате плавления остатков при высоких температурах приводят к образованию очень устойчивого шлака высокой плотности. Этот шлак можно использовать в качестве строительного материала, например для строительства дорог. В Японии уже работают на полную мощность около 50 установок по переработке муниципальных отходов

2.7. Другие физико-химические методы переработки

Существует широкий выбор физико-химических методов переработки отходов. Назначением заводов физико-химической переработки является обеспечение правильного удаления больших объемов в основном жидких отходов (преимущественно на водной основе) и отходов, требующих особого контроля. В число этих методов входят экстракция и сепарация, экстракция из растворов, рекуперация кислот, растворителей или нефтепродуктов, а также окисление в воде сверхкритического давления

2.8. Комбинированные способы

Как правило, для удовлетворения требованиям общей концепции регулирования отходов описанные выше способы переработки муниципального мусора используются в сочетании. В качестве примера можно привести сочетание механической и биологической переработки с использованием отходов в качестве топлива. Другие возможности будут рассмотрены в подразделе 6 ниже.

3. Сжигание муниципального мусора

Хотя в ряде регионов захоронение муниципального мусора остается основным способом их удаления, во многих развитых и развивающихся странах в широкую практику вошло их сжигание с последующим захоронением остатков. Так, в США сегодня действует 167 установок по сжиганию муниципальных отходов, расположенных в 66 местах. В совокупности они перерабатывают около одной шестой части всех муниципальных отходов в США. В местах, где территорий для захоронения не хватает или где создавать захоронения не позволяют такие причины, как неглубокое залегание горизонта грунтовых вод, доля сжигаемых муниципальных отходов может достигать 75% и более.

Сжигание твердых бытовых отходов обычно сопровождается получением энергии в виде водяного пара или электроэнергии. Установки могут быть приспособлены также для сжигания предварительно обработанных твердых бытовых отходов в форме так называемого топлива из отходов (refuse-derived fuel), и для сжигания отходов совместно с ископаемыми топливами. Мусоросжигательные установки имеют самые разные размеры – от небольших модулей для переработки отдельных порций отходов массой в несколько тонн до крупных заводов с непрерывным процессом, перерабатывающих больше тысячи тонн отходов в сутки. Капиталовложения в создание мусоросжигательных установок могут лежать в пределах от нескольких десятков тысяч до сотен миллионов долларов.

Основными преимуществами сжигания являются большое уменьшение объемов отходов и возможность получения в итоге пара или электроэнергии. К его достоинствам относятся также разрушение токсичных веществ, стерилизация патогенных отходов, повторное использование некоторых остатков и восстановление других.

Большие мусоросжигательные установки представляют собой крупные промышленные предприятия, которые могут стать существенными источниками загрязнения окружающей среды. Кроме выброса таких кислотообразующих продуктов, как хлористый водород и окислы серы и азота, а также твердых частиц, сжигание твердых бытовых отходов может приводить, как было установлено, к непреднамеренному производству и выбросу стойких органических загрязнителей: полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и гексахлорбензола (ГХБ). Плохой проект или неправильная эксплуатация мусоросжигательных установок могут значимо увеличить образование этих загрязнителей.

4. Сжигание опасных отходов

Сжигание и другие виды тепловой переработки применимы также к опасным отходам. К опасным относятся отходы, включенные в официальные списки опасных отходов или проявляющие опасные свойства. Так, в США отходы могут считаться опасными, если установлено, что они воспламенимы, обладают коррозионным действием, химически агрессивны или токсичны. Опасными могут считаться также смеси опасных отходов с другими

Работа с опасными отходами связана с более высокой потенциальной опасностью, а состав таких отходов часто неясен, поэтому для их транспортировки, переработки и хранения необходимы специальные процедуры. Такие процедуры могут потребоваться и для любых остатков, получаемых в результате переработки опасных отходов.

Обычно опасные отходы сжигаются в двух типах установок: на коммерческих заводах, предоставляющих услуги сжигания привозных отходов, или на внутрифирменных установках для сжигания отходов на предприятии, где они образуются. Примером

последних может служить установка для сжигания хлорсодержащих отходов химического производства с целью получения хлористого водорода (HCl).

Чаще всего опасные отходы сжигают во вращающихся печах. Коммерческие установки такого типа имеют производительность от 82 до 270 т отходов в сутки (European Commission 2004). Некоторые опасные отходы, в частности использованные растворители, сжигают также в качестве топлива в цементных печах. Последний случай рассмотрен в разделе V.B. настоящего документа. На внутрифирменных установках для сжигания опасных отходов используются различные технологии сжигания, пиролиза и плазменной переработки

Достоинством установок для сжигания опасных отходов, как и установок для сжигания мусора, является уменьшение объема отходов и возможность получения энергии. Установлено, однако, что сжигание отходов может вести к образованию и выбросу веществ, перечисленных в Приложении С.

5. Сжигание осадка сточных вод

Для удаления осадка бытовых сточных вод применяется ряд способов, в том числе разбрасывание по поверхности земли, сжигание и удаление совместно с муниципальным мусором. Сжигание этого осадка, как отдельно, так и совместно с муниципальным мусором, практикуется в ряде стран. Эффективность этого процесса зависит от нескольких факторов, в частности от того, смешиваются ли бытовые сточные воды с промышленными стоками (что может привести к увеличению содержания тяжелых металлов), от местоположения (вблизи морских побережий в сточные воды может попадать соленая вода), использования (или неиспользования) предварительной обработки и от погодных условий (разбавления дождевой водой) (European Commission 2004).

Для сжигания осадка сточных вод очень важна его предварительная обработка, в частности обезвоживание и сушка. Сушка уменьшает объем осадка и увеличивает его теплотворную способность. Для обеспечения теплотворной способности, достаточной для автотермического сжигания, содержание твердых веществ в обезвоживаемом осадке обычно необходимо довести не менее, чем до 35%. Если осадок предполагается сжигать совместно с муниципальным мусором, может понадобиться дополнительная сушка.

Типичная установка для сжигания осадка сточных вод может перерабатывать до 80 000 т осадка в год. Наиболее широко применяются для этой цели многоподовые печи и печи с кипящим слоем. Предпочтительная температура сжигания составляет 850…950 °C при времени удержания около 2 секунд. При температурах выше 980 °C возможно плавление золы (European Commission 2004, p. 69). Как и при сжигании твердых бытовых отходов и опасных отходов, в осадке, который подается в установку для сжигания, могут присутствовать вещества, перечисленные в Приложении С, и их предшественники. Это будет приводить к образованию и выбросу названных веществ в атмосферу.

6. Альтернативы сжиганию твердых бытовых отходов, опасных отходов и осадка сточных вод

Помимо побуждения Сторон к приоритетному применению подходов, способствующих рециркуляции и извлечению полезных веществ из отходов и минимизации образования отходов, Стокгольмская конвенция подчеркивает важность рассмотрения других способов удаления и переработки отходов, которые позволили бы избежать образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С. Ниже приведены примеры таких технологий, в том числе только еще разрабатываемых.

В число возможных альтернатив сжиганию твердых бытовых отходов входят:

- Стратегии безотходной работы, направленные на предотвращение образования отходов путем применения ряда мер, включая законодательные и экономические;
- Минимизация образования отходов, разделение их по источникам и регенерация с целью уменьшения объема отходов, требующих окончательного удаления;

- Безопасное захоронение, обеспечивающее удержание и изоляцию отходов;
- Компостирование, уменьшающее объем отходов в результате биоразложения и приводящее к образованию остатков, требующих дальнейшей переработки;
- Механико-биологическая переработка, уменьшающая объем отходов биологическими и механическими средствами и приводящая к образованию остатков, требующих дальнейшей переработки;
- Высокотемпературное плавление с использованием тепла для уменьшения объема отходов и инкапсуляции остатков, требующих дальнейшей переработки.

Возможные альтернативы сжиганию опасных отходов таковы:

- Минимизация количества опасных отходов и разделение их по источникам с окончательной переработкой иными способами или захоронением;
- Химическое разложение в газовой фазе;
- Каталитическое разложение;
- Восстановление натрием;
- Окисление в воде сверхкритического давления.

Возможными альтернативами сжиганию осадков сточных вод являются захоронение и разбрасывание по поверхности земли, что позволяет избежать образования веществ, перечисленных в Приложении С, хотя установлено, что любые стойкие органические загрязнители, присутствующие в осадках, могут при этом выделяться в окружающую среду.

Международное сообщество нуждается в дальнейших исследованиях по испытаниям и проверке перечисленных выше и других технологий. Необходима также работа по поощрению дальнейших инноваций в этой важной области.

7. Рекомендации по экологичному сжиганию отходов

Для минимизации образования и выбросов перечисленных в Приложении С химических веществ при сжигании отходов важны правильная эксплуатация установок для их сжигания, хорошее обучение операторов этих установок, хорошее информирование общественности и постоянное внимание к процессу. Существенно уменьшить вредные выбросы могут также эффективные стратегии регулирования отходов (например, уменьшение объема отходов, разделение их по источникам и регенерация)

7.1. Методы регулирования отходов

7.1.1. Обследование и характеризация отходов

Важно хорошо знать характеристики и признаки поступающих отходов. Характеристики конкретного потока отходов могут существенно меняться от страны к стране и от региона к региону. Если какие-то отходы или их составляющие считаются неподходящими для сжигания, необходимо предусмотреть способы обнаружения этих материалов в потоке отходов или остатках. Необходим контроль потока отходов, отбор проб и их анализ, особенно в случае опасных отходов. Важно вести учетные и контрольные журналы, систематически обновляя записи в них. Некоторые примеры методов, применимых к различным видам отходов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Примеры методов обследования

Тип отходов	Методы	Примечания
Смешанные бытовые	• Визуальный контроль в бункере • Выборочная проверка отдельных	Примеси промышленных и коммерческих отходов

отходы	партий отходов, выгружаемых отдельно • Взвешивание доставляемых отходов • Контроль радиоактивности	могут содержать опасные компоненты
Предварительно обработанные бытовые отходы и топливо из отходов	• Визуальный контроль • Периодический отбор проб и их анализ на ключевые свойства или вещества	
Опасные отходы	• Визуальный контроль • Отбор и анализ проб из всех емкостей • Выборочный контроль отходов в бочках • Распаковка и проверка упакованных партий отходов • Оценка характеристик сгорания • Проверка жидких отходов на смешиваемость перед хранением • Проверка температуры воспламенения отходов в бункере • Сортировка поступающих отходов по элементному составу, например с помощью EDXRF[a]	Для этого вида отходов особенно важны всесторонние и эффективные процедуры. На заводах, получающих отходы из одного источника, можно применять более простые процедуры
Осадки сточных вод	• Периодический отбор проб и их анализ на ключевые свойства и компоненты • Проверка на наличие камней и металлических предметов перед сушкой • Управление параметрами процесса применительно к изменениям характеристик осадка	

[a] EDXRF – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

Источник: European Commission 2004.

7.1.2. Минимизация количества отходов

Уменьшение общего количества отходов, подлежащих удалению или иной переработке, позволяет уменьшить как выбросы в атмосферу, так и объем остатков после сжигания. Направление биоразлагаемых отходов на компостирование и меры по уменьшению количества упаковочных материалов, попадающих в отходы, могут существенно уменьшить объем отходов.

7.1.3. Разделение по источникам и регенерация

Централизованные сортировка и сбор поддающихся регенерации материалов (например, алюминия и других металлов, стекла, бумаги, поддающихся регенерации пластиков и строительного мусора) также позволяет уменьшить количество отходов и удалить из них некоторые несгораемые материалы.

7.1.4. Удаление несгораемых материалов при сжигании

На установках для сжигания мусора обычно применяется предварительное удаление черных и цветных металлов.

7.1.5. Обращение с отходами, их транспортировка, хранение и предварительная переработка

Большое значение, особенно в случае опасных отходов, имеет применение подходящих процедур обращения с ними. Для обеспечения безопасности переработки необходимы предварительные сортировка и разделение отходов (см. табл. 2).

Таблица 2, Примеры методов сортировки

Вид отходов	Методы сортировки
Смешанные бытовые отходы	• Сортировка обычно не практикуется, если только не получаются четко различающиеся потоки отходов, которые могут смешиваться в бункере • Можно предварительно отделять крупногабаритные предметы • Вспомогательные зоны для отделения неутилизируемых отходов
Предварительно переработанные бытовые отходы и топливо на основе отходов	• Сортировка обычно не практикуется • Вспомогательные зоны для отделения неутилизируемых отходов
Опасные отходы	• Необходимы исчерпывающие процедуры для разделения химически несовместимых веществ, как то: Воды и фосфидов Воды и изоцианатов Воды и щелочных материалов Цианидов и кислот Горючих материалов и окислителей Сохранения разделения отходов, поступающих разделенными и упакованными
Осадки сточных вод	• Отходы обычно хорошо перемешиваются еще до поступления на переработку • Некоторые потоки промышленные отходов могут поступать по отдельности и требовать сортировки для смешивания

Источник: European Commission 2004.

Хранилища должны быть хорошо герметизированы и защищены от погодных воздействий, а сток из них должен контролироваться. Для них следует также рассмотреть желательность применения систем обнаружения пламени и пожаротушения. Зоны хранения и переработки должны быть спроектированы так, чтобы не вызывать загрязнения окружающей среды и чтобы было легко проводить очистку в случае разлива или утечек. Неприятный запах можно уменьшить, если воздух для сжигания забирать из бункера с отходами. В случае осадка сточных вод предварительная обработка должна обеспечивать достаточное высушивание и кондиционирование их.

7.1.6. Минимизация сроков хранения

Хотя для поддержания стабильных условий горения на больших муниципальных мусоросжигательных установках необходимо непрерывное поступление сжигаемых отходов, качество хранимых отходов не улучшается со временем. Минимизация сроков хранения способствует предотвращению гниения и нежелательных реакций, а также повреждения контейнеров и их маркировки. Управляемые поставки и поддержание контакта с поставщиками позволяют поддерживать сроки хранения отходов перед сжиганием в разумных пределах (например, от четырех до семи дней для муниципальных отходов).

7.1.7. Установление требований к качеству отходов, поступающих на сжигание

Чтобы поддерживать параметры режима работы установки для сжигания отходов в расчетных пределах, операторы должны иметь возможность точно прогнозировать теплоту сгорания и другие свойства поступающих отходов.

7.1.8. Загрузка отходов

Для установок, в которых сжигаются неоднородные муниципальные отходы, очень важны надлежащее перемешивание и правильная загрузка отходов в питающий бункер. Операторы загрузочного крана должны иметь опыт и хороший обзор, чтобы правильно выбирать смесь загружаемых отходов, обеспечивающую работу установки с максимальной эффективностью.

7.2. Практика эксплуатации установок для сжигания отходов

7.2.1. Обеспечение хорошего сгорания

Для оптимизации предотвращения образования и улавливания веществ, перечисленных в Приложении С, необходимы тщательный контроль параметров горения и управление ими. В установках с непрерывной подачей очень важно управление моментами подачи, параметрами горения и последующей переработкой получаемых остатков.

В число условий оптимального горения входят:

- Предварительное перемешивание топлива с воздухом для минимизации образования долгоживущих сгустков продуктов сгорания, обогащенных топливом;
- Достижение достаточно высоких температур в присутствии кислорода для разрушения углеводородов;
- Предотвращение образования зон гашения или низкотемпературных каналов, позволяющих не полностью сгоревшему топливу выходить из камеры сгорания.

Поддержанию указанных условий способствует надлежащее управление продолжительностью обработки (time), температурой и турбулентностью («тремя Т») и потоком кислорода (воздуха), обеспечиваемое конструкцией установки и правильной ее эксплуатацией. Рекомендуемая продолжительность обработки отходов в основной печи составляет 2 секунды. Для обеспечения полного сгорания большинство технологий требует температур выше 850 ºС. Турбулентность, возникающая при перемешивании топлива с воздухом, предотвращает образование холодных зон в камере сгорания и отложение сажи, которое может снижать эффективность горения. Содержание кислорода в зоне окончательного сгорания должно поддерживаться выше уровня, необходимого для полного окисления.

7.2.2. Холодные пуски, нарушения работы и остановки

Холодные пуски, нарушения работы и остановки, как правило, характеризуются плохим сгоранием и, следовательно, созданием условий для образования химических веществ, перечисленных в Приложении С. На небольших модульных установках, работающих в периодическом режиме, пуски и остановки могут происходить ежедневно. Для ускорения прогрева до температур эффективного сжигания при пуске такой установки желательны ее предварительный разогрев и сжигание отходов вместе с чистым ископаемым топливом на начальном этапе работы. Однако во всех случаях, когда это возможно, следует выбирать установки с непрерывным циклом. Нарушений работы можно избежать, проводя периодические осмотры и профилактическое обслуживание установок.

7.2.3. Периодические обследования и обслуживание

Для поддержания работоспособности установки и поддержания высокой эффективности ее узлов необходимо регулярно проводить обследования печи и системы контроля загрязнения воздуха.

7.2.4. Мониторинг

Поддержанию высокой эффективности сжигания способствует использование непрерывного мониторинга таких ключевых параметров, как содержание угарного газа (CO). Как правило, малое объемное содержание CO в дымовых газах (например, менее $5 \cdot 10^{-5}$ в случае сжигания муниципального мусора) свидетельствует о высокой эффективности горения в камере сгорания. А высокая эффективность горения ведет к минимизации образования ПХДД и ПХДФ в установке, поэтому важно непрерывно контролировать температуру в камере сгорания.

Непрерывной контроль содержания CO, кислорода, твердых частиц, хлористого водорода (HCl), сернистого газа (SO_2), окислов азота (NO_x), фтористого водорода (HF) и pH в дымовых газах, а также расхода и температуры воздуха, и перепада давления не требует больших затрат, но позволит судить о параметрах горения и потенциале образования веществ, перечисленных в Приложении C. Минимизации выбросов и оптимизации работы установки будет способствовать также периодическое или полунепрерывное измерение содержания ПХДД и ПХДФ в дымовых газах.

7.2.5. Переработка остатков

Зольный остаток и летучая зола от установок для сжигания должны быть надлежащим образом переработаны, вывезены и захоронены. Чаще всего применяется вывоз в закрытых емкостях и захоронение на специальных свалках. Если предполагается повторное использование остатков, необходима оценка содержания и потенциальной мобильности в окружающей среде веществ, перечисленных в Приложении C. При этом следует придерживаться руководящих принципов, принятых Базельской конвенцией и впоследствии принятых Конференцией Сторон Стокгольмской конвенции. Периодические анализы золы позволят контролировать работу установки для сжигания и попадание в нее незаконных или запрещенных отходов и топлива (например, обнаруживать присутствие тяжелых металлов в золе, обусловленное сжиганием строительных обломков в установках, предназначенных только для сжигания дерева).

Во многих странах стоки скрубберов и осадки на фильтрах мокрых пылеуловителей считаются опасными отходами, требующими надлежащей переработки и удаления. Если содержание в них веществ, перечисленных в Приложении C, или иных токсичных веществ (например, тяжелых металлов) достаточно велико, эти материалы могут подлежать захоронению по правилам для опасных отходов.

7.2.6. Обучение операторов

Для обеспечения надлежащей работы установок для сжигания отходов важно регулярное обучение персонала, обслуживающего эти установки. В США обучение и сертификацию этого персонала обеспечивает Американское Общество инженеров-механиков (ASME) [см. также раздел III.C (iv) настоящих руководящих принципов].

7.2.7. Постоянное информирование общественности и поддержание связи с ней

Для успеха проектов по сжиганию отходов важно создать и поддерживать благожелательное отношение общественности к этим проектам. Пропаганду следует начинать на возможно более ранних этапах разработки проекта. У общественности могут возникать понятные опасения в отношении строительства и эксплуатации установок для сжигания отходов, и открытое и честное обсуждение планов строительства с общественностью поможет избежать неведения и недопонимания.

Эффективными способами информирования общественности являются, в частности, заблаговременное помещение объявлений в газетах, распространение информации местным жителям, распространение пояснений к вариантам конструкции и эксплуатации установок, размещение информационных щитов в общественных местах, ведение регистров выбросов и переноса загрязнений и частые встречи с общественностью для обсуждения проектов.

Успешные проекты по сжиганию мусора отличались проведением регулярных встреч с общественностью, установлением приемных дней для ее представителей, помещением

данных о выбросах и эксплуатационных характеристиках установок для сжигания в Интернете и отображением информации о работе установок и выбросах в реальном времени на сайте установки для сжигания.

8. Конструкции и работа установок для сжигания

В установках для сжигания используются печи разных типов и размеров и различные сочетания предварительной обработки поступающих отходов и обработки остатков от сжигания. Конструкции установок для сжигания муниципального мусора, опасных отходов и осадков сточных вод во многом схожи. Во избежание ненужного дублирования в настоящих Указаниях упор делается на самые распространенные конфигурации установок для каждого из перечисленных видов отходов и на особенности, присущие установкам для этих видов отходов.

8.1. Общие черты установок для сжигания

Установки для сжигания рассчитываются на полное окислительное сгорание в диапазоне температур 850…1 400 ºC. Этот диапазон охватывает температуры, при которых могут происходить кальцинирование и плавление. Другими видами тепловой переработки являются газификация и пиролиз, которые отличаются ограничением доступа кислорода с целью превращения отходов в технологический газ, увеличения выхода регенерируемых неорганических веществ и уменьшения потребности в очистке дымового газа (см. Раздел III, C, iii выше)

Установку для сжигания отходов можно разделить на пять зон: доставки отходов, хранения, предварительной обработки, сжигания с получением энергии, очистки газов и переработки остатков. Конструкция и эксплуатация каждого из этих пяти компонентов установки сильно зависят от вида перерабатываемых отходов.

8.2. Конструкция и эксплуатация установок для сжигания твердых бытовых отходов

Схема типичной установки для сжигания твердых бытовых отходов показана на рис. 1.

Рис. 1. Типичная установка для сжигания твердых бытовых отходов

Источник:: European Commission 2004.

Доставка, хранение и предварительная обработка твердых бытовых отходов

Отходы могут доставляться на переработку автомобильным и железнодорожным транспортом. Программы предварительной регенерации или сортировки мусора по источникам могут существенно влиять на эффективность переработки. Предварительное отделение стекла и металлов увеличивает выход энергии на единицу массы отходов. Однако на некоторых мусоросжигательных заводах металлы извлекаются после сжигания, что позволяет получать чистые и асептические фракции. Отделение бумаги, картона и пластиков уменьшает энергию сгорания отходов, но может уменьшать и выход свободного хлора. Отделение крупногабаритного мусора уменьшает потребность в удалении или измельчении на месте.

Кроме сортировки отходов, предварительная обработка исходных твердых бытовых отходов может включать в себя дробление и измельчение для облегчения дальнейшей переработки и повышения однородности. Зоны хранения в бункерах, как правило, делают крытыми для защиты от атмосферной влаги, а воздух для горения обычно забирается из бункеров, чтобы уменьшить распространение неприятного запаха.

9. Конструкции установок для сжигания твердых бытовых отходов

Конструкции установок для сжигания твердых бытовых отходов можно разделить на три основных типа: установки для сжигания неподготовленных отходов («mass burn») (включая установки с движущейся колосниковой решеткой и с вращающимися печами); установки на топливе из отходов (включая установки с кипящим слоем и со стокером-разбрасывателем) и модульные, или пакетные установки. Технологии сжигания неподготовленных отходов и топлива из отходов используются в основном на крупных установках (производительностью больше 250 тонн муниципальных отходов в сутки), а модульная технология преобладает в небольших установках. Ниже дается описание основных типов установок.

9.1. Установки для сжигания неподготовленных отходов

Термином «mass burn» первоначально обозначались установки, в которых муниципальный мусор сжигался в том виде, как поступал, без какой-либо предварительной обработки, кроме отделения предметов таких размеров, что они не могли пройти через питатель. Сегодня существует несколько типов установок, пригодных для сжигания такого неподготовленного мусора. В этих установках мусор обычно сжигается в одной неподвижной камере сгорания. В типичных установках этого рода мусор помещается на колосниковую решетку, движущуюся через камеру сгорания. Производительности таких установок обычно лежат в пределах от 90 до 2 700 т муниципальных отходов в сутки

9.2. Установки на топливе из отходов

В установках второго основного типа подлежащие сжиганию твердые бытовые отходы подвергаются предварительной обработке. Эта технология обычно применяется только на самых крупных установках, которые обеспечивают увеличение выхода тепла за счет масштаба. «Топливо из отходов» – это общий термин, характеризующий твердые бытовые отходы, из которых удалены сравнительно несгораемые компоненты, что улучшает сгораемость. Топливо из отходов обычно приготавливается путем измельчения, сортировки, в ходе которой из мусора удаляются металлы, и последующего брикетирования полученной плотной массы.

9.3. Модульные установки

Это третий основной тип установок для сжигания муниципального мусора, широко применяемый в США, Европе и Азии. Мусор в таких установках также сжигается без предварительной подготовки. Модульная установка состоит из двух вертикальных камер сгорания, первичной и вторичной. Модульные установки в основном невелики: производительность модульной технологии лежит обычно в пределах от 4 до 270 т в сутки, что хорошо подходит для небольших установок сжигания твердых бытовых отходов.

10. Конструкция и работа установок для сжигания опасных отходов

Как уже было отмечено, существуют два типа установок для сжигания опасных отходов: сторонние коммерческие заводы и внутрифирменные установки для сжигания отходов на предприятии, где они образуются. Коммерческие заводы перерабатывают самые разнообразные потоки отходов и могут конкурировать между собой на международной арене. Внутрифирменные установки располагаются обычно на крупных промышленных предприятиях и перерабатывают отходы этих предприятий.

Производительность коммерческих заводов для сжигания опасных отходов лежит обычно в пределах от 82 до 270 тонн в сутки (European Commission 2004). Поскольку поступающие на эти предприятия отходы опасны, а состав их часто недостаточно определен, критериям приемки отходов, условиям хранения, погрузочно-разгрузочным работам и предварительной обработке отходов здесь уделяется больше внимания, чем при переработке муниципальных отходов. Для отходов с малой теплотой сгорания может потребоваться использование вспомогательных топлив.

10.1. Доставка, хранение и предварительная обработка опасных отходов

Прежде чем принять опасные отходы на переработку, коммерческие заводы должны оценить и охарактеризовать их. От поставщика отходов обязательно требуется документация, в которой должны быть указаны происхождение отходов, их код или иное обозначение, имена ответственных лиц и наличие конкретных опасных материалов. Отходы должны быть также хорошо упакованы, чтобы в процессе транспортировки в них не могли происходить какие-либо реакции.

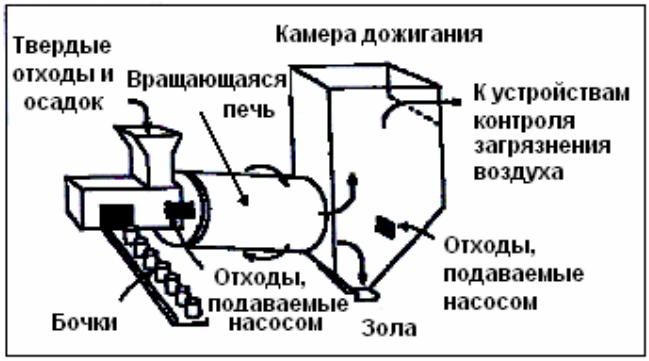
Требования к хранению на заводе по сжиганию зависят от рода и физических свойств отходов. Твердые опасные отходы обычно хранят в бункерах, конструкция которых должна предотвращать утечку и обеспечивать возможность забора из них воздуха для сжигания. Жидкие отходы хранятся в резервуарных парках, причем часто под слоем химически неактивного газа (например, азота), а на сжигание подаются по трубопроводам. Некоторые отходы могут подаваться в печь прямо в транспортных контейнерах. Насосы, трубопроводы и другие элементы оборудования, соприкасающиеся с опасными отходами, должны быть коррозионно-стойкими и допускать очистку и отбор проб.

Предварительная обработка опасных отходов может включать в себя их нейтрализацию, обезвоживание или отверждение. Для переработки контейнеров или смешивания отходов с целью повышения эффективности их сжигания могут использоваться измельчители и механические смесители.

10.2. Конструкции коммерческих установок для сжигания опасных отходов

Хотя некоторые опасные отходы сжигаются в печах для сжигания неподготовленного мусора или в печах с кипящим слоем, чаще всего для сжигания опасных отходов применяются вращающиеся печи с камерами дожигания (рис. 2)

Рис. 2. Схема установки с вращающейся печью.



Источник: European Commission 2004.

Вращающиеся печи для сжигания опасных отходов похожи на вращающиеся печи для сжигания твердых бытовых отходов. Твердые отходы, осадки, отходы в контейнерах или подаваемые насосом поступают к верхнему концу наклонного барабана. Температуры в таких печах обычно лежат в пределах от 850 до 1 300 ºC. Медленное вращение барабана позволяет получать продолжительности обработки от 30 до 90 мин. Для разрушения опасных отходов, не содержащих хлора, достаточными можно считать температуры от 850 до 1 000 ºC, а для разрушения хлорсодержащих отходов, например ПХДД, ПХДФ. ПХБ и ГХБ требуются температуры от 1 000 до 1 200 ºC.[1]

Камера дожигания, установленная за вращающейся печью, служит для довершения окисления газообразных продуктов сгорания. В нее могут вводиться также жидкие отходы и вспомогательное топливо вместе со вторичным воздухом с таким расчетом, чтобы время удержания в этой камере составляло не меньше 2 секунд, а температура поддерживалась в диапазоне 900…1 300 ºC, что обеспечивает эффективное разрушение оставшихся органических соединений.

Опасные отходы сжигают также в цементных печах. Этот вариант рассмотрен в разделе V.B настоящих руководящих принцуипов.

10.3. Внутрифирменные установки для сжигания опасных отходов

Существует несколько типов установок для сжигания опасных отходов на предприятиях, где они образуются. Выбор их зависит от формы этих отходов. Если сжигать нужно только жидкие отходы, применяются инжекторные установки, а для сжигания твердых отходов и осадков можно применять вращающиеся печи и другие установки, предназначенные для переработки твердых веществ.

Отходы с добавкой вспомогательного топлива, необходимой для поддержания рабочих температур выше 1 100 ºC на этапе пуска, с помощью водяного пара переводятся в паровую фазу и подаются в камеру сжигания под давлением. Газообразные продукты сгорания очищаются в двух газопромывочных башнях, при этом из них извлекается HCl, который возвращается в технологический процесс.

Отходы подаются в высокотемпературную (1 450…1 550 ºC) печь, рассчитанную на продолжительность обработки 0,2…0,3 с. Для предотвращения образования молекулярного хлора в печь впрыскивается также вода. Поток газообразных продуктов сгорания быстро охлаждается до 100 ºC и пропускается через поглотитель. Извлеченный HCl удаляется и возвращается в технологический процесс, а оставшиеся газы очищаются в скруббере и

[1] Испытания в США выявили потенциал образования ПХДД и ПХДФ в котлах-утилизаторах установок для сжигания опасных отходов и на заводах по производству HCl. Для решения этой проблемы на ряде установок в США эти котлы удаляются или добавляются дополнительные устройства очистки выбросов с использованием активного углерода.

фильтруются активным углем. Сточная вода этого процесса очищается с использованием физических, химических и биологических методов очистки сточных вод.

Во внутрифирменных установках применяются также более специальные методы разрушения, включая несколько видов плазменных технологий.

11. Конструкции и работа установок для сжигания осадков сточных вод

Сжигание осадков сточных вод имеет несколько отличий от сжигания твердых бытовых отходов и опасных отходов. Непостоянство содержания влаги в осадках и их теплоты сгорания, а также возможность смешивания с промышленными сточными водами (например, если системы канализации бытовых и промышленных стоков сообщаются между собой) требует особого учета при погрузочно-разгрузочных работах и предварительной обработке.

Наилучшими устройствами для сжигания осадков сточных вод являются многоподовые печи и печи с кипящим слоем, хотя в небольших установках применяются и вращающиеся печи. Осадки могут сжигаться также совместно с твердыми бытовыми отходами, а если их теплота сгорания превышает 5 МДж/кг, они могут использоваться и в качестве вспомогательного топлива в угольных топках систем теплоснабжения и в некоторых технологических процессах в промышленности.

11.1. Предварительная обработка осадков сточных вод

Некоторая предварительная обработка осадков (например, просеивание, анаэробная и аэробная биологическая обработка и добавление некоторых реагентов) может осуществляться еще до того, как они будут доставлены на установку для сжигания

Физическое обезвоживание уменьшает объем осадка и увеличивает его теплоту сгорания. К процессам механического обезвоживания относятся декантация, центрифугирование и фильтрация через ленточные и камерные пресс-фильтры. Для облегчения обезвоживания к осадкам часто заранее добавляют кондиционеры (например, флокулянты). При механическом обезвоживании содержание твердых веществ в осадках регулярно удается доводить до 20…35% (European Commission 2004).

Сушка предусматривает подвод тепла для дополнительного обезвоживания и кондиционирования осадка. Требуемое тепло часто поставляется самим процессом сжигания. Процессы сушки могут быть прямыми (когда осадок непосредственно контактирует с теплоносителем) или косвенными (например, теплом от теплоцентрали). В случае прямой сушки пар и газовая смесь требуют последующей очистки.

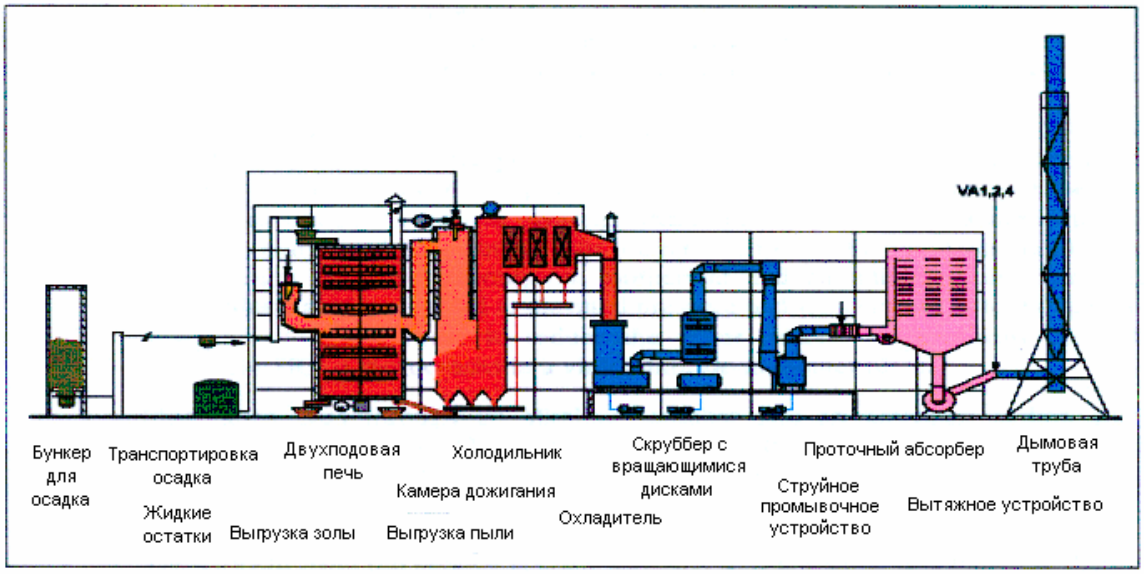
Для тепловой сушки применяются различные устройства и процессы, в частности дисковые, барабанные и ленточные осушители, осушители с кипящим слоем, сушка холодным воздухом, тонкопленочная, центробежная и солнечная сушка. Для автотермического (самоподдерживающегося) сжигания необходимо, чтобы содержание твердого вещества в осадках было не меньше 35%. Хотя механическое обезвоживание позволяет достичь этого порога, для увеличения теплоты сгорания осадка можно применить дополнительную сушку, которая позволяет довести содержание твердых веществ в нем до 80…95%. Для сжигания осадка совместно с твердыми бытовыми отходами обычно также требуется дополнительная сушка.

11.2. Конструкция установок для сжигания осадков сточных вод

Типичная установка для сжигания осадков сточных вод (рис. 3) способна перерабатывать в год до 80 000 т осадков и их компонентов (отсевки, экстрагированные жиры и др.). В зависимости от содержания твердых веществ (степени сухости) может требоваться добавление вспомогательного топлива, в качестве которого обычно используется топочный мазут или природный газ. Большинство установок для сжигания осадков сточных вод

работает в диапазоне температур от 850 до 950 ºC, хотя некоторые установки с кипящим слоем могут работать при температуре всего 820 ºC без ухудшения эффективности (European Commission 2004).

Рис. 3. Пример установки с многоподовой печью для сжигания осадков сточных вод



Источник: European Commission 2004.

11.2.1. Многоподовые печи

Первоначально многоподовые печи были разработаны для обжига руд. Такая печь имеет форму цилиндра с несколькими подами на разных уровнях. По оси цилиндра проходит вращающийся вал с перемешивающими лопатками. Осадок подается на верхний уровень и в результате вращения и перемешивания последовательно перемещается вниз, с пода на под. Воздух для горения подается снизу и проходит вверх, против направления движения осадка.

На подах в верхней части печи осадок высушивается, а сжигание происходит на подах средней части при оптимальной температуре 850…950 ºC. На этапе пуска и первоначального разогрева печи для достижения и поддержания этой температуры может использоваться горелка, в которую по мере надобности подается вспомогательное топливо. Восходящий поток подаваемого снизу воздуха охлаждает золу на подах нижней части печи до 150 ºC. Отсюда она удаляется, а дымовые газы подаются в камеру дожигания, продолжительность обработки в которой (около 2 с) достаточна для завершения окисления оставшихся органических соединений.

11.2.2. Печи с кипящим слоем

Печи с кипящим слоем применимы для тонко измельченных отходов, например высушенного и кондиционированного осадка. Для сжигания осадков сточных вод больше всего подходят два типа таких печей:

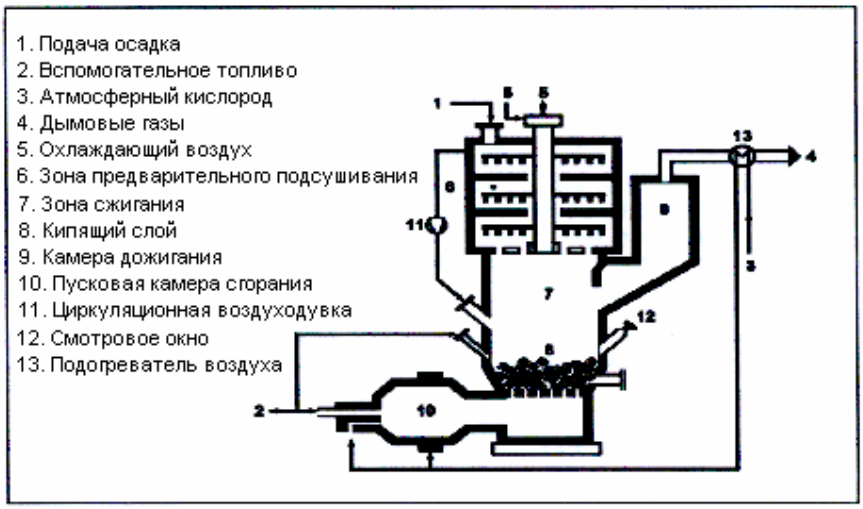
В печах со стационарным (bubbling) кипящим слоем воздух, нагретый с помощью нефтяной или газовой горелки, псевдоожижает материал слоя (например, песок). Осадок, который может подаваться из различных мест в печи, смешивается с материалом слоя. Если он достаточно сух, хорошее горение может поддерживаться без подачи вспомогательного топлива. Летучие компоненты и мелкие частицы сжигаются в зоне над кипящим слоем. Зола и дымовые газы удаляются из верхней части печи.

Печи с циркуляцией кипящего слоя обычно крупнее печей с неподвижным кипящим слоем и способны сжигать более широкий круг осадков. Удаляемые дымовые газы пропускаются через циклон, где несгоревшие твердые частицы отделяются и возвращаются в печь.

11.2.3. Многоподовая печь с кипящим слоем

Технология кипящего слоя может сочетаться с многоподовой печью (рис. 4). В такой системе дымовые газы от кипящего слоя используются для высушивания осадка, перемещающегося с пода на под. Достоинством этой системы является меньшее образование окислов азота (NO_x), обусловленное меньшей разностью температур между верхней и нижней частями печи (European Commission 2004).

Рис. 4. Многоподовая печь с кипящим слоем



Источник: European Commission 2004.

11.2.4. Циклонная печь

Циклоидная технология первоначально была разработана для переработки остатков, образующихся в установках для сжигания отходов. Для сжигания осадков сточных вод материал должен быть высушен и гранулирован (размер гранул должен лежать в пределах 1-5 мм). Гранулы подаются в нижнюю часть камеры сгорания, а основный воздух подводится на разных уровнях. Вторичный воздух подается тангенциально выше области подачи топлива и образует круговой поток, в котором и завершается сжигание. Температура поддерживается в диапазоне 900…1 000 ºC, чтобы предотвратить размягчение золы. Зола удаляется из нижней части печи через шлюз (European Commission 2004).

11.3. Сжигание осадков сточных вод совместно с твердыми бытовыми отходами

Сжигание осадков сточных вод совместно с твердыми бытовыми отходами осуществляется в печах с кипящим слоем или в колосниковых печах для сжигания неподготовленных отходов. В последнем случае типичное значение соотношения осадок/отходы составляет 1 : 3. Если осадок высушен, он подается в печь в виде пыли, а если только обезвожен, то подается на колосниковую решетку разбрызгивателями. В некоторых случаях высушенный или обезвоженный осадок может заранее смешиваться с отходами в бункере или загрузочной воронке. На системы питания приходится значительная доля дополнительных капиталовложений, необходимых для совместного сжигания.

12. Наилучшие имеющиеся методы для сжигания

Кроме применения наилучших видов природоохранной деятельности для сжигания муниципальных отходов, опасных отходов и осадков сточных вод, существует множество уже опробованных технологий горения, очистки дымовых газов, и методов переработки остатков, пригодных для предотвращения или минимизации выбросов веществ, перечисленных в Приложении С. Существуют также технологии, не требующие сжигания, и новые технологии, представляющие собой осуществимые экологически эффективные альтернативы сжиганию [см. Раздел III.C (ii) настоящих руководящих принципов]. Однако целью настоящего раздела является определения наилучших методов, применимых к процессу сжигания. Наилучшими имеющимися методами для сжигания являются методы с использованием установок, конструкция, эксплуатация и обслуживание которых обеспечивают эффективную минимизацию образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С. Для примера можно указать, что подходящее сочетание основных и дополнительных мер позволяет уменьшить эксплуатационные уровни содержания ПХДД и ПХДФ в воздухе до 0,01-0,1 (нг TEQ)/(н.м^3).[2] В частности, Япония в 1997 г. поставила себе целью на будущее довести суммарные выбросы ПХДД и ПХДФ в воздухе, зольном остатке и летучей золе до уровня не более 5 мкг на тонну сжигаемых отходов.

12.1. Методы сжигания

12.1.1. Общие рекомендации

1. Обеспечение должного соответствия конструкции печи характеристикам отходов, подлежащих сжиганию.
2. Поддержание температуры газовой фазы в зоне горения в диапазоне, оптимальном для полного окисления отходов (850…950 ºС в колосниковых печах для сжигания муниципального мусора и 1 000…1 200 ºС при высоком содержании хлора в отходах).
3. Обеспечение достаточных для полного сжигания времени удержания (например, 2 секунды) и турбулентного смешения в камере (камерах) сгорания.
4. Предварительный подогрев первичного и вторичного воздуха для улучшения условий горения.
5. Применение, где возможно, непрерывного, а не периодического, процесса для минимизации выбросов на этапах пуска и остановки.
6. Применение систем непрерывного контроля важнейших параметров горения, включая скорость движения и температуру колосниковой решетки, перепад давления и концентрации CO, CO_2 и O_2.
7. Обеспечение возможности вмешательства для коррекции расхода подаваемых отходов, скорости движения колосниковой решетки и температуры, а также объемов и распределения подачи первичного и вторичного воздуха.
8. Установка автоматических вспомогательных горелок для поддержания оптимальной температуры в камере (камерах) сгорания.
9. Использование для горения воздуха из бункеров и хранилищ.
10. Установка систем автоматического запрета подачи отходов при температурах ниже оптимальной.

12.1.2. Методы сжигания твердых бытовых отходов

[2] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); н.м^3 = кубический метр сухого газа при нормальных условиях (0 °С и 101,3 кПа). TEQ = токсический эквивалент. Сведения об измерении токсичности см. в подразделе 3 раздела I.C настоящего документа.

11. Установки с движущейся колосниковой решеткой для сжигания неподготовленных отходов применяются давно и хорошо зарекомендовали себя при сжигании неоднородных твердых бытовых отходов.
12. Применение водяного охлаждения в установках с колосниковыми печами позволяет улучшить управление горением и перерабатывать отходы с более высокой теплотой сгорания.
13. Неоднородные твердые бытовые отходы можно сжигать также в печах с вращающейся колосниковой решеткой, но по производительности они уступают печам для сжигания неподготовленных отходов с движущейся колосниковой решеткой.
14. Печи с неподвижной колосниковой решеткой и устройством для перемещения отходов (например, толкателем) имеют меньше движущихся частей, но требуют большей предварительной обработки отходов (например, измельчения и сортировки).
15. Для сжигания сравнительно небольших количеств отходов хорошо подходят модульные установки с камерами дожигания, но некоторые и них (в зависимости от размера) могут потребовать работы в периодическом режиме.
16. Для сжигании тонко измельченных отходов с мало изменяющимися свойствами, например мусорного топлива, хорошо подходят печи с кипящим слоем и печи со стокером-разбрасывателем.

12.1.3. Методы сжигания опасных отходов

1. Для сжигания опасных отходов хорошо подходят вращающиеся печи, в которых можно сжигать не только твердые отходы, на также жидкости и пасты.
2. Печи с водяным охлаждением могут работать при более высоких температурах и пригодны для переработки отходов с большей теплотой сгорания.
3. В котлах-утилизаторах следует принять меры для уменьшения образования веществ, перечисленных в Приложении С. Применения таких котлов следует избегать, если в системе нет средств ограничения содержания ПХДД и ПХДФ (например, впрыска и поглощения активного угля).
4. Постоянство свойств отходов (и характеристик горения) можно улучшить путем измельчения упакованных опасных отходов, в том числе затаренных в бочки.
5. Способствовать равномерности подачи и поддержанию постоянства условий горения могут системы выравнивания подачи (например шнековые питатели, способные измельчать твердые вещества и обеспечить равномерную подачу твердых веществ в печь).

12.1.4. Методы сжигания осадков сточных вод

1. При сжигании осадков сточных вод хорошо проявили себя установки с кипящим слоем.
2. Печи с циркулирующим кипящим слоем предоставляют больше свободы выбора топлива, чем печи со стационарным кипящим слоем, но требуют применения циклонов для сохранения материала слоя.
3. В печах со стационарным кипящим слоем следует принять меры против слипания слоя в комки.
4. Использование тепла, выделяемого при сжигании, позволяет уменьшить потребность во вспомогательном топливе.
5. При сжигании осадков сточных вод совместно с муниципальными отходами большое значение имеют методы подачи отходов в печь. Успешно применяются

следующие методы: вдувание высушенного осадка в виде пыли, подача обезвоженного осадка разбрызгивателями с распределением его по колосниковой решетке и смешиванием его на ней с мусором, подача обезвоженного или высушенного осадка в смеси с муниципальным мусором (European Commission 2004).[3]

12.2. Наилучшие имеющиеся методы обработки дымовых газов

Выбор видов и последовательности процессов обработки дымовых газов, выходящих из камер сгорания установок для сжигания отходов, имеют большое значение как для оптимизации режима работы установки, так и для повышения ее рентабельности в целом. В число факторов, влияющих на выбор метода, входят вид отходов, их состав и степень его изменчивости, тип процесса горения, выход и температура дымовых газов, потребность в обработке сточных вод и наличие ее возможности. Необходимо учитывать также, должны ли компоненты дымовых газов (например, выбросы из устройств контроля загрязнения воздуха и летучая зола) оставаться разделенными и собираться или должны вновь смешиваться, поскольку от этого зависят объем остатков и возможности регенерации. На образование и выброс веществ, перечисленных в приложении С, прямо или косвенно влияют рассматриваемые ниже процессы. Наилучшие имеющиеся методы переработки дымовых газов должны включать в себя наиболее подходящие сочетания систем очистки дымовых газов.

12.2.1. Методы удаления пыли (взвешенных твердых частиц)

1. Удаление пыли из дымовых газов имеет большое значение для всех установок сжигания отходов.
2. Эффективны для удаления пыли из дымовых газов установок для сжигания отходов электростатические уловители и тканевые фильтры. Различные системы первичного удаления пыли сопоставлены в табл. 3 подраздела 1.4.3 раздела III.C (iii), настоящих руководящих принципов.
3. Циклоны и многоциклонные системы удаляют пыль с меньшей эффективностью и должны применяться только на этапах предварительного обеспыливания для удаления более крупных частиц и уменьшения пылевой нагрузки на последующие устройства для удаления пыли. Предварительное отделение более крупных пылевых частиц уменьшает количество летучей золы, содержащей значительные количества органических загрязнителей.
4. Эффективность электростатических уловителей падает с увеличением удельного электрического сопротивления вещества частиц пыли. Это может вызвать затруднения в случаях быстрых изменений состава сжигаемых отходов (например, при сжигании опасных отходов).
5. Для минимизации образования ПХДД, ПХДФ и других веществ, перечисленных в Приложении С, электростатические уловители и тканевые фильтры должны работать при температурах ниже 200 ºС.
6. Мокрые электростатические уловители способны удерживать очень мелкие частицы (снижая их концентрацию до уровня ниже 1 мг/м^3), но требуют предварительного обеспыливания дымовых газов и устанавливаются обычно после систем пылеулавливания.
7. В установках для сжигания отходов широко применяются тканевые (рукавные) фильтры, которые имеют то достоинство, что в сочетании с впрыском полусухого сорбента (распылительной сушкой) обеспечивают дополнительную фильтрацию, а осадок на фильтре образует дополнительную реактивную поверхность.

[3] Дополнительную информацию о сравнительных характеристиках методов сжигания в различных печах можно найти в Приложении А.

8. Для предотвращения отпадения осадка с рукавного фильтра, образования течей в рукаве и намокания рукава важно контролировать перепад давления на фильтре и температуру дымовых газов (если перед фильтром установлена скрубберная система). Одним из средств контроля работы фильтров является система выявления течей с трибоэлектрическим детектором.

9. Тканевые фильтры могут повреждаться водой и корродировать, и для предотвращения этих эффектов температура газового потока через фильтры должна поддерживаться выше точки росы (130…140 ºС). Некоторые фильтровальные ткани более стойки к повреждениям. При выборе материала для фильтра можно руководствоваться данными табл. 2 подраздела 1.4.3 раздела III.C (iii) настоящих руководящих принципов.

12.2.2. Методы удаления кислых газов

1. Из всех известных методов удаления растворимых кислых газов наибольшей эффективностью характеризуется промывка в скрубберах.

2. Для предотвращения засорения скрубберов, если их пропускная способность не достаточно велика, может потребоваться предварительное обеспыливание газов.

3. Применение в набивке скрубберов материалов, насыщенных углеродом, активного угля или кокса позволяет удалить до 70% ПХДД и ПХДФ (European Commission 2004), но на общих выбросах это может не отразиться.

4. Высокую эффективность удаления кислых газов обеспечивает также распылительная сушка (полумокрая очистка), имеющая еще и то преимущество, что она не требует последующей дополнительной очистки стоков. Кроме впрыска щелочных реагентов для удаления кислых газов, эффективное удаление ПХДД, ПХДФ и ртути обеспечивает также распыление активного угля. Скрубберные системы с распылительной сушкой позволяют обычно удалять до 93% SO_2 и 98% HCl.

5. Как уже было отмечено, системы распылительной сушки часто устанавливаются перед тканевыми фильтрами, которые служат для улавливания реагентов и продуктов реакций, а также предоставляют дополнительную реактивную поверхность на своем осадке.

6. При использовании такого сочетания большое значение имеет температура на входе тканевого фильтра. Для предотвращения конденсации и вызываемой ею коррозии эта температура обычно должна превышать 130…140 ºС.

7. Сухие скрубберные системы не позволяют достичь такой же эффективности, как у мокрых или полумокрых (с распылительной сушкой), без существенного увеличения подачи реагентов и сорбентов. Увеличение подачи реагентов увеличивает количество летучей золы.

12.2.3. Методы дополнительной очистки дымовых газов

1. Перед выпуском дымовых газов в дымовую трубу может быть полезным дополнительное обеспыливание. Для дополнительной очистки дымовых газов применяются тканевые фильтры, мокрое электростатическое осаждение и скрубберы Вентури.

2. Двойная фильтрация (два последовательных фильтра) позволяет систематически достигать эффективности собирания, обеспечивающей снижения концентрации пыли до уровня не выше 1 мг/м^3.

3. Выигрыш от применения этих методов может быть несущественным, а затраты на их реализацию непропорционально большими, если уже используются эффективные системы очистки газов, за которыми должно размещаться это дополнительное оборудование..

4. Наиболее полезной дополнительная очистка дымовых газов может быть на крупных установках и там, где она требуется перед избирательным каталитическим восстановлением.

12.2.4. Методы каталитического удаления окислов азота (NO_x)

1. Хотя основной целью избирательного каталитического восстановления является уменьшение выброса окислов азота (NO_x), эта технология может использоваться также для разрушения присутствующих в газовой фазе веществ, перечисленных в Приложении С (например, ПХДД и ПХДФ) с эффективностью 98…99,5% (European Commission 2004).
2. Для успеха каталитического восстановления дымовые газы должны быть подогреты до 250…400 ºС.
3. Эффективность систем каталитического восстановления повышается, если используется доочистка поступающих газов. Устанавливаются такие системы после систем удаления пыли и кислых газов.
4. Значительные затраты на каталитическое восстановление (капиталовложения и затраты на электроэнергию) менее обременительны для крупных установок с большими расходами газов и экономией за счет масштаба.

12.3. Методы регулирования остатков от сжигания

Остатки от сжигания состоят из нескольких видов золы (зольного остатка, котловой и летучей золы) и остатков от других процессов переработки газов, включая жидкие стоки в случае использования мокрых скрубберных систем. Относительные объемы разных видов остатков для случая сжигания типичного муниципального мусора представлены в табл. 3.

Табл. 3. Твердые остатки от сжигания твердых бытовых отходов

Вид остатков	Доля от массы исходного мусора
Зольный остаток	21%
Летучая зола + остатки от очистки газов + шламы мокрых скрубберов	4,2%
Скрап, регенерированный из зольного остатка	1,2%

Источник: European Commission 2004.

Поскольку соотношение и свойства названных составляющих могут меняться в довольно широких пределах, часто может быть желательной сепарация остатков перед переработкой и удалением. Присутствие и концентрации веществ, перечисленных в Приложении С, в остатках зависит от их присутствия в поступающих отходах, а также от сохранения или образования их в процессе сжигания и от эффективности улавливания при переработке дымовых газов. Ниже перечислены методы, которые могут применяться для предотвращения выброса этих веществ в окружающую среду, если они присутствуют в остатках.

12.3.1. Методы обработки зольного остатка и котельной золы

Содержание веществ, перечисленных в Приложении С, в зольных остатках современных установок для сжигания отходов обычно очень мало – примерно того же порядка, что их фоновые концентрации в городских почвах (меньше 0,001…0,01 нг ПХДД и ПХДФ на 1 г золы). Содержание этих веществ к котельной золе обычно выше (0,02…0,5 нг ПХДД и ПХДФ на 1 г золы), но и те и другие концентрации значительно меньше средней концентрации этих веществ в летучей золе (European Commission 2004).

Ввиду этого различия концентраций смешивание зольного остатка с летучей золой загрязняет его. Раздельные сбор и хранение этих видов остатков дает операторам больше возможностей выбора способа их удаления. Зольный остаток (или шлак установок для сжигания с кипящим слоем) может использоваться в качестве строительного материала и для строительства дорог. Однако перед таким использованием его следует проверить на содержание и выщелачиваемость стойких органических загрязнителей и тяжелых металлов, чтобы установить верхние пределы концентраций этих веществ и другие параметры.

Выщелачиваемость веществ, перечисленных в Приложении С, растет с увеличением pH и концентрации органических веществ. Из этого следует, что в случае установок для сжигания смешанных отходов предпочтительно захоронение зольного остатка на «слоеных» или специальных свалках.

Если уровни указанных загрязнений слишком высоки, для дополнительного удаления веществ, перечисленных в Приложении С, зольный остаток можно подвергнуть повторному сжиганию или иной тепловой обработке (например, высокотемпературной плазменной).

12.3.2. Методы обработки летучей золы и дымовых газов

В отличие от зольного остатка, остатки от переработки в устройствах для снижения загрязнения атмосферы, включая летучую золу и стоки скрубберов, могут содержать довольно высокие концентрации тяжелых металлов, органических загрязнителей (включая ПХДД и ПХДФ), хлоридов и сульфидов.

Если зольный остаток подлежит утилизации (например, в качестве строительного материала), смешивание его с остатками от переработки дымовых газов нежелательно.

Для переработки этих остатков применяются, в частности, следующие методы:

- Обетонирование: Остатки смешиваются с минеральными и гидравлическими связующими и добавками для уменьшения выщелачивания, после чего вывозятся для захоронения.
- Остеклование: Для иммобилизации загрязнителей остатки нагреваются в электрических плавильных печах или шахтных печах, так чтобы образовалась стекловидная масса. При этом органические вещества, включая ПХДД и ПХДФ, обычно разрушаются.
- Каталитическая переработка пыли с тканевых фильтров при низких температурах в отсутствие кислорода
- Применение плазменной или иных видов высокотемпературной обработки

Летучая зола и стоки скрубберов обычно вывозятся на свалки, независимо от их назначения. В некоторых странах в стандарты на установки для сжигания отходов включены пределы содержания ПХДД и ПХДФ в золе. Если оно превышает установленный предел, зола должна быть химически стабилизирована или направлена на дальнейшую переработку.

12.3.3. Методы переработки стоков

Сточные воды при сжигании отходов образуются, в основном, в результате работы мокрых скрубберов. Необходимости переработки сточных вод можно избежать, если применять сухие или полумокрые системы.

Один из методов, не дающих сточных вод, состоит в нейтрализации и последующей переработке стоков скрубберов для обеспечения осаждения. Оставшиеся сточные воды испаряются, а осадок может вывозиться для захоронения на специальной свалке или подвергаться дальнейшей переработке для извлечения гипса и хлористого кальция (European Commission 2004).

Уменьшить потребность в окончательной переработке может рециркуляция технологической воды. Уменьшить общий объем технологической воды и, следовательно,

потребную производительность оборудования для ее переработки может подача котлового конденсата в скрубберы.

В некоторых установках для сжигания отходов часть стоков может возвращаться в печь, чтобы любые сохранившиеся загрязнители концентрировались не в жидких, а в твердых остатках.

12.4. Влияние наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности на другие загрязнители

При описании методов и практики их применения в настоящих предварительных указаниях основной упор делается на их проверенную эффективность в отношении предотвращения, минимизации или уменьшения образования и выбросов веществ, перечисленных в Приложении С. Многие из этих методов позволяют уменьшить и выбросы других загрязнителей, а некоторые могут быть в первую очередь для этого разработаны (например, предварительное отделение металлов и других негорючих материалов из поступающего мусора, избирательное каталитическое восстановление NO_x, переработка кислых газов для уменьшения выбросов SO_2, адсорбция на угле для уменьшения выбросов ртути). Некоторые методы, разработанные для улавливания других загрязнителей (например, электростатическое осаждение при повышенной температуре на входе в установку для сжигания), могут потребовать видоизменения или замены для предотвращения образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С.

При окончательном анализе для определения наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для сжигания отходов, рассматривать нужно не только влияние сжигания на содержание веществ, перечисленных в Приложении С, но и все аспекты сжигания, получения энергии и процессов переработки остатков. Однако подавляющее большинство этих аспектов являются дополнительными к основной цели – предотвращению или сокращению выбросов веществ, перечисленных в Приложении С.

13. Строительство новых и реконструкция существующих установок для сжигания отходов

В Стокгольмской Конвенции [Приложение С, часть V, раздел В, подпараграф (b)] говорится, что перед рассмотрением предложений по строительству или модификации потенциальных источников выброса веществ, перечисленных в Приложении С, Стороны должны «уделить первоочередное внимание» «альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс» указанных веществ. В случаях, когда после такого рассмотрения будет решено продолжать строительство или модификацию установок для сжигания, Конвенция предлагает для рассмотрения ряда общих мер по уменьшению количества выбросов. Хотя эти меры уже рассматривались выше при описании наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для этих категорий источников загрязнения, есть и еще ряд дополнительных факторов, которые нужно учитывать при решении вопроса об осуществимости строительства или модификации установок для сжигания отходов.

13.1. Дополнительные факторы, требующие учета при выборе места для новой установки по сжиганию твердых бытовых отходов

1. Имеется ли точный прогноз объема и характера твердых бытовых отходов, которые будет образовываться в будущей зоне обслуживания?
2. Будет ли количество поступающих отходов достаточным для непрерывной работы установки?
3. Предусмотрены ли в прогнозе какие-то программы минимизации количества отходов, регенерации и извлечения полезных составляющих?
4. Имеется ли необходимая транспортная инфраструктура для собирания и перевозки отходов?

5. Исследована ли вероятность наложения ограничений на перевозки отходов между штатами и внутри штата?
6. Есть ли рынки для сбыта любых отделяемых на месте материалов?
7. Есть ли рынки для сбыта избытков пара и электроэнергии, вырабатываемых установкой?
8. Есть ли экологически надежные возможности удаления остатков от сжигания?

13.2. Дополнительные факторы, требующие учета при выборе места для новой установки по сжиганию опасных отходов

1. Имеется ли точный прогноз объема и характера опасных отходов, которые будут образовываться в будущей зоне обслуживания?
2. Будет ли количество поступающих опасных отходов достаточным для непрерывной работы установки?
3. Имеется ли необходимая транспортная инфраструктура для собирания и перевозки отходов?
4. Если предусматривается доставка отходов из других штатов, получены ли необходимые разрешения на перевозку отходов через границы штатов?
5. Заключены ли необходимые соглашения с поставщиками о безопасной упаковке и транспортировке отходов?
6. Есть ли экологически надежные возможности удаления остатков от сжигания?

13.3. Дополнительные факторы, требующие учета при выборе места для новой установки по сжиганию осадков сточных вод

1. Имеется ли точный прогноз объема и характера осадка сточных вод, который будет образовываться в будущей зоне обслуживания?
2. Будет ли количество поступающего осадка достаточным для непрерывной работы установки?
3. Известно ли, смешиваются осадки сточных вод с промышленными и другими отходами в будущей зоне обслуживания или не смешиваются?
4. Предусматривается ли сжигание осадков совместно с твердыми бытовыми отходами или использование их в качестве вспомогательного топлива для получения пара или электроэнергии?
5. Есть ли экологически надежные возможности удаления остатков от сжигания?

13.4. Реконструкция существующих установок для сжигания отходов

Вопрос о реконструкции существующей установки для сжигания отходов может встать по нескольким причинам. Ими могут быть необходимость увеличения производственной мощности, необходимость капитального ремонта, желательность модернизации для повышения эффективности горения и получения энергии и необходимость установки средств контроля загрязнения воздуха. Многие установки для сжигания отходов уже оснащены такими устройствами, что сильно улучшило их экологические характеристики. Перед проведением реконструкции важно, кроме упомянутых выше приоритетных соображений, рассмотреть и ряд дополнительных факторов:

1. Как может повлиять реконструкция на потенциальные выбросы веществ, перечисленных в Приложении С?
2. Если реконструкция состоит в добавлении устройств контроля загрязнений воздуха, согласована ли их пропускная способность с производительностью установки?

3. Есть ли достаточно места для установки и нормальной работы этих устройств? Например, недостаток места может вынудить отказаться от скрубберной системы в пользу двухступенчатой фильтрации (поскольку, хотя фильтры должны быть установлены последовательно, их не обязательно устанавливать в близком соседстве друг с другом).
4. Будут ли вновь установленные устройства работать согласованно с уже имеющимися устройства контроля загрязнения воздуха, уменьшая выбросы?

Затраты на реконструкцию существующей установки зависят от конкретных условий и могут на 25…50% превышать затраты на аналогичные модификации новой установки (European Commission 2004). Это увеличение обусловлено необходимостью демонтажа и удаления имеющегося оборудования, переустановкой соединений и потерей производительности из-за простоев, обусловленных проведением работ.

Приложение I. Сопоставление основных технологий сжигания и тепловой переработки

Табл. 1. Сопоставление основных технологий сжигания и тепловой переработки (i)

Метод	Ключевые характеристики и область применимости	Производи-тельность одной лини	Эксплуатационные и экологические свойства		Качество зольных остатков	Объем дымовых газов	Основные различия первичных дымовых газов	Затраты
			Достоинства	Недостатки				
Движущаяся колосниковая решетка (с воздушным охлаждением)	• Малая или средняя теплота сгорания (5…15 ГДж/т) • муниципальные отходы и другие неоднородные твердые отходы • неприменим для пылей, жидкостей и материалов, плавящихся на колосниковой решетке	1-50 т/ч (чаще всего 5-30 т/ч)	• очень хорошо испытан в крупных масштабах • надежен (малы эксплуатационные расходы) • большой опыт применения • применим для неоднородных отходов	• не годится для жидких отходов • перемешивание слоя хуже, чем в некоторых других методах	TOC[a] 0,5-2%	4000-7000 $м^3$ на тонну отходов	Данных нет	Высокая производительность уменьшает удельные затраты на тонну отходов Плата за ввоз 30-300 евро за тонну
Движущаяся колосниковая решетка (с жидкостным охлаждением)	То же, что в случае воздушного охлаждения, но теплота сгорания 10…20 ГДж/т	1-20 т/ч	То же, что в случае воздушного охлаждения, но • допустима более высокая теплота сгорания отходов • лучше управление процессом горения	То же, что в случае воздушного охлаждения, но • есть риск течей из-за прогорания решетки • сложнее конструкция	TOC[a] 0,5-2%	4000-7000 $м^3$ на тонну отходов	Данных нет	Капиталовложения несколько больше, чем в случае воздушного охлаждения
Колосниковая решетка и вращающаяся печь	То же, что в случае других решеток, но • позволяет эффективно сжигать очень неоднородные отходы • пока широко не применяется	1-10 т/ч	• возможно более полное выгорания зольного остатка	• производительность меньше, чем с одной только решеткой • необходимость обслуживания вращающейся печи	TOC[a] 0,5-2%	4000-7000 $м^3$ на тонну отходов	Данных нет	Больше капиталовложения и больше доходы
Неподвижная колосниковая решетка с механизмом перемещения	• муниципальные отходы требуют сортировки или некоторого измельчения • меньше проблем с пылью, чем в случае движущейся решетки	Обычно <1 т/ч	• меньше потребность в обслуживании: нет движущихся частей	• годится только для отсортированных и подготовленных отходов • меньше производительность • некоторые неподвижные решетки требуют вспомогательного топлива	<3% при подготовленных отходах	Несколько меньше при использовании дожигания (больше при использовании вспомогательного топлива)	Данных нет	При малых масштабах (<100 кт/год) конкурентоспособен с методами движущихся колосниковых решеток

[a] TOC = Total Organic Carbon – общее содержание органического углерода.

Источник: European Commission 2004.

Табл. 2. Сопоставление основных технологий сжигания и тепловой переработки (ii)

Метод	Ключевые характеристики и область применимости	Производительность одной линии	Эксплуатационные и экологические свойства		Качество зольных остатков	Объем дымовых газов	Основные различия первичных дымовых газов	Затраты
			Достоинства	Недостатки				
Импульсная топка	• только для отходов с большой теплотой сгорания (>20 ГДж/т) • главным образом для медицинских отходов	<7 т/ч	• применим для жидкостей и пылей	• перемешивание слоя может быть меньше	• зависит от рода отходов	Данных нет	Данных нет	Удельные затраты выше из-за меньшей производительности
Ступенчатая и импульсная топки	• только для отходов с большой теплотой сгорания (>20 ГДж/т) • главным образом для медицинских отходов	?	• применим для жидкостей и пылей	• перемешивание слоя может быть меньше	• зависит от рода отходов	Данных нет	Данных нет	Удельные затраты выше из-за меньшей производительности
Вращающиеся печи	• годится для жидкостей и паст • подача твердых отходов меньше чем для решеток (из-за повреждения футеровки) • часто применяется для опасных отходов	<10 т/ч	• очень хорошо проверен на самых разных отходах • большая продолжитель-ность переработки (~1 ч)	Производительность меньше, чем у решеток	• очень хорошее	10 000 $м^3$ на тонну отходов	Данных нет	Удельные затраты выше из-за меньшей производительности
Вращающиеся печи с рубашкой охлаждения	Как у печей без рубашки, но: • благодаря допустимости более высоких температур допустимы отходы с более высокими CV	<10 т/ч	• очень хорошо проверен • допускает более высокие температуры горения • больше срок службы футеровки	Производительность меньше, чем у решеток	• превосходное • остеклованный шлак с низкой выщелачиваемостью	10 000 $м^3$ на тонну отходов	Данных нет	Удельные затраты выше из-за меньшей производительности
Стационарный кипящий слой (СПС)	• только для хорошо отсортированных отходов с мало	1-10 т/ч	• хорошее перемешивание	• необходима внимательность, чтобы не допускать	• очень хорошее	Меньше, чем для решеток	Данных нет	Затраты на обработку дымовых газов могут быть меньше

	изменяющимися свойствами • Часто применяется к осадкам сточных вод			комкования слоя				
Циркулирующий кипящий слой	• только для хорошо отсорти-рованных отходов с мало изменяющимися свойствами • Часто применяется к осадкам и топливу из отходов	1-20 т/ч; (чаще всего больше 10 т/ч	• хорошее перемешивание • более широкий выбор топлив, чем при СПС	• для сохранения материала слоя необходим циклон	• очень хорошее	Меньше, чем для решеток	Данных нет	Затраты на обработку дымовых газов могут быть меньше

Источник: European Commission 2004.

Табл. 3. Сопоставление основных технологий сжигания и тепловой переработки (iii)

Метод	Ключевые характеристики и область применимости	Производи-тельность одной линии	Эксплуатационные и экологические свойства		Качество зольных остатков	Объем дымовых газов	Основные различия первичных дымовых газов	Затраты
			Достоинства	Недостатки				
Сочетание стокер-разбрасыватель	• топливо из отходов и др. сыпучие отходы • навоз из птичников • древесные отходы	Данных нет	• простая конструкция решетки • меньшая чувствительность к крупности частиц	• только для хорошо определенных монопотоков	Данных нет	Данных нет	Данных нет	Данных нет
Качающаяся печь	• муниципальные отходы • неоднородные отходы	1-10 т/ч	• надежность, небольшая потребность в обслуживании • долгий опыт эксплуатации	•	• 0,5-2%	Нет данных	Нет данных	Близки к другим технологиям
Газификация со стационарным слоем	• смешанные отходы пластиков • другие отходы подобного по постоянству состава	до 20 т/ч	• мало выщелачиваемые остатки • хорошее выгорание кислорода • возможно получение синтетич	• ограниченная подача отходов • неполное сгорание • требуется высокая квалификация оператор	• мало выщелачиваемый зольный остаток • хорошее выгорание кислорода	Ниже, чем при прямом сжигании	Нет данных	Эксплуатационные затраты и затраты на обслуживание велики

			ского газа • уменьшенное окисление регенерируемых металлов	ов • смола в дымовых газах • менее широко проверен				
Газификация с захваченным потоком	• смешанные отходы пластиков • другие отходы подобного по постоянству состава • не подходит для муниципального мусора	до 10 т/ч	• мало выщела-чиваемый шлак • уменьшенное окисление регенерируемых металлов	• ограниченная подача отходов • неполное сгорание • требуется высокая квалификация операторов • менее широко проверен	• мало выщелачиваемый шлак	Меньше, чем при прямом сжигании	Данных нет	Эксплуатационные затраты, затраты на обслуживание и на предварительную обработку отходов велики
Газификация с кипящим слоем	• смешанные отходы пластиков • другие отходы подобного по постоянству состава • измельченный муници-пальный мусор • измельченные остатки • осадки сточных вод • отходы с большим содержанием металлов • прочие потоки с подобной консистенцией	5-20 т/ч	• возможно использование низких температур в реакторе, например для извлечения Al • отделение основных негорючих компонентов • может эффективно сочетаться с плавлением золы • уменьшенное окисление регенерируемых металлов	• ограниченный размер кусков отходов (<30 см) • смола в дымовых газах • выше НС в дымовых газах • менее широко проверен	• позволяет одновременно стекловать золу (при наличии камеры плавления)	Меньше, чем при прямом сжигании	Данных нет	Меньше, чем в других системах газификации
Пиролиз в коротком барабане	• подготовленный муници-пальный мусор	~5 т/ч	• нет окисления металлов • нет	• ограниченный ассортимент отходов	• зависит от температуры процесса	Очень мал, так как мал избыток воздуха, требуем	Данных нет	Большие капиталовложения и затраты на предварительную

Пиролиз в среднем барабане	• инертные потоки с большим содержанием металлов • измельченные остатки и пластики	5…10 т/ч	энергии горения для металлов и инертных компонентов • возможна нейтрализация кислот в реакторе • возможно получение синтетического газа	• высоки требования к конструкции и управлению процессом • требуется высокая квалификация операторов • проверен недостаточно широко • требуется рынок для газа	• остатки требуют дополнительной переработки	ый для сгорания газа		обработку отходов

Источник: European Commission 2004.

Reference

European Commission. 2004. *Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration*. BAT Reference Document (BREF), 2nd Draft, March 2004. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

(ii) Медицинские отходы

Резюме

Сжигание медицинских отходов (инфицированных, биологических, острых предметов и частей тела) в специальных установках осуществляется как для полного разрушения органических веществ и опасных отходов, так и для уменьшения объема отходов в качестве этапа подготовки их к экологически безопасному захоронению.

Если условия сжигания медицинских отходов не соответствуют наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности, существует возможность выброса ПХДД и ПХДФ в больших концентрациях. Применение наилучших имеющихся методов в небольших установках часто представляет значительные трудности из-за больших затрат на строительство, эксплуатацию, обслуживание и мониторинг соответствующих устройств.

Возможными альтернативами сжиганию являются стерилизация (паром, усовершенствованная паровая или сухим теплом), СВЧ-обработка, основной гидролиз и биологическая обработка с последующим захоронением остатков от всех этих видов переработки. Самым важным этапом подготовки медицинских отходов к переработке является сортировка их на месте образования. Поскольку 75-90% больничных отходов сопоставимы с твердыми бытовыми отходами, сортировка сильно уменьшает объем собственно медицинских отходов. Большое значение имеет эффективное регулирование отходов, в частности минимизация их объема и сортировка на месте образования.

При сжигании даже только основные меры обеспечивают существенное уменьшение выбросов веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции. Однако реализация наилучших имеющихся методов требует использования и основных, и дополнительных мер. Это позволяет свести выбросы в атмосферу до уровня, существенно меньшего 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3).

Для уменьшения выброса ПХДД и ПХДФ в атмосферу важна надлежащая обработка зольного остатка и остатков от переработки дымовых газов. Использование наилучших имеющихся методов в установках для сжигания также позволит снизить выбросы HCl и тяжелых металлов (в частности, ртути) в атмосферу и последующее выбросы из захороненных остатков.

1. Введение

Настоящий раздел посвящен в основном высокотемпературному сжиганию медицинских отходов (или «отходов здравоохранения»), для которых оно является единственно приемлемым методом окончательного удаления. Поскольку сжигание медицинских отходов может приводить к существенному выбросу веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской Конвенции, основное внимание в данном разделе будет уделено наилучшим имеющимся методам уменьшения выбросов этих веществ в результате сжигания. Другие методы, в частности стерилизация инфицированных отходов, не дают выбросов указанных веществ. Преимущества, недостатки и применимость этих методов уже были рассмотрены, и здесь детально рассматриваться не будут.

1.1. Механизмы образования ПХДД и ПХДФ

- Общие сведения о механизмах образования ПХДД и ПХДФ изложены в разделе III.C (i).

Выбросы органических загрязнителей и ПХДД и ПХДФ можно уменьшить путем сжигания с применением основных мер (специфичных для каждой установки) по уменьшению этих выбросов и, если нужно, дополнительных мер.

1.2. Категории медицинских отходов

Большие количества отходов нескольких категорий образуются в больницах. Существуют и другие источники медицинских отходов: службы скорой помощи, центры переливания крови и диализа, лаборатории, центры исследований, проводимых на животных, и банки крови. От 75 до 90% медицинских отходов безопасны и подобны бытовому мусору. Они образуются в основном в административных и хозяйственных подразделениях медицинских учреждений, а также в ходе эксплуатации и ремонта зданий этих учреждений. Оставшиеся 10-25% медицинских отходов считаются опасными и могут составлять серьезную угрозу здоровью. Инфицированы меньше 10% этих отходов, а остальные представляют собой токсичные химикаты, цитотоксичные лекарства, а также горючие и радиоактивные отходы. В данном разделе будут рассматриваться в основном инфицированные отходы; отходы, подобные бытовым, должны перерабатываться так же, как муниципальные отходы.

1.3. Регулирование отходов

В каждой больнице должен быть план регулирования отходов, обеспечивающий их тщательные сортировку и переработку. Это может уменьшить затраты на их окончательное удаление.

Основные цели регулирования больничных отходов таковы:

- Минимизация рисков для персонала, населения и окружающей среды.
- Минимизация количества образующихся отходов.
- Обеспечение сортировки и разделения отходов.
- Обозначение зон складирования отходов во внутреннем дворе.
- Определение безопасных маршрутов транспортировки отходов.
- Определение подходящих безопасных мест временного хранения.
- Надлежащие переработка и удаление отходов.

В рамках Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением Секретариат Базельской Конвенции опубликовал *Технические руководящие принципы по экологически надежному регулированию медицинских и биомедицинских отходов* (*Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Biomedical and Health-Care Waste*) (Basel Convention Secretariat 2002). Важно следовать этим руководящим принципам, в которых содержится подробная информация об опасных медицинских отходах, их безопасном регулировании, правилах сортировки и сбора, методах переработки и удаления, а также о наращивании потенциала.

2. Типы медицинских отходов

- Инфицированные отходы (опасные).
- Химические, токсичные и фармацевтические отходы, включая цитотоксичные лекарства (антинеопластики) (по большей части опасные).
- Анатомические и патологические отходы (части тела и др.).
- Острые предметы (частично опасные)
- Радиоактивные отходы
- Прочие отходы (стекло, бумага, упаковочные материалы и др.).

В настоящих руководящих принципах используются следующие определения, взятые из *Технических руководящих принципов по экологически надежному регулированию медицинских и биомедицинских отходов* (Basel Convention Secretariat 2002):

2.1. Инфицированные медицинские отходы[1]

К инфицированным отходам относятся:

Выброшенные материалы и оборудование, загрязненные кровью больных с опасными легко передающимися заболеваниями, производными крови, другими жидкостями тела или испражнениями.

Загрязненные отходы от подвергнутых гемодиализу больных с заболеваниями, передающимися через кровь (части оборудования для гемодиализа, например трубки и фильтры, а также одноразовые простыни, белье, фартуки, перчатки или лабораторные халаты, испачканные кровью).

Лабораторные отходы (культуры и бульоны с любыми, искусственно выращиваемыми биологическими агентами, включая чашки и любые устройства для переноса, прививок и смешивания культур инфицирующих агентов, а также зараженных животных в лабораториях).

2.2. Биологические отходы

Все части тела и другие анатомические отходы, включая кровь, биологические жидкости и патологические отходы, распознаваемые общественностью и медицинским персоналом и требующие, по этическим причинам, особых условий удаления.

2.3. Острые предметы

Все медицинские и биомедицинские отходы, содержащие острия или режущие предметы, которые могут поранить или проткнуть кожные барьеры человека. Острые предметы от инфицированных пациентов с опасными легко передающимися заболеваниями и из изоляторов, а также другие острые предметы, загрязненные вышеперечисленными лабораторными отходами, должны считаться инфицированными отходами.

3. Наилучшие виды природоохранной деятельности в отношении регулирования медицинских отходов

Для обеспечения эффективного удаления отходов необходимо до сжигания их принять ряд предварительных мер, непосредственно не связанных с уменьшением или предотвращением образования веществ, перечисленных в Приложении С, но представляющих общие принципы, которые могут влиять на образование различных фракций в отходах и способствовать защите персонала, населения и окружающей среды. В настоящем документе дается лишь краткий обзор общих передовых методов.

3.1. Сортировка

Сортировка отходов – это, прежде всего, ключ к эффективному регулированию медицинских отходов. Она обеспечивает выбор оптимальных маршрутов удаления отходов. Проводиться она должна как можно ближе к месту их образования (во дворе, у постели больного, в анатомическом театре, в лаборатории и т. п.) и именно теми лицами, которые создают эти отходы – санитаркой, врачом или специалистом, чтобы немедленно обеспечить сохранность отходов и избежать необходимости опасной повторной сортировки.

---

[1] Истолкование определения инфицированных медицинских отходов зависит от обстановки в стране, политики и законодательства. Международные организации (ВОЗ, ООН и др.) имеют свои истолкования. Инфицированность является одной из характеристик опасности, перечисленных в Приложении III к Базельской Конвенции, и отнесена к классу H6.2.

3.2. Минимизация образования отходов

Важно свести образование опасных и других отходов внутри организации к минимуму. Этой цели можно достичь только при условии, что каждый работник системы здравоохранения станет уделять этому вопросу больше внимания и лично принимать меры к уменьшению количества отходов и степени их опасности.

Предпочтение следует отдавать экологически безопасным продуктам и замене опасных или одноразовых изделий изделиями многократного употребления или иными, отвечающими требованиям гигиены и безопасности больных.

Заметного уменьшения количества отходов можно достичь только путем проверки необходимости применения тех одноразовых изделий, которые уже используются. В принципе, одноразовые инструменты (скальпели, ножницы, корнцанги), белье (включая покровные простыни) и контейнеры (чашки, кюветы, капельницы) следует заменить многоразовыми и долговечными.

Более подробную информацию о регулировании медицинских отходов можно найти в различных источниках (Basel Convention Secretariat 2002; WHO 2000).

При разработке плана управления отходами необходимо:

- Охарактеризовать природу и количества различных фракций отходов.
- Выявить возможные пути исключения или уменьшения образования отходов (изменение размеров упаковок и способов хранения запасов, анализ рабочего процесса, многократное использование оборудования, где это возможно).
- Составить список правил обращения с отходами.
- Определить подходящие емкости для сбора, хранения и транспортировки отходов.
- Распределить ответственность персонала.
- Описать подходящие варианты переработки для различных фракций отходов.
- Обеспечить необходимую документацию и контроль удаления отходов.
- Описать транспортировку фракций отходов к месту окончательной переработки и вид переработки
- Рассчитать затраты на все операции.

3.3. Обучение персонала

Персонал должен получить исчерпывающие указания о:

- Риске, связанном с медицинскими отходами.
- Классификации и кодах различных фракций отходов и критериях их классификации.
- Затратах на переработку отходов.
- Процессах регулирования отходов от их образования до удаления.
- Ответственности.
- Последствиях ошибок и неправильного управления

3.4. Сбор отходов на мести их образования

- Обеспечьте наличие подходящих небольших емкостей для различных фракций отходов в нужных местах.

- Надлежащая упаковка отходов: Мешки и контейнеры для инфицированных отходов и острых предметов должны быть стойкими к проколам и не допускать утечек. Следует использовать твердые емкости или мешки, помещаемые в жесткие или полужесткие контейнеры вместимостью 30…60 л. Контейнеры могут быть как многоразовыми (из нержавеющей стали), так и одноразовыми (из толстого картона или жесткого полиэтилена). Полные контейнеры должны снабжаться запирающими или герметизирующими устройствами.
- Контейнеры должны иметь маркировку по видам отходов (инфицированные, цитотоксичные и т. п.).
- Переполнение контейнеров недопустимо.
- Сильно инфицированные отходы во всех случаях, когда это возможно, должны подвергаться немедленной стерилизации в автоклавах. Для этого их следует помещать в мешки, допускающие запланированную обработку.

3.5. Доставка к месту промежуточного хранения

- По заполнении первичные контейнеры следует сразу же доставлять к месту промежуточного хранения.
- Для временного хранения необходимо выделить специальное место. Оно должно быть чистым, и его необходимо оснастить средствами очистки, мытья или дезинфекции контейнеров, а доступ к нему должны иметь только лица, получившие, специальное разрешение.
- Лица, работающие с отходами, должны при их сборе, транспортировке и хранении носить защитную одежду (перчатки, обувь).
- Необходимо четко задать маршруты и сроки транспортировки отходов.
- Не допускается включение отходов, содержащих острые предметы.
- Не допускается ручная сортировка инфицированных отходов.

4. Новые источники

При решении вопроса удаления отходов из медицинских учреждений первоочередное внимание следует уделить альтернативным процессам и методам, имеющим аналогичную полезность, но позволяющим избежать образования и выброса веществ, перечисленных в Приложении С.

Поскольку капиталовложения в установки для сжигания отходов, в которых используются наилучшие имеющиеся методы, и затраты на эксплуатацию, обслуживание и мониторинг таких установок велики, работа установок для сжигания редко бывает эффективной и экономичной, особенно это относится к небольшим установкам при больницах. Об этом свидетельствует и тот факт, что многие небольшие установки не стали модернизировать и закрыли. Таким образом, централизованное сжигание медицинских отходов предпочтительнее сжигания на мелких установках на местах образования этих отходов. Поэтому размещение линий по сжиганию медицинских отходов в одном месте с линиями по сжиганию, например, муниципальных отходов повысит и рентабельность таких совместных установок.

5. Существующие источники

Неадекватная конструкция, эксплуатация, оборудование и мониторинг многих существующих мелких установок для сжигания медицинских отходов при больницах не позволяют отнести эти установки к числу использующих наилучшие имеющиеся методы. Установки для сжигания медицинских отходов, не оснащенные сложными устройствами для уменьшения загрязнения окружающей среды, выделяют в атмосферу множество разных

загрязнителей, в том числе ПХДД, ПХДФ, металлы (в частности, свинец, ртуть и кадмий), твердые частицы, кислые газы (HCl, SO_2), окись углерода (CO) и окислы азота (NO_x). Эти выбросы оказывают серьезное вредное воздействие на уровень безопасности работников установок, здоровье населения и окружающую среду.

Ключевым фактором при рассмотрении удаления медицинских отходов являются затраты на модернизацию старых установок. При оценке этих затрат необходимо учитывать требуемые капиталовложения, расходы на эксплуатацию как самой установки, так и скрубберов и других устройств для уменьшения загрязнения окружающей среды, стоимость установки камеры дожигания на старые установки, а также затраты на периодическую проверку дымовых труб, непрерывный мониторинг, обучение и аттестацию персонала и на обслуживание и ремонт, особенно в связи с износом в разрушением огнеупоров.

В свете всего изложенного закрытие существующих неудовлетворительных установок следует рассматривать в прямой связи с внедрением альтернативных методов удаления отходов или передачей отходов на централизованные установки для сжигания муниципальных или опасных отходов.

6. Альтернативные методы

При выборе мер по окончательному исключению выбросов веществ, перечисленных в Приложении C, в первую очередь следует рассмотреть методы, позволяющие избежать образования и выброса этих веществ. Некоторые из них перечислены ниже. Однако эти альтернативные методы могут иметь другие недостатки. Более подробные сведения об этих методах приведены в *Технических руководящих принципах по экологически надежному регулированию медицинских и биомедицинских отходов* [*Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Biomedical and Health-Care Waste* (Basel Convention Secretariat 2002)].

Для инфицированных и биологических отходов и отходов, содержащих острые предметы, годятся перечисленные ниже методы.[2] Для успешного применения этих методов необходима эффективная программа сортировки отходов, описанная в параграфе 3.1 настоящего документа. Рассматриваемые ниже системы нельзя применять для переработки опасных химических и химиотерапевтических отходов, летучих органических соединений, ртути и радиоактивных отходов, так как это приведет к выбросу токсичных веществ в атмосферу, конденсации их или попаданию в остатки от переработки.

Работники должны быть обучены использованию этих методов, правильному обращению с отходами, а также эксплуатации и обслуживанию оборудования

6.1. Стерилизация паром

Стерилизация паром представляет собой воздействие на отходы насыщенным паром под повышенным давлением в автоклаве. Такая обработка не вызывает изменения состояния отходов и не уменьшает их объема, если только не используется предварительное измельчение. При такой стерилизации может выделяться неприятный запах, но его можно свести к минимуму, применяя подходящие устройства очистки воздуха.

Автоклавы имеют вместимости от нескольких килограмм до нескольких тонн. Требуемые капиталовложения меньше, чем для других альтернативных сжиганию методов. Автоклавы необходимо обследовать не реже раза в год, проверяя, не произошло ли существенных сдвигов профилей изменения температуры со временем, а также показаний вакуума и давления пара.

Цикл обработки (30 мин при температуре не менее 121 °C) определяется способностью тепла проникнуть в обрабатываемый материал. Некоторые типы отходов или конфигураций загрузки, при которых создаются барьеры для теплопередачи, требуют более длительной

[2] Данные о затратах при использовании различных методов приведены в работе *Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies*, chapter 11 (Health Care Without Harm 2001).

обработки или более высокой температуры. Достижение требуемого уровня дезинфекции необходимо контролировать (например, с помощью контрольных полосок или микробиологических тестов).

6.2. Усовершенствованная стерилизация паром

В новейших автоклавах, или системах стерилизации паром используется сочетание обработки паром с предварительной вакуумной откачкой и различными видами механической обработки до, во время и после обработки паром. Многие современные системы имеют также средства автоматической подачи отходов, вакуумной обработки и обезвоживания после обработки паром, охлаждения пропаренных отходов и высокоэффективными воздушными фильтрами для удаления твердых частиц и устранения запаха.

Современные системы с внутренними измельчителями способны перерабатывать отходы, содержащие острые предметы, и патологические отходы, включая части тела. Их недостатками является довольно высокие стоимость и эксплуатационные расходы, связанные с работой измельчителей и других механических устройств, а также шумность в работе.

6.3. СВЧ-обработка

СВЧ-стерилизация это, в сущности, стерилизация паром, поскольку дезинфекция осуществляется теплом и паром, которые получаются с помощью СВЧ-энергии. СВЧ-стерилизаторы с внутренними измельчителями способны перерабатывать патологические отходы и широко применяются для стерилизации отходов, содержащих острые предметы. Их недостатками являются довольно высокая стоимость, шумность измельчителей и возможное выделение неприятного запаха.

6.4. Стерилизация сухим теплом

Стерилизация сухим теплом заключается в прогреве отходов при высокой температуре в течение времени, достаточного для стерилизации всей порции отходов. Как правило, стерилизация сухим теплом ведется при более высоких температурах и более длительном прогреве, чем в случае стерилизации паром. При этом обычно используется внутреннее измельчение (для уменьшения объема). Технология проста, легко автоматизируется и несложна в эксплуатации. Возможно выделение неприятного запаха, для устранения которого в некоторых системах используются высокоэффективные воздушные фильтры.

6.5. Основной гидролиз

Основной гидролиз (щелочная варка) – еще один химический процесс, применяемый для расщепления органических материалов. Он пригоден для химиотерапевтических агентов, формальдегида, фиксативов и других токсичных химикатов. В типичном процессе основного гидролиза используется герметический бак из нержавеющей стали, в котором отходы смешиваются со щелочным раствором и нагреваются до температуры от 110 до 150 ºС. В зависимости от количества отходов, концентрации щелочи и температуры варка может занимать от 3 до 8 ч. Промышленные системы основного гидролиза отличаются высокой степенью автоматизации. Отходы и стоки этого процесса требуют дополнительной переработки.

6.6. Биологическая переработка

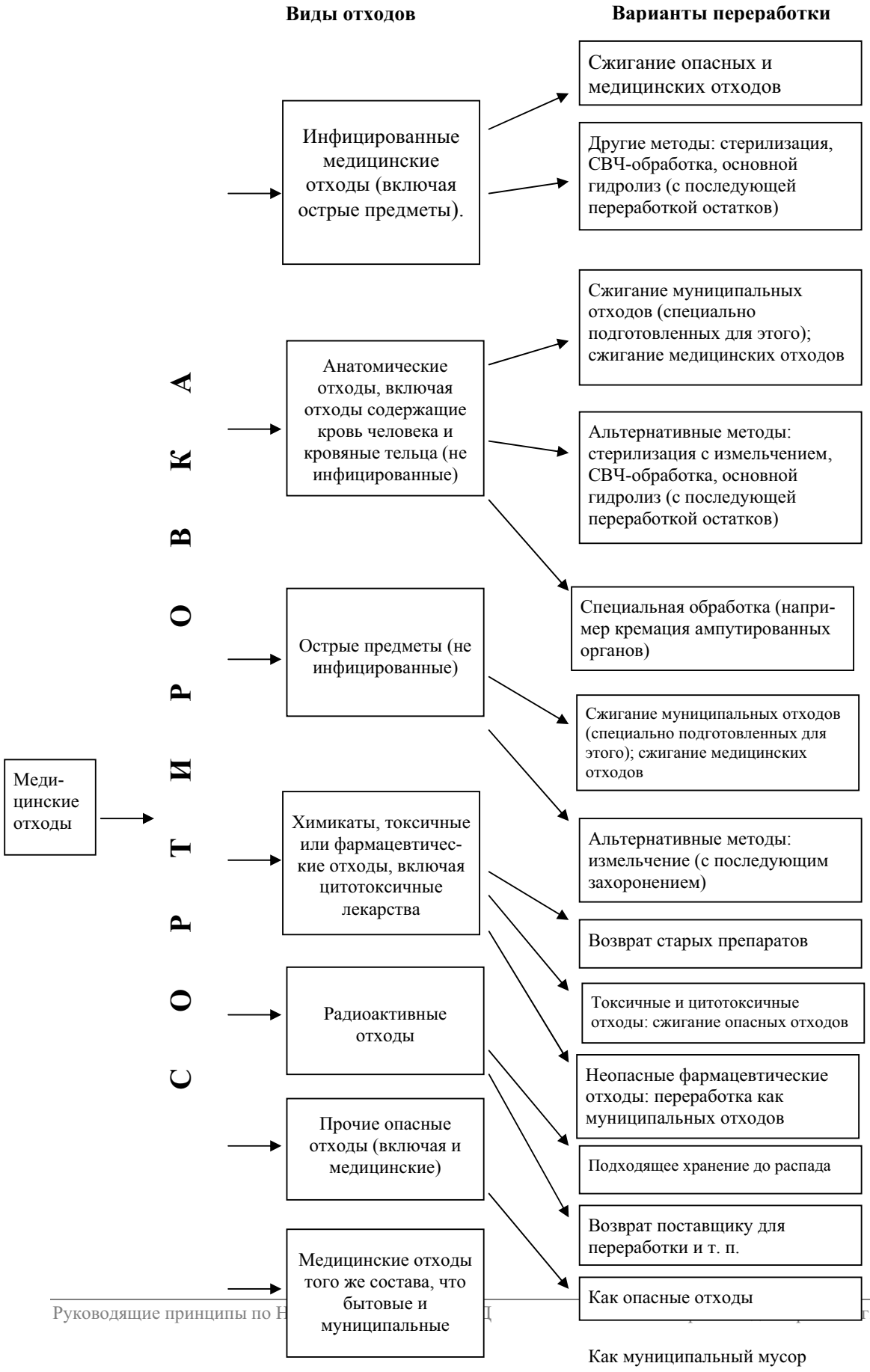
Биологическая переработка заключается в разложении отходов с помощью ферментов, аэробных и анаэробных микроорганизмов, вермикультур и биохимикатов, Так, для переработки отходов плаценты в развивающихся странах успешно применяется компостирование. При анаэробной обработке может выделяться неприятный запах.

6.7. Захоронение

Простое захоронение инфицированных отходов увеличивает риск выделения инфекций, опасных для здоровья людей и для окружающей среды. При любом нарушении захоронения или плохой засыпке этот риск возрастает. Поэтому непосредственное захоронение инфицированных отходов нельзя признать хорошей практикой. Для защиты от возможной опасности в случаях, когда захоронение является единственно доступным способом удаления отходов, их необходимо обработать для уничтожения инфекционных начал, предпочтительно на месте образования таких отходов. Это можно сделать с помощью таких известных высокоэффективных способов, как обработка в автоклаве, СВЧ-обработка, стерилизация сухим теплом или химическая дезинфекция (без использования хлорсодержащих химикатов). При этом необходимо учитывать и другие факторы загрязнения окружающей среды (например, возможность загрязнения грунтовых вод, выделение пыли и неприятного запаха).

Фракции, на которые должны быть рассортированы медицинские отходы, и подходящие способы переработки этих фракций показаны на рис. 1 [взятом с некоторыми изменениями из публикации Basel Convention Secretariat 2002 (Глава 2, рис. 2)].

Рис. 1. Варианты сортировки и переработки медицинских отходов.



7. Наилучшие имеющиеся методы по сжиганию медицинских отходов

7.1. Описание процесса

Сжигание является важным методом переработки и дезинфекции медицинских и биомедицинских отходов. В настоящем подразделе даются указания по сжиганию следующих (наиболее) опасных фракций этих отходов: инфицированных медицинских отходов, биологических медицинских отходов и острых предметов.

Сжигание представляет собой высокотемпературный (850…1 100 ºC) процесс сухого окисления, в результате которого органические и горючие отходы превращаются в негорючие неорганические вещества и резко уменьшаются их объем и масса.

Полупиролиз представляет собой процесс медленного горения, в ходе которого превращения происходят в условиях недостатка кислорода при температурах от 500 до 600 ºC.

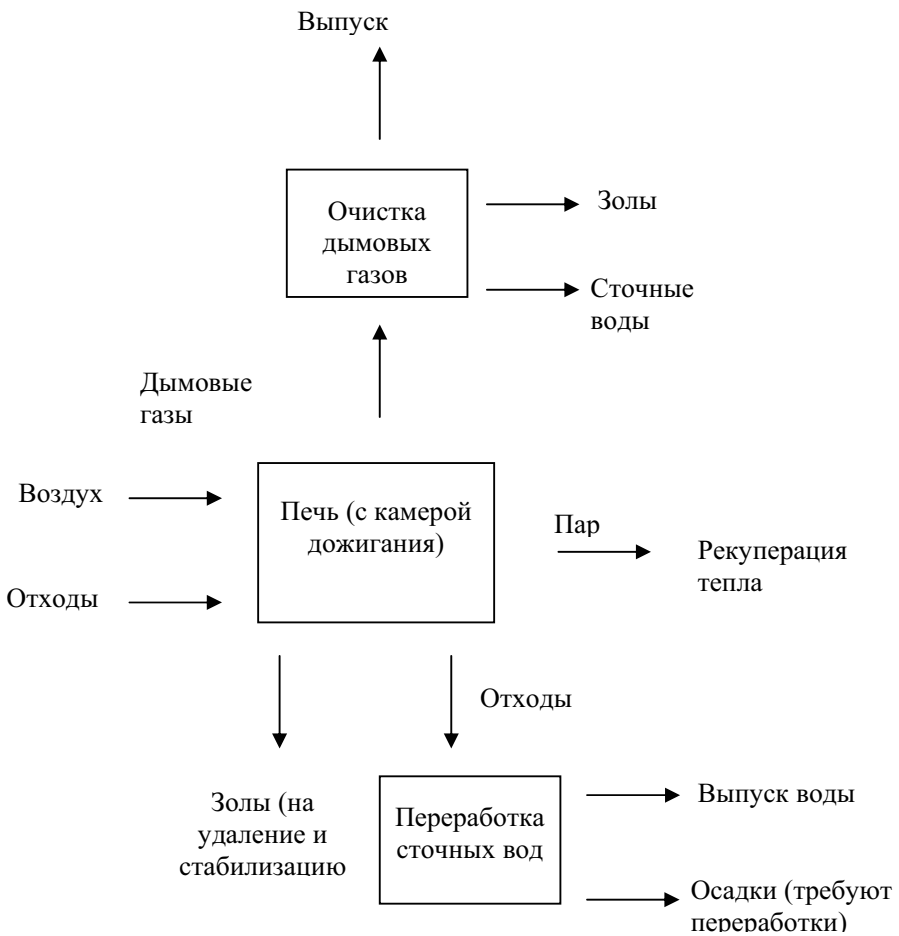
Сжигание и пиролиз следует осуществлять только на специальных установках, которые должны быть сконструированы с учетом особых характеристик медицинских отходов (большого содержания воды и пластиков). Поскольку рассматриваемые технологии довольно сложны, в этих установках следует сжигать только опасные фракции отходов. Другие медицинские отходы, которые подобны муниципальным отходам, должны заранее отделяться и перерабатываться другими способами. Установки для сжигания на месте (т. е. в больницах) обычно имеют производительность до 1 т/сут.

Если инфицированные отходы не могут быть сожжены быстро (в течение 48 ч), их следует хранить в охлаждаемом помещении (с температурой не выше 10 ºC). Рабочие помещения и помещения для хранения должны обеспечивать легкость дезинфекции.

Установка для сжигания состоит из следующих основных частей (рис. 2):

- Печи.
- Камеры дожигания.
- Устройств сухой, мокрой или каталитической очистки дымовых газов.
- Системы очистки сточных вод.

Рис. 2. Упрощенная схема установки для сжигания.



Наиболее подходящими для тепловой обработки медицинских отходов технологиями сжигания считаются следующие:

- Дегазация и/или газификация отходов (пиролиз).
- Вращающаяся печь.
- Установки с колосниковыми печами, специально приспособленные для сжигания инфицированных отходов (линии переработки муниципальных отходов).
- Установки для сжигания с кипящим слоем.
- Модульные системы.
- Однокамерные, барабанные и кирпичные установки не считаются наилучшими имеющимися технологиями.

7.2. Типы установок для сжигания

7.2.1. Пиролитические установки

Пиролитические установки с камерами дожигания обычно невелики и работают в периодическом режиме (переработки отдельных партий отходов). Для загрузки в установку медицинские отходы упаковываются в бочки или мешки. Более крупные установки должны

иметь автоматические загрузочные устройства. На установках с системами дегазации или газификации сушка, дегазация и газификация должны проводиться в реакторе до сжигания.

В дистилляционную камеру, нагретую до температуры, достаточной для дистилляции отходов, отходы загружаются порциями. Газы, выходящие из дистилляционной камеры, смешиваются с непрерывным потоком воздуха в камере дожигания, которая поддерживается при температуре около 900 ºС за счет совместного сжигания их с природным газом. Если количество газа из дистилляционной камеры оказывается слишком большим, подача природного газа автоматически уменьшается. Газы, выходящие из камеры дожигания охлаждаются в расположенном за ней котле и направляются в систему очистки дымовых газов. Пар из котла может использоваться для получения электроэнергии, а ту можно использовать для нужд больницы, жилых домов или бизнеса. Процесс тлеющего сжигания ведется в периодическом режиме. Для обеспечения достаточного выгорания золы она перед выгрузкой из дистилляционной камеры дожигается с помощью газовых горелок. На небольших установках колебания производительности и изменения количества сжигаемых отходов сглаживаются с помощью вспомогательного топлива.

На пиролитических установках дымовые газы содержат меньше пыли, чем на установках с обычным горением, однако здесь потребляется больше вспомогательного топлива, поэтому и объемы дымовых газов получаются большими.

Типичные производительности установок для сжигания на месте лежат в пределах от 200 кг до 10 т в сутки.

7.2.2. Вращающиеся печи

Другая применяемая технология основана на использовании вращающихся печей [см. также параграф 10.2 раздела V/A (i) настоящих руководящих принципов]. Медицинские отходы могут сжигаться как в небольших вращающихся печах (например, при больницах), так и, чаще, в крупных установках, применяемых для сжигания нескольких фракций опасных отходов.

Отходы из бункера доставляются краном в желоб, находящийся перед камерой сгорания вращающейся печи. В большинстве случаев желоб объединяется со шлюзом, из которого отходы могут подаваться во вращающуюся печь. Вязкие и жидкие отходы могут подаваться в нее через ее переднюю стенку. В результате наклона и вращения печи отходы в ней перемешиваются и перемещаются по ее длине, что обеспечивает хороший контакт их с потоком первичного воздуха в печи. В отличие от колосниковых печей, вращающиеся печи являются замкнутыми, что позволяет вводить в них жидкие и вязкие материалы. Газы, выходящие из вращающейся печи направляются в камеру дожигания. Для поддержания высокой температуры, необходимой для полного разрушения органических соединений (850…1 200 ºС в зависимости от характера отходов), камеры дожигания оборудуются горелками, которые автоматически включаются, если температура падает ниже установленного предела.

В концевой части вращающейся печи образуется спеченный или расплавленный шлак. Он сбрасывается в воду в системе удаления шлака, где гранулируется. В случае спеченного шлака эта часть печи похожа на соответствующую часть системы с колосниковыми печами. Вращающиеся печи и камеры дожигания чаще всего представляют собой адиабатические системы с керамической футеровкой. Из камеры сгорания дымовые газы поступают в расположенную над ней зону, где охлаждаются примерно до 700 ºС, а затем в нагревательные устройства – испарители, пароперегреватели и водоподогреватели. Котлы, работающие на тепле от сжигания отходов, и системы энергопитания подобны тем, какие применяются на установках с колосниковыми печами.

Производительность таких установок (при сжигании медицинских отходов) лежит в пределах от 0,5 до 3 т/ч.

7.2.3. Колосниковые печи

Для сжигания медицинских отходов в печах для муниципального мусора, последние нужно специальным образом приспособить. Если в этих печах должны сжигаться инфицированные отходы, их необходимо предварительно дезинфицировать и стерилизовать или подавать в печь в специальных контейнерах, допускающих автоматическую загрузку. Предварительного смешения с другими отходами и прямой загрузки следует избегать. Более полная информация о сжигании муниципальных отходов представлена в разделе V.A (i) настоящих Указаний.

7.2.4. Установки с кипящим слоем

Установки с кипящим слоем уже много десятилетий широко применяются для сжигания тонкоизмельченных отходов (чаще всего, однородных) вроде мусорного топлива или осадков сточных вод. Такая установка представляет собой футерованную камеру сгорания в форме вертикального цилиндра. В ее нижней части постель из инертного материала (например, песка или золы), помещенного на решетку или распределительную пластину, псевдоожижается подаваемым снизу воздухом. Отходы, подлежащие сжиганию, непрерывно подаются на кипящий слой сверху или сбоку [см. также подраздел 11.2.2 раздела V.A (i) настоящих руководящих принципов].

Подогретый воздух вводится в камеру сгорания через отверстия решетки, на которой лежит постель, образуя кипящий слой из песка, находящегося в камере сгорания. Отходы подаются в эту камеру секторным или шнековым питателем. В кипящем слое отходы подсушиваются с выделением летучих веществ, воспламеняются и сгорают. Над кипящим слоем обычно предусматривается свободное пространство для удержания газов в зоне горения, температура в которой лежит обычно в пределах от 850 до 950 ºC. Температура в самой постели ниже, составляя, например, 650 ºC. Благодаря хорошему перемешиванию в реакторе системы с кипящим слоем характеризуются обычно однородным распределением температуры и кислорода, что обеспечивает стабильность процесса. Если в установках с кипящим слоем предполагается сжигать неоднородные отходы, необходима их предварительная подготовка для обеспечения соответствия требованиям к крупности. Этого соответствия можно достичь с помощью сочетания селективного сбора с измельчением. В некоторых типах установок с кипящим слоем (например, с циркулирующим кипящим слоем) можно сжигать отходы с большей крупностью кусков, чем в других. Для них отходы могут требовать лишь самого грубого измельчения или вовсе не требовать его.

7.2.5. Модульные установки

Модульные установки широко применяются для сжигания муниципального мусора в США, в Европе и в Азии [см. параграф 10.3 раздела V.A (i) настоящих руководящих принципов]. Модульная установка состоит из двух камер сгорания – первичной и вторичной, – установленных одна над другой. Производительность их лежит обычно в пределах от 1 до 270 т/сут. Существуют два основных типа таких установок: с избытком и с недостатком воздуха.

В установках с избытком воздуха и первичная и вторичная камеры сгорания работают в режиме избытка воздуха над стехиометрической потребностью, составляющем 100…250%.

В установках с нехваткой (или регулируемой подачей) воздуха последний подается в первичную камеру в субстехиометрическом количестве. Продукты неполного сгорания в первичной камере, захваченные потоком дымовых газов, поступают во вторичную камеру, где их сгорание завершается при более высокой температуре, поддерживаемой с помощью подачи вспомогательного топлива (обычно, природного газа). Благодаря сочетанию однородной высокой температуры во вторичной камере сгорания с турбулентным перемешиванием газов, образуется при горении и выделяется в атмосферу сравнительно мало твердых частиц и органических веществ. Поэтому модульные установки часто не дополняются системами дожигания и средствами контроля загрязнения воздуха. Даже при отсутствии таких средств модульные установки обычно дают меньше выбросов, чем другие установки для сжигания муниципального мусора.

7.2.6. Очистка дымовых газов

Дымовые газы установок для сжигания отходов содержат летучую золу – твердые частицы, в состав которых входят тяжелые металлы, ПХДД, ПХДФ и теплостойкие органические вещества, – и такие газы, как окислы азота, серы и углерода и галогениды водорода. Неочищенные дымовые газы от сжигания в неуправляемом периодическом режиме могут содержать около 2 000 (нг TEQ)/(н.м^3) (источник: UNEP 2003).[3]

Для обеспечения применимости наилучших имеющихся методов могут использоваться сочетания следующих мер по очистке дымовых газов:

Отделение пыли и нелетучих тяжелых металлов: Для этой цели применяются тканевые фильтры, электростатические осадители и мокрые скрубберы. Предварительная очистка газов может осуществляться с помощью циклонов, которые эффективно отделяют более крупные частицы.

- Удаление HCl, HF, SO_2 и ртути: Кислые газы и ртуть могут удаляться с помощью различных методов сухой или мокрой адсорбции (на активированном коксе или извести) или скрубберов (1- или 2-ступенчатая мокрая газопромывка)
- Удаление окислов азота (NO_x): Основными мерами являются использование установок с малым образованием NO_x, многоэтапного сгорания и рециркуляции дымовых газов, а дополнительными – избирательное каталитическое или бескаталитическое разложение.
- Уменьшить выбросы органических соединений, в частности ПХДД и ПХДФ, можно с помощью таких основных мер, как ограничение их *de novo* синтеза и оптимизация условий горения, и таких дополнительных, как отделение пыли (см. выше), применение фильтров с активированным коксом, вдувание активированного или неактивированного кокса и гашеной извести и каталитическое окисление.

7.2.7. Переработка летучей золы, зольного остатка и сточных вод

Основными фракциями остатков являются летучая зола, шлак, осадок на фильтрах от переработки сточных вод, гипс и активированный уголь с адсорбированным на нем материалом. Эти остатки в большинстве своем опасны и требуют надлежащего удаления. Походящими методами удаления являются захоронение в контейнерах с двойными стенками, отверждение с последующим захоронением и дополнительная тепловая обработка.

[3] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); н.м^3 = кубический метр сухого газа при нормальных условиях (0 °C и 101,3 кПа). TEQ =токсический эквивалент. Сведения об измерении токсичности см. в подразделе 3 раздела I.C настоящего документа.

8. Сводка наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности

Таблица 1. Общие указания

Мера	Описание	Соображения	Примечания
Сортировка отходов	Четкая классификация, отделение медицинских отходов на месте их образования от прочих отходов и сортировка по категориям для минимизации количества требующих переработки отходов		Напрямую не влияет на уменьшение количества веществ, перечисленных в Приложении С, но является составной частью единой концепции регулирования отходов
Альтернативные процессы	Если существующие и планируемые установки не могут обеспечить требуемые характеристики, в первую очередь нужно рассмотреть альтернативные процессы с меньшим потенциальным влиянием на окружающую среду	В число процессов, альтернативных сжиганию инфицированных медицинских отходов, входят: • Стерилизация паром • Усовершенствованная стерилизация паром • СВЧ-обработка • Стерилизация сухим теплом • Биологическая переработка • Основной гидролиз • Захоронение	
Требования к характеристикам установок для сжигания	Установки для сжигания медицинских отходов должны удовлетворять строгим требованиям в отношении характеристик и отчетности, предъявляемым к наилучшим имеющимся методам	Внимание следует уделить как основным, так и дополнительным мерам, перечисленным в табл. 5 и 6 ниже	В число требований может входить следующее: < 0,1 нг TEQ ПХДД и ПХДФ на 1 $м^3$

Таблица 2. Сжигание медицинских отходов: Технологии сжигания представляющие наилучшие имеющиеся методы

Технология	Соображения	Примечания
Пиролиз	Применим для небольших (от 200 кг до 10 т в сутки) установок и переработки на месте	Велики капитальные и эксплуатационные затраты и необходимо хорошее обучение персонала
Вращающаяся печь	Годится для установок средней мощности (0,5-3 т/сут)	Необходимо водяное охлаждение печей, велики капитальные и эксплуатационные затраты, необходимо хорошее обучение персонала и велико потребление энергии
Колосниковые печи (для сжигания муниципального мусора)		Использование водяного охлаждения решеток в установках для сжигания муниципальных отходов требует специальной адаптации для сжигания медицинских отходов (например, автоматической загрузки); не допускаются предварительное смешивание инфицированных отходов и ручная загрузка их.
Установки с кипящим слоем		Для сжигания медицинских отходов применяются довольно редко
Модульные системы	Производительность 1-270 т/сут	

Таблица 3. Сжигание медицинских отходов: Общие меры

Варианты регулирования	Характеристики выбросов	Прочие соображения
Не сжигать отходы, в которых есть хлорсодержащие компоненты, если не приняты специальные меры для уменьшения выбросов веществ, перечисленных в Приложении С (дополнительные меры)		Необходимо помнить о возможности присутствия тяжелых металлов в отходах и принять подходящие дополнительные меры
Правильные транспортировка, хранение и защита медицинских отходов в соответствии с их типами	Непосредственно на уменьшение выбросов, веществ, перечисленных в Приложении С, не влияют, но являются частью единой концепции регулирования расходов	
Размещение установки: Централизованное сжигание опасных медицинских отходов предпочтительнее сжигания на местах		Размещение линий сжигания опасных медицинских отходов в одном месте с линиями сжигания муниципальных отходов дает синэргический эффект и повышает экономичность наилучших имеющихся методов
Сжигание медицинских отходов только на специализированных установках или на крупных установках для сжигания опасных отходов		Особенности медицинских отходов (большое содержание воды и пластиков) требуют применения специального оборудования
Если инфицированные отходы сжигаются не в специальной установке для сжигания медицинских отходов, то подавать их в установку следует с помощью отдельной системы	Непосредственно на уменьшение выбросов, веществ, перечисленных в Приложении С, не влияют, но являются частью единой концепции регулирования расходов	
Не сжигать радиоактивные отходы	Выбросов веществ, перечисленных в Приложении С, не уменьшает	

Таблица 4. Сжигание медицинских отходов: Организационные меры

Меры	Соображения
• Хорошее обучение персонала • Периодическое обслуживание установки (очистка камеры сгорания, прочистка каналов подачи воздуха и горелок). Персонал должен выполнять эти работы в защитной одежде • Регулярное или непрерывное измерение концентраций загрязнителей • Внедрение мониторинга окружающей среды (разработка стандартных протоколов мониторинга) • Разработка и внедрение систем аудита и отчетности • Создание общей инфраструктуры, мощение, организация вентиляции • Оценка влияния на окружающую среду и обсуждение места размещения установки для сжигания отходов с общественностью	Для обслуживания установки требуются квалифицированные операторы. Перед закупкой сложного оборудования для нее следует узнать, можно ли найти таких в данном регионе. Если нет, то медицинское учреждение должно либо обратиться к другим технологиям дезинфекции своих отходов, либо заключить контракт на сжигание их на местной региональной установке

Таблица 5. Основные меры и оптимизация процесса для уменьшения выбросов ПХДД и ПХДФ

Меры по оптимизации условий горения	Характеристики выбросов	Прочие соображения
Введение отходов в камеру сгорания только при температуре не ниже 850 ºC; установки должны быть оснащены автоматическими системами, которые не позволяют подавать отходы, пока не будет достигнута нужная температура	Описанные здесь основные меры должны быть стандартными для всех установок. Применение этих мер может позволить свести выбросы до уровня около 200 (нгTEQ)/(н.м^3) (источник: UNEP 2003)	Необходимо заново установить оборудование для всего процесса
Установка вспомогательных горелок (для операций пуска и остановки)		
Как можно реже останавливать процесс		
По возможности предотвращать падение температуры ниже 850 °C и возникновения холодных областей в дымовых газах		
Обеспечение достаточного содержания кислорода регулированием его подачи в зависимости от теплоты сгорания отходов и постоянства их характеристик		Среднее содержание кислорода: 6% по объему
Обеспечение достаточной продолжитель-ности обработки (≥2 с) при > 850 °C (1 100 °C для отходов с содержанием галогеноорганических соединений больше 1%) и 6% O_2		Достаточная прдолжи-тельность обработки особенно важна из-за большого содержания воды и пластиков в отходах
Обеспечение интенсивной турбулентности дымовых газов и уменьшения избытка воздуха, т. е. впуск вторичного воздуха или рециркуляция дымовых газов; предварительный подогрев воздуха, регулирование его подачи		Оптимизация расхода воздуха позволяет получать более высокие температуры
Мониторинг параметров горения (температуры, содержания O_2, CO и пыли) в реальном времени; управление процессом горения с центрального пульта		

Поскольку с помощью одних основных мер довести TEQ до уровня ниже 0,1 нг/м^3 вряд ли удастся, следует рассмотреть применение дополнительных мер, перечисленных в табл. 6. Наилучшие имеющиеся методы для очистки дымовых газов состоят в применении оптимального сочетания вариантов, перечисленных в табл. 6 (эффективного обеспыливания с оборудованием для уменьшения выбросов ПХДД и ПХДФ).

Таблица 6. Дополнительные меры

Варианты регулирования	Характеристики выбросов	Применимость	Прочие соображения
Обеспыливание			
Предотвращение отложений сажи с помощью сажесчистителей, механических встряхивателей, акустических или паровых сажесдувателей; частая очистка путей прохождения дымовых газов с температурами в критическом диапазоне			Сдувание сажи паром может увеличить образование ПХДД и ПХДФ
Эффективное удаление пыли с помощью следующих мер:	Остается < 10 % по сравнению с неуправляемым режимом	Средняя	Удаление ПХДД и ПХДФ, адсорбированных на частицах
Тканевые фильтры	Остается 1-0,1% выбросов	Более высокая	Применимы при T < 260 °C (в зависимости от материала)
Керамические фильтры	Низкая эффективность		Применимы при 800-1 000 °C; при сжигании мусора применяются редко
Циклоны (только для предварительной очистки дымовых газов)	Низкая эффективность	Средняя	Эффективны только для крупных частиц
Электростатическое осаждение	Средняя эффективность		Применимо при 450 °C; способствует *de novo* синтезу ПХДД и ПХДФ; малоэффективно для мелких частиц, увеличивает выброс NO_x, уменьшает рекуперацию тепла
Высокоэффективный адсорбционный блок с введением частиц активного угля (электродинамический эффект Вентури)			Для удаления тонкой пыли
Уменьшение выбросов веществ, перечисленных в Приложении C, с помощью:			
Каталитического окисления	Высокая эффективность [< 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3)]	Большие капиталовложения, малые эксплуатационные расходы	Только для газов, необходимо предварительное удаление тяжелых металлов и пыли, дополнительное уменьшение NO_x при добавлении NH_3; требуется много места; во многих случаях возможна регенерация катализатора изготовителем; перегрев

Варианты регулирования	Характеристики выбросов	Применимость	Прочие соображения
			при больших концентрациях CO; большее потребление энергии из-за повторного нагрева дымовых газов; отсутствие твердых остатков
Быстрого охлаждения газа			В установках для сжигания отходов применяется редко
Тканевых фильтров, покрытых катализатором	Высокая эффективность [< 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3)]		например, тефлоновых; с параллельным обеспыливанием; меньшее загрязнение пылью с фильтров благодаря разрушению ПХДД и ПХДФ на поверхности катализатора
Разных методов мокрой и сухой адсорбции на смесях с активным углем, коксом, известью и известковыми растворами в реакторах с неподвижным, подвижным и кипящим слоями			
Реактора с неподвижным слоем и адсорбцией на активном угле или коксе	Высокая эффективность [< 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3)]	Большие капиталовложения, умеренные эксплуатационные расходы	Требуется много места, необходимы удаление твердых остатков очистки дымовых газов (они опасны) и непрерывный мониторинг CO; увеличенный выброс пыли из-за возможной агрегации с частицами угля; расход кокса в 2…5 раз больше расхода активного угля; возможно сжигание используемых адсорбентов; опасность пожаров и взрывов
Реактора с захваченным потоком или циркулирующим кипящим слоем с добавлением активного кокса и извести или известковых растворов и с последующим тканевым фильтром	Высокая эффективность [< 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3)]	Малые капиталовложение, средние эксплуатационные расходы	На установках для сжигания только медицинских отходов применяется редко; необходимо удаление твердых остатков от очистки дымовых газов (они опасны); опасность пожаров и взрывов
Переработки летучей золы, зольного остатка и сточных вод: • Каталитической перера-			Осадки от переработки сточных вод и охлаждения летучей золы опасны. Дымовые газы можно вернуть в камеру сгорания

Варианты регулирования	Характеристики выбросов	Применимость	Прочие соображения
ботки пылей с тканевых фильтров при низких температурах потоков и нехватке кислорода • Промывки пылей с тканевых фильтров с помощью 3R-процесса (экстракция тяжелых металлов кислотами) • Сжигания с целью разрушения органических веществ (например во вращающейся печи с последующей фильтрацией тканевым фильтром и промывкой в скруббере • Остеклования или иных способов иммобилизации (например обетонирования) пылей с тканевых фильтров с последующим их захоронением • Применения плазменных технологий (новые методы)			установки

References

Basel Convention Secretariat. 2002. *Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Biomedical and Health-Care Waste.* Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2001. *Canada-Wide Standards for Dioxins and Furans for Incineration.* CCME, Winnipeg. www.ccme.ca/initiatives/standards.html?category_id=50#23.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Standards of Performance for New Stationary Sources and Emission Guidelines for Existing Sources: Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators: Final Rule*. 40 CFR Part 60. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/1997/September/Day-15/a23835.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency. 2000. *Federal Plan Requirements for Hospital/Medical/Infectious Waste Incinerators Constructed on or before June 20, 1996: Final Rule.* 40 CFR Part 62. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2000/August/Day-15/a20341.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Proposed Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors.* Draft. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/fedrgstr.

European Commission. 2000. "Directive 2000/76/EC on the Incineration of Waste." *Official Journal of the European Communities* L332:91.

European Commission. 2004. *Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration.* BAT Reference Document (BREF), 2nd Draft, March 2004. European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm.

Health Care Without Harm. 2001. *Non-Incineration Medical Waste Treatment Technologies.* Chapter 11. Health Care Without Harm, Washington, D.C. www.noharm.org/nonincineration.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

WHO (World Health Organization). 2000. *Handbook for Safe Management of Wastes from Health Care Activities*. WHO, Geneva.

Other sources

BMLFUW/Umweltbundesamt. 2003. *State of the Art for Waste Incineration Plants*. Vienna.

Giroletti E. and Lodola L. 1993. *Waste Treatment and Management*. Medical Waste Treatment; ISPRA courses. unipv.it/webgiro/ricerch/Public/ISPRA93-medicalWaste.pdf.

Institute for Environmental Medicine and Hospital Hygiene. 2000. "Practical Guide for Optimising the Disposal of Hospital Waste: Reduction and Utilisation of Hospital Waste, with the Focus on Hazardous, Toxic and Infectious Waste." *LIFE96ENV/D/10*. University Clinical Centre, Freiburg.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. New York and Geneva. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf.

V.B. Цементные печи для сжигания опасных отходов

Резюме

Основным назначением цементных печей является производство клинкера. Сжигание отходов в этих печах имеет целью получение энергии и замещение ископаемых топлив. В некоторых случаях в цементных печах уничтожаются опасные отходы.

Процесс производства цемента включает в себя кальцинирование – разложение карбоната кальция ($CaCO_3$) при температуре около 900 ºC для получения окиси кальция (CaO, негашеная известь) с последующим спеканием во вращающихся печах. Для получения цемента образовавшийся клинкер измельчается вместе с гипсом и другими добавками. В зависимости от физических и химических условий основные этапы производства цемента, особенно этап пиропроцессинга, называют сухими, мокрыми, полусухими или полумокрыми. Сжигание опасных отходов может приводить к образованию и последующему выбросу веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской Конвенции. Эти вещества могут выделяться также из хранилищ.

Как правило, условия технологического процесса и основные меры в цементных печах обеспечивают минимизацию образования и выброса названных веществ, так что концентрация ПХДД и ПХДФ в дымовых газах оказывается меньше 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3). При необходимости можно применить и дополнительные меры. Сообщалось о выбросах ПХДД и ПХДФ с пылью цементных печей и, возможно, с клинкером. Сегодня проводятся дополнительные исследования этого вопроса

Управление отходами и их минимизация должны осуществляться до направления отходов в цементные печи. Опробованные на практике альтернативы сжиганию отходов в цементных печах включены в обычные пути удаления отходов. При правильной эксплуатации цементные печи не дают заметных выбросов веществ, перечисленных в Приложении С. Поэтому альтернативы следует рассматривать в свете их общего влияния на окружающую среду.

Применение наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности к управлению отходами дает и другие преимущества в отношении экологически безопасного регулирования отходов. Сортировка отходов уменьшает количество отходов, нуждающихся в переработке. Сжигание отходов (включая опасные) позволяет получать энергию и замещать ископаемые виды топлива и сырье.

1. Введение

Объем производства цемента во всем мире оценивается в 1 660 млн тонн в год, причем большая часть его производится с применением сухих процессов (de Bas 2002; DFIU/IFARE 2002). В Европе ежегодно производится 190 млн тонн цемента. На сухие процессы приходится 75% его производства, что объясняется доступностью сырья, на полусухие 16% и на мокрые 6% (Wulf-Schnabel and Lohse 1999). В Китае цемент производится в основном в вертикальных печах с низкой энергетической эффективностью и плохими экологическим характеристиками (H. Klee, World Business Council for Sustainable Development, частное сообщение 2004). Типичная производительность европейских печей составляет 3 300 тонн клинкера в сутки. В США средняя современная печь производит 468 тонн клинкера в год (данные за 2002 г.). Около 81% цемента в США производится с использованием сухих технологий (Portland Cement Association website).

Цементное производство энергоемко: на энергию приходится обычно 30…40% производственных затрат (без учета капиталовложений). Основным топливом является, как

правило, уголь. Используются и многие другие топлива, включая нефтяной кокс, природный газ и нефть. Кроме них, в качестве топлива в цементной промышленности используются и различные виды отходов. В Европе доля отходов в общем потреблении топлива цементной промышленностью составляет около 12% (в 2001 г.) (European Commission 2001).

2. Процессы производства цемента

Химический процесс производства цемента начинается с разложения известняка (т. е. карбоната кальция, $CaCO_3$) при температуре около 900 ºC для получения окиси кальция, или жженой извести (CaO) с выделением углекислого газа (CO_2); этот процесс называют кальцинацией. Следующим этапом является процесс получения клинкера, в ходе которого CaO реагирует при высокой температуре (обычно 1 400…1 500 ºC) с кремнеземом, глиноземом и FeO, в результате чего образуются силикаты, алюминаты и ферриты кальция, которые и составляют портланд-клинкер. В результате измельчения этого клинкера совместно с гипсом и другими добавками и получается цемент.

2.1. Во вращающейся печи

Исходное сырье, известное под названиями сырьевой муки, исходной смеси, пульпы (в случае мокрого процесса) или печного сырья, нагревается в печи (обычно большой наклонной стальной вращающейся печи) в режиме противотока газов и твердых веществ, который обеспечивает более высокую эффективность теплообмена. Сырье подается в холодную верхнюю часть печи и в результате ее вращения и наклона постепенно перемещается к горячему нижнему концу. В этот конец подается для сжигания основное топливо (обычно угольный или нефтяной кокс). По мере продвижения сырья вдоль печи оно нагревается, высушивается и подвергается высокотемпературным превращениям, в результате которых и получается клинкер, состоящий из глыб переплавленного негорючего материала.

2.2. После вращающейся печи

Клинкер, выгружается из вращающейся печи, имея температуру около 1 000 ºC, и падает на охлаждающее устройство, обычно представляющее собой движущуюся решетку, через которую продувается охлаждающий воздух. Охлажденный клинкер измельчается, обычно в шаровой мельнице, вместе с гипсом и другими добавками, в результате чего получается конечный продукт – цемент.

Готовый цемент из оконечной шаровой мельницы доставляется в большие вертикальные бункеры склада или отгрузочного отдела. Из бункеров он извлекается с помощью различных устройств и передается на погрузочные станции цементного завода или прямо на цементовозы.

2.3. Производственные процессы в целом

Основные технологические процессы пиропроцессного этапа производства цемента выполняют необходимые физические и химические преобразования. Они различаются конструкциями установок, методами работы и потреблением топлива (European Commission 2001). Основные процессы и границы систем показаны на рис. 1

2.3.1. Сухие процессы

В сухих процессах исходное сырье измельчается и высушиваются для получения сырьевой муки в виде «текучего» порошка. Эта сырьевая мука подается в печь предварительного нагрева, или предварительной кальцинации либо, реже, в длинную печь сухой кальцинации.

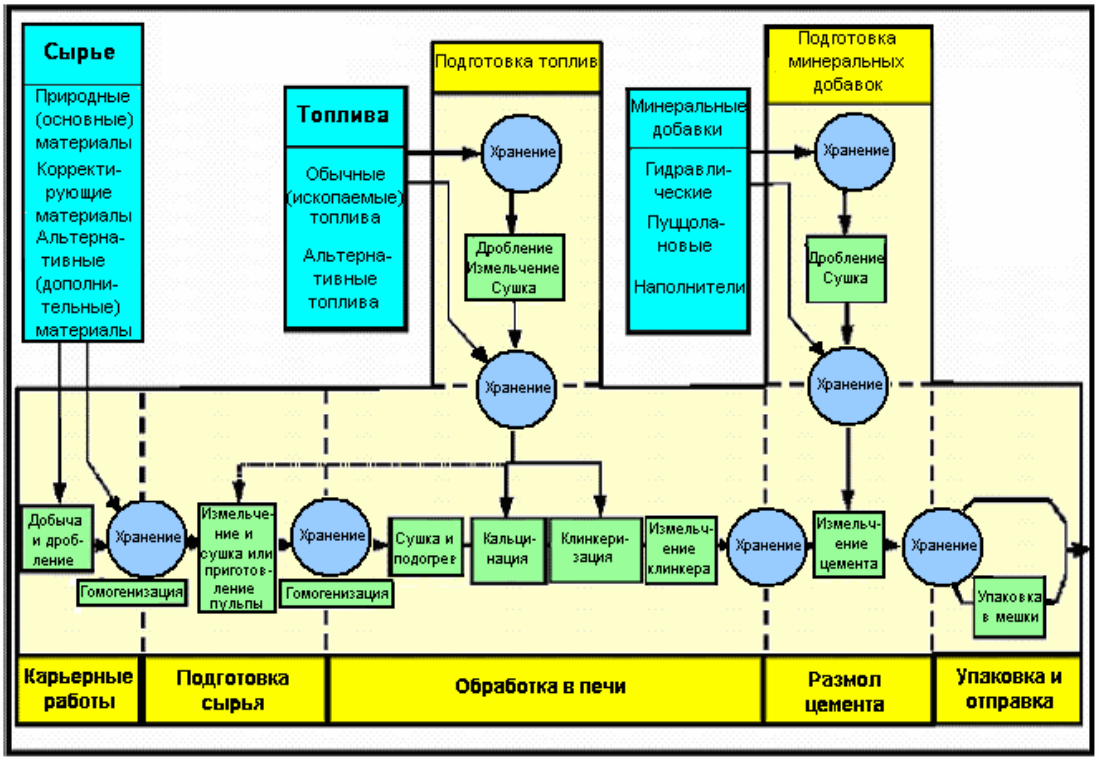
2.3.1.1. Сухой процесс с предварительным подогревом

В этом процессе для повышения термического КПД применяются предварительные подогреватели сырьевой муки. Такой подогреватель представляет собой башню, в которой размещен ряд последовательных циклоноподобных сосудов. Мука подается в подогреватель сверху, а навстречу ей снизу подаются дымовые газы из цементной печи,

которые и нагревают эту муку перед подачей ее в печь. От дымовых газов она отделяется в циклоне, из которого падает в следующую ступень. Поскольку мука подается в печь при более высокой температуре, чем при использовании обычных длинных печей сухой кальцинации, длина печи может быть уменьшена.

В системах с предварительным подогревом часто требуется удалять такие нежелательные компоненты, как некоторые щелочные вещества. Для этого используются байпасные системы, размещаемые между башней подогревателя и входным концом печи. Если этого не сделать, щелочные компоненты могут накапливаться в печи, а удаление их осадка со стенок резервуара является трудной задачей и может потребовать остановки печи. Уменьшить эту проблему можно путем отвода части газа с большим содержанием щелочей. Если байпасный канал для них выведен в отдельную дымовую трубу, следует ожидать, что через нее будут выбрасываться в атмосферу те же загрязнители, что из цементной печи.

Рис. 1. Описание процессов и границы систем в производстве цемента



2.3.1.2. Сухой процесс с предварительным подогревом и прекальцинацией

Этот процесс подобен сухому процессу с предварительным подогревом, но отличается добавлением вспомогательной системы сжигания топлива для повышения температуры сырья до подачи его в печь (рис. 2). В нижней части башни предварительного подогрева установлена камера предварительной кальцинации. Основное преимущество использования этой предварительной кальцинации состоит в том, что она повышает производительность печи, поскольку в ней происходит только прокаливание клинкера. При этом уменьшение тепловой нагрузки на зону прокаливания ведет также к увеличению срока службы огнеупорной футеровки. Однако эта система может потребовать применения байпасной системы для удаления щелочей. И если газы из этой системы выпускаются через отдельную дымовую трубу, они могут нести и выбрасывать в атмосферу те же загрязнители, что и дымовые газы из печи.

2.3.2. Полусухой процесс

В полусухом процессе сырьевая смесь брикетируется с 12…14% воды и подается в предварительный подогреватель с колосниковой решеткой, установленный перед печью, или в длинную печь с крестовинами, на которых брикеты подсушиваются и частично кальцинируются горячими дымовыми газами печи, а уже оттуда подаются во вращающуюся печь.

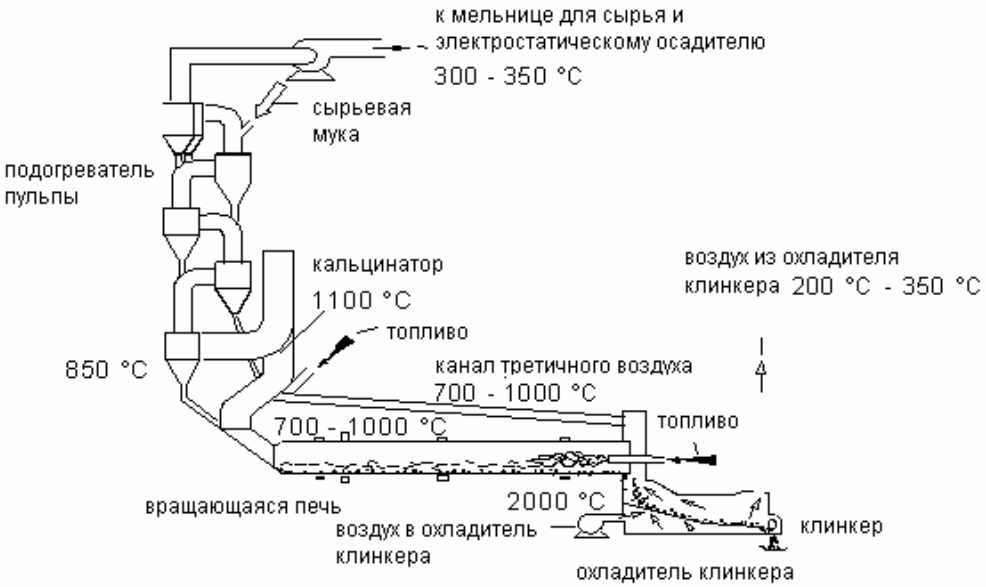
2.3.3. Полумокрый процесс

В полумокром процессе пульпа сначала обезвоживается на фильтр-прессах. Осадок с этих прессов экструдируется с образованием брикетов, а те подаются либо в предварительный подогреватель с колосниковыми решетками, либо прямо в сушилку для получения сырьевой смеси.

2.3.4. Мокрый процесс

В мокром процессе исходное сырье (часто с большим содержанием воды) размалывается в воде для получения пульпы, которую можно перекачивать насосами. Эта пульпа подается либо прямо в печь, либо в сушилку. Мокрый процесс – это самый старый процесс, применяемый в случае мокрого измельчения сырья. Он требует большего количества энергии, которая необходима для испарения воды из пульпы.

Рис 2. Вращающаяся печь с предварительным подогревателем пульпы и кальцинатором



2.3.5. Контроль выбросов

Как правило, для улавливания частиц цементные печи оснащаются электростатическими осадителями или тканевыми фильтрами, либо и теми, и другими. В некоторых случаях перед подачей в эти устройства дымовые газы охлаждаются. Устройства контроля кислых газов на цементных печах обычно не используются, поскольку сырье для печей сильно щелочное и само поглощает кислые газы (Karstensen 2004), хотя некоторые печи оснащены мокрыми скрубберами и системами улавливания окислов азота (NO_x).

2.4. Топлива

Тепло, необходимое для процесса, получают путем сжигания различных топлив. В цементных печах используются в основном три вида топлива, перечисленные ниже в порядке важности:

- Угольная пыль и пыль нефтяного кокса
- Тяжелое нефтяное топливо;
- Природный газ
-

Подавать топливо в печь можно через:

- главную топку на выходном конце вращающейся печи,
- питающий желоб промежуточной камеры на входном конце вращающейся печи (кусковое топливо),
- вспомогательные топки в вертикальной трубе,
- топки в прекальцинаторе,
- питающий желоб прекальцинатора/предварительного подогревателя (кусковое топливо)
- затвор в средней части длинной печи сухого или мокрого процесса (кусковое топливо)

2.4.1. Предварительный подогрев и хранение отходов как вторичного топлива

В качестве вторичного топлива для цементных печей можно использовать следующие виды отходов:

- изношенные шины;
- отработанные масла;
- осадок сточных вод;
- резину;
- древесные отходы;
- пластики;
- бумажные отходы (макулатуру);
- отходы бумажного производства;
- костная мука;
- отработанные растворители.
-

Условия хранения вторичных топлив зависят от рода материала. В общем случае внимание нужно обращать на возможные выделения и на технические и гигиенические требования.

Первоначальное хранение: В соответствии с гигиеническими нормами и правилами, материалы с большим содержанием биологических веществ и высокой влажностью (до 40%) хранят чаще всего в специальных контейнерах. Костную муку следует хранить в полностью замкнутых системах. Поставляется она в контейнерах, содержимое которых выгружается в хранилища с помощью пневматических или механических устройств. Жидкие и вторичные топлива (отработанные масла и растворители, а также осадки сточных вод) хранятся в специальных емкостях. Следует разработать специальные руководящие принципы безопасности (с учетом, например, опасности взрыва).

Промежуточное хранение на заводах по кондиционированию топлив имеет целью проверку качества альтернативных топлив после их подготовки. Для такого хранения обычно используются контейнеры,

Хранение материалов (продуктов): Альтернативные топлива следует защитить от воздействия изменений температуры и влажности, а также от дождей (например, храня их на крытых складах).

Первоначальным хранением и подготовкой различных видов отходов для использования их в качестве топлива обычно занимаются поставщик отходов или специальная организация по их подготовке еще до поступления их на цементный завод. Это значит, что на цементном заводе продукты должны только храниться и смешиваться в надлежащих пропорциях для подачи в цементную печь. Поскольку поставки отходов, пригодных для использования в качестве топлива, обычно непостоянны, так как рынки материалов быстро развиваются, склады и заводы по подготовке отходов желательно с самого начала проектировать как универсальные (Karstensen 2004). Недавно (в 2003 г.) Совет Европы предпринял меры по стандартизации твердых регенерированных топлив на основе неопасных отходов.

Для обеспечения бесперебойной работы и полного сгорания необходимо рассмотреть некоторые важные критерии кондиционирования отходов. Для обеспечения однородности клинкера необходимо устойчивое и полное сгорание топлива. Топливо сгорает тем быстрее, чем лучше оно перемешано и чем больше его удельная поверхность. Жидкое топливо должно впрыскиваться как можно более равномерно, а твердое топливо необходимо тщательно перемешивать с другими топливами, сжигаемыми совместно с ним.

2.4.2. Использование опасных отходов в качестве топлива

В цементных печах отходы сжигаются на коммерческой основе (т. е. принимаются для сжигания со стороны) и используются для замещения других топлив при производстве портланд-клинкера. Жидкие отходы обычно впрыскиваются с горячего конца печи, а твердые отходы на некоторых заводах вводятся в зону кальцинации. В случае длинных печей это значит, что они должны вводиться в средней части печи, а в печи с предварительным подогревателем или прекальцинатором твердые отходы вводятся обычно на полку питателя в горячей зоне печи.

В случае опасных отходов необходимо обеспечить полное разложение токсичных веществ, в частности соединений галогенов. Отходы, подаваемые в главную топку, разлагаются в зоне первичного горения при температурах до 2 000 ºC, а отходы подаваемые во вспомогательную топку, предварительный подогреватель или прекальцинатор, горят при более низких температурах, хотя ожидается, что в зоне горения прекальцинатора температуры лежат в пределах 1 000…1 200 ºC.

Летучие компоненты кусковых материалов, вводимых через верхний конец печи, могут испаряться и выделяться через дымовую трубу несгоревшими, поскольку печь работает в режиме противотока. Порционные отходы, вводимые в средней части печи или в том конце, куда подается сырье, не подвергаются воздействию таких высоких температур, как жидкие отходы, подаваемые с горячего конца печи. В худшем случае летучие органические вещества могут выделяться из порции отходов так быстро, что они будут охлаждаться до температур ниже точки воспламенения раньше, чем успеют смешаться с кислородом и воспламениться. При этом будут образовываться продукты неполного сгорания. Поэтому использование отходов, содержащих летучие компоненты, может привести к увеличению выброса этих компонентов в атмосферу, если такие отходы сжигаются неправильно.

Опасные отходы, используемые в цементной промышленности в качестве топлива, состоят в основном из органических материалов, но могут содержать и следовые примеси металлов. Чтобы выяснить, способна ли цементная печь эффективно сжигать опасные отходы, необходимо определить судьбу органических соединений в ней.

Проверки содержания органических веществ в выбросах цементных печей при сжигании в них опасных материалов проводятся с 1970-х годов, когда впервые была рассмотрена возможность сжигания опасных отходов в этих печах. Установлено, что эффективность разрушения и удаления таких соединений, как хлористый метилен, четыреххлористый углерод, трихлорбензол, трихлорэтан и полихлорбифенилы (ПХБ) достигает 99,995% и больше (Karstensen 2004).

Возможность использования цементных печей для сжигания ПХБ исследовалась во многих странах. Ряд испытаний показал, что они эффективно разрушают и удаляют эти соединения. Закон о контроле токсичных веществ США требует, чтобы эффективность разрушения ПХБ составляла не менее 99,999%.

3. Продукты технологического процесса

3.1. Исходные материалы и продукты

Основными экологическими проблемами, связанными с производством цемента, являются выбросы в воздух, потребление энергии и загрязнение грунтовых вод из-за хранения пылевидных отходов цементных печей. Сточные воды обычно состоят только из поверхностного стока и охлаждающей воды, так что они не дают существенного вклада в загрязнение грунтовых вод.

Продуктами основного процесса производства цемента являются:

- Основной продукт: Клинкер, который размалывается для получения цемента.
- Дымовые газы печи: Объем дымовых газов от всех типов цементных печей составляет от 1 700 до 2 500 н.м^3 на тонну клинкера (здесь н.м^3 есть кубический метр сухого газа при стандартных условиях: 101,3 кПа и 273 К). Для систем с подогревателями пульпы и прекальцинаторами объем дымовых газов составляет около 2 000 н.м^3 на тонну клинкера.
- Пыль цементных печей (собираемая пылеулавливающим оборудованием): В США около 64% цементной пыли возвращается в цементные печи, а остальная часть, составляющая примерно 40 кг на тонну клинкера, отправляется на захоронение (WISE 2002; EPA 2000). Компания Holcim, один из крупнейших в мире производителей цемента, в 2001 г. продала или захоронила 29 кг цементной пыли на тонну произведенного клинкера (Web-сайт компании Holcim). Непосредственный возврат пыли цементной печи обратно в печь обычно приводит к постепенному увеличению содержания щелочей в получаемой пыли, что может вызвать повреждение футеровки печи, снижение сортности цемента и увеличение выброса пыли в атмосферу (EPA 1998). В Европе цементная пыль обычно добавляется к товарному цементу (Lohse and Wulf-Schnabel 1996).
- Газ из щелочного байпаса: В некоторых установках, оборудованных щелочным байпасом, газы из него выпускаются в отдельную дымовую трубу, а в некоторых в общую. По данным Агентства охраны окружающей среды США, загрязнители в газах из щелочного байпаса подобны тем, которые выпускаются в основную дымовую трубу цементной печи, так что для тех и других требуется одно и то же оборудование очистки газов и мониторинга (EPA 1999). Для удаления щелочей обычно требуется направлять в байпас больше 10% потока газов (Sutou, Harada and Ueno 2001). Однако сообщалось и о случаях, когда в байпас направлялось 30% потока (Holsiepe, Shenk and Keefe 2001).
- Пыль в дымовых газах щелочного байпаса: В зависимости от рода средств контроля загрязнений воздуха в тракте дымовых газов щелочного байпаса собранная из них пыль может иметь состав, близкий к составу пыли цементных печей.

3.2. Потребление энергии

Новые цементные заводы, на которых установлены системы печей с пятиступенчатыми циклонными предварительными подогревателями и прекальцинаторами, требуют в среднем 2 900-3 200 МДж на тонну клинкера. Для оптимизации потребления энергии на существующих заводах можно перейти на сухой процесс с короткими печами и многоступенчатым предварительным подогревом и прекальцинацией. Как правило, сделать это можно только в рамках крупной реконструкции с целью увеличения производственной мощности.

Потребление электроэнергии можно минимизировать путем установки систем управления мощностью и применения энергоэкономного оборудования, например валков высокого давления для измельчения клинкера и приводов изменяемой скорости для вентиляторов.

Экономии энергии можно достичь также с помощью большинства типов выходных очистных устройств. Положительно сказываются на расходе энергии и некоторые рассмотренные ниже способы уменьшения выбросов, в частности оптимизация управления процессом.

3.3. Выбросы ПХДД и ПХДФ

3.3.1. Потенциал выбросов ПХДД и ПХДФ

Поступление хлора в любом виде в присутствии органических веществ может вызвать образование полихлордибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ) в ходе высокотемпературных процессов (горения). ПХДД и ПХДФ могут образовываться в предварительном подогревателе или после него, в устройствах контроля загрязнения воздуха, если там присутствуют в достаточных количествах хлор и углеводороды – предшественники ПХДД и ПХДФ из сырья.

При правильной эксплуатации производство цемента редко становится существенным источником выбросов ПХДД и ПХДФ. Тем не менее, в отношении выбросов ПХДД, похоже, остаются большие сомнения (см. данные, приведенные в публикации Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 1997).

3.3.2. Исследования выбросов ПХДД и ПХДФ

Данные проверки нескольких печей в США показали, что выбросы ПХДД и ПХДФ при работе их устройств контроля загрязнения воздуха в диапазоне температур 200…230 ºС достигают 1,76 (нг TEQ)/(н.м^3).[4] Другие исследования в США также показали, что некоторые печи дают большие выбросы при сжигании опасных отходов.

Исследования и в США, и в Германии выявили несомненную корреляцию между концентрацией выбросов ПХДД и температурой в системе электростатический осадитель – дымовая труба. В ходе испытаний на одном заводе в США температура в электростатическом осадителе менялась в пределах от 255 до 400 ºС. Выход ПХДД был наибольшим при 400 ºС и уменьшался в 50 раз при 255 ºС. Подобная же корреляция наблюдалась и на всех других обследованных заводах. При температурах ниже 250 ºС на входе в электростатический осадитель корреляции между температурой и выходом ПХДД не наблюдалось. Эти данные согласуются с известными механизмами образования ПХДД в системах сжигания муниципальных отходов (Karstensen 2004).

Более подробные исследования показали, что основным регулирующим фактором (при условии хорошего сгорания) является температура пылеулавливающих устройств в системе очистки воздуха. Заводы с низкотемпературными электростатическими осадителями дают, похоже, хорошо контролируемые выбросы как при использовании отходов в качестве топлива, так и без него (UNEP 2003).

---

[4] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); н.м^3 = кубический метр сухого газа при нормальных условиях (0 °С и 101,3 кПа). TEQ = токсический эквивалент. Сведения об измерении токсичности см. в подразделе 3 раздела I.C настоящего документа.

Опубликованные данные показывают, что цементные заводы могут соответствовать установленному законодательством нескольких западноевропейских стран предельному уровню загрязнений для установок сжигания опасных отходов, который равен 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3).

В отчете о недавнем обследовании, проведенном Cembureau, представлены результаты измерений ПХДД и ПХДФ в газах 110 цементных печей в 10 странах (Чехии, Дании, Франции, Германии, Венгрии, Италии, Нидерландах, Норвегии, Испании и Великобритании). Измерения проводились при стандартных условиях (сухой газ, 273 К, 101,3 кПа и 10% O_2), и средняя по всем измерениям концентрация составила 0,016 (нг I-TEQ)/(н.м^3), а наинизшая и наивысшая – соответственно <0,001 и 0,163 (нг I-TEQ)/(н.м^3) (Karstensen 2004).

Компания Holcim Cement имеет цементные печи в разных частях мира. Ее недавний отчет дает для концентраций ПХДД и ПХДФ в 2001 и 2002 гг. средние значения 0,041 (71 печь) и 0,030 (82 печи) (нг TEQ)/(н.м^3) соответственно. Из названных печей 120 находятся в странах Организации экономического сотрудничества и развития (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD). Для них среднее, наинизшее и наивысшее значения составили соответственно 0,0307; 0,0001 и 0,292 (нг TEQ)/(н.м^3), причем значения больше 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3) дали 9 длинных мокрых печей. 29 измерений в странах, не входящих в OECD, дали среднее значение 0,0146 (нг TEQ)/(н.м^3) и наинизшее и наивысшее значения 0,002 и 0,074 (нг TEQ)/(н.м^3), причем значений выше 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3) не дала ни одна печь (Karstensen 2004).

Сводка результатов измерений ПХДД и ПХДФ, представленных в работе Karstensen 2004, приведена в табл. 1.

Таблица 1. Сводка результатов измерений ПХДД и ПХДФ

Страна или компания	Используются ли альтер-нативные сырье и топлива?	Концентрации ПХДД и ПХДФ, (нг I-TEQ)/(н.м^3)[a]	Число измерений	Коэффициент выброса, мкг I-TEQ на тонну цемента[a]
Австралия	Да	0,001-0,07	55	0,0032-0,216
Бельгия	Да	< 0,1	23	
Канада	Да	0,0054-0,057	30	
Чили	Да	0,0030-0,0194	5	
Колумбия	Да	0,00023-0,0031	3	
Дания	Да	< 0,0006-0,0027	?	
Египет	Да	< 0,001	3	
Европа	Да	< 0,001-0,163	230	< 0,001-5
Германия 1989–1996	Да	0,02	> 150	
Германия 2001	Да	< 0,065	106	
Holcim 2001	Да	0,0001-0,2395	71	0,104 (клинкер)
Holcim 2002	Да	0,0001-0,292	82	0,073 (клинкер)
Holcim 2003	Да	0,0003-0,169	91	0,058 (клинкер)
Heidelberg	Да	0,0003-0,44	> 170	

Страна или компания	Используются ли альтер-нативные сырье и топлива?	Концентрации ПХДД и ПХДФ, (нг I-TEQ)/(н.м^3)[a]	Число измерений	Коэффициент выброса, мкг I-TEQ на тонну цемента[a]
Япония	Да	0-0,126	164	
Lafarge	Да	0,003-0,231	64	
Мексика	Да	0,0005-0,024	3	
Норвегия	Да	0,02-0,13	> 20	0,04…0,40
Филиппины	Да	0,0059-0,013	5	
Польша	Да	0,009-0,0819	7	
Португалия		0,0006-0,0009	4	
RMC	Да	0,0014-0,0688	13	
Siam Cement Co,	Да	0,0006-0,022	4	
ЮАР	(Да)	0,00053-0,001	2	
Испания	Да	0,00695	20	0,014464
Spain Cemex	Да	0,0013-0,016	5	
Spain Cimpor	Да	0,00039-0,039	8	
Taiheiyo	Да	0,011	67	
Таиланд	Да	0,0001-0,018	12	0,00024-0,0045
Великобритания	Да	0,012-0,423	14	< 0,025-1,2
Uniland		0,002-0,006	2	0,005-0,011
США[b]	Да	0,004-25,8	~265	< 0,216-16,7
Венесуэла	Да	0,0001-0,007	5	
Вьетнам		0,0095-0,014	3	

[a] Представлены либо диапазон значений, либо среднее значение для 10 или 11% O_2 в зависимости от национальных законодательных норм.

[b] Большие значения из США относятся к измерениям 1990-х годов; число измерений указано приблизительно.

Источник: Karstensen 2004.

3.3.3. Отбор и анализ проб выбросов ПХДД и ПХДФ

Для отбора проб с целью анализа на выбросы ПХДД и ПХДФ в большинстве случаев применяется один из трех следующих методов:

- метод 23 Агентства по охране окружающей среды (EPA) США;
- метод EN 1948-1;
- метод разбавления VDI 3499 (вариант метода EN 1948-1).

Анализ на ПХДД и ПХДФ проводится методом масс-спектрометрии высокого разрешения. На каждом этапе анализа требуется контролировать его качество и связанные с отбором проб и с экстрагированием концентрации в пиках извлечения суррогатных эталонов. В соответствии с требованиями метода 23 EPA, для суррогатных эталонов эти концентрации должны лежать в диапазоне 70…130%.

Пороги обнаружения, измеренные для 17 отдельных токсичных видов ПХДД и ПХДФ в ходе аттестационных испытаний метода EN 1948-1 на установке для сжигания муниципальных отходов, лежали в пределах от 0,0001 до 0,0088 (нг TEQ)/(н.м^3) (см. параграф 3 раздела I.C настоящих Указаний. В Приложении B к новому проекту (1948-3) метода EN 1948 от февраля 2004 г. для погрешности всей процедуры установлены пределы 30…35%, а внешняя изменчивость оценена в 0,05 (нг TEQ)/(н.м^3) для средней концентрации 0,035 (нг TEQ)/(н.м^3).

Исследования, проведенные организацией Environment Canada, дали для 53 наборов данных о внешней изменчивости отбора и анализа проб выбросов ПХДД и ПХДФ от 36 установок для сжигания оценку в 0,032 (нг TEQ)/(н.м^3), хотя это значение может меняться в зависимости от объема пробы, присутствия мешающих веществ и других факторов.

3.4. Выбросы ГХБ и ПХБ

Законодательство не требует мониторинга гексахлорбензола (ГХБ) и ПХБ на цементных заводах. Проводившиеся измерения не выявили выбросов ГХБ. Что же касается выбросов ПХБ, то в 40 измерениях, проведенных на 13 печах в Германии в 2001 г., максимальное значение концентрации составило 0,4 мкг/(н.м^3), а в 9 измерениях ПХБ вообще не были обнаружены (Karstensen 2004).

3.5. Другие выбросы ПХДД и ПХДФ

Благодаря высоким температурам, используемым в процессе производства цемента, концентрации ПХДД и ПХДФ в твердых остатках низки. В рамках Европейского исследовательского проекта были проанализированы пробы из осадительной камеры и электростатического осадителя цементной печи (Stieglitz et al. 2003). Концентрации ПХДД и ПХДФ в пробах пыли из осадительной камеры составили соответственно 0,4 и 0,98 (нг TEQ)/(н.м^3). Материалы из электростатического осадителя содержали соответственно 2,6 (нг TEQ)/(н.м^3) ПХДД. и 0,4 (нг TEQ)/(н.м^3) ПХДФ. Сегодня в цементной промышленности ведутся дальнейшие исследования в этой области.

4. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

В последующих параграфах приводится сводка наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности для цементных печей, в которых сжигаются опасные отходы.

4.1. Общие меры регулирования отходов

- Общая инфраструктура, мощение, вентиляция.
- Общий мониторинг основных параметров производственного процесса и управление ими.
- Контроль и уменьшение основных выбросов в атмосферу (NO_x, SO_2, частиц, металлов).
- Развитие концепции экологического мониторинга (разработка стандарта на протокол мониторинга).
- Разработка систем проверки и отчетности.

- Внедрение конкретных систем выдачи разрешений и проверки для сжигания отходов.
- Проведение измерений, демонстрирующих способность существующих установок уложиться в установленные предельные нормы выбросов.
- Меры по обеспечению охраны труда и техники безопасности: должны быть предусмотрены меры, обеспечивающие защиту персонала, работающего с опасными отходами, которые подаются для сжигания в цементные печи.
- Надлежащее обучение персонала и обеспечение его требуемой квалификации.

4.2. Конкретные меры

Для новых заводов и заводов, подвергаемых коренной реконструкции, наилучшими имеющимися методами производства цементного клинкера считаются применение сухого процесса в печах с многоступенчатым предварительным подогревом и прекальцинацией. Существующие заводы требуют частичной (и, возможно, существенной) реконструкции.[5]

Косвенные меры контроля веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской конвенции, мало влияют в конкретных ситуациях, но являются важной составной частью общего контроля выбросов.

4.2.1. Основные меры и оптимизация технологического процесса для уменьшения выбросов ПХДД и ПХДФ

(Marlowe and Mansfield 2002)

4.2.1.1. Оптимизация технологического процесса

- Быстрое охлаждение дымовых газов печи до температур ниже 200 ºC. В процессе производства клинкера критический диапазон температур обычно проходится быстро.
- Определение условий хорошей эксплуатации и использование его в качестве основы для улучшения других эксплуатационных характеристик. Определив характеристики хорошей печи, следует задать опорные данные путем добавления контролируемых порций отходов, наблюдения вызываемых этим изменений и определения требуемых мер и практики для уменьшения выбросов.
- Управление технологическим процессом работы печи для обеспечения стабильности рабочих условий, которая может быть достигнута путем оптимизации управления процессом (включая применение компьютерных систем управления) и применение современных гравитационных систем подачи твердого топлива.
- Минимизация потребления энергии топлива путем возможно более полного применения предварительного подогрева и прекальцинации, рассмотрения существующих конфигураций систем печей, использования современных охладителей клинкера, обеспечение максимальной рекуперации тепла, в том числе тепла дымовых газов.
- Минимизация потребления электроэнергии путем применения систем управления мощностью и энергоэкономичного оборудования (измельчительного и другого).
- Контроль веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ не оказывают большого влияния в конкретных случаях, но являются важной составной частью общей концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений.

5 При использовании известняка в качестве сырья применим только сухой процесс. В случае переработки мела можно использовать предварительный подогрев и прекальцинацию с высушиванием меловой пульпы в распылительной сушилке перед подачей в процесс.

4.2.1.2. Подготовка загружаемого материала

- Предварительная подготовка отходов с целью улучшения их однородности и повышения стабильности условий горения может включать в себя сушку, измельчение, смешивание и размол.
- Хорошо обслуживаемое хранение топлива в надлежащих условиях.
- Хорошо обслуживаемое хранение отходов в надлежащих условиях.
- Контроль веществ, перечисленных в Приложении С: не специфичен для этих веществ, но входит важной составной частью в общую концепцию ограничения выбросов.

4.2.1.3. Управление загружаемыми материалами

- Для поддержания стабильности условий технологического процесса необходимы достаточные (не меньше месячного) запасы вторичных материалов и отходов.
- Тщательный отбор и контроль загружаемых в печь материалов с целью минимизации попадания в нее серы, азота, хлора, металлов и летучих органических соединений.
- Непрерывная поставка топлива и сырья с указанием содержания тяжелых металлов, хлора (ограничения на который зависят от процесса и вырабатываемого продукта) и серы.
- Загрузка отходов через главную топку или вспомогательную топку в печах с предварительным подогревом и прекальцинацией (с гарантируемой температурой >900 ºC).
- Недопущение загрузки отходов в смеси с сырьем, если они содержат органические соединения.
- Недопущение загрузки отходов на этапах пуска и остановки процесса.
- Контроль веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ не оказывают большого влияния в конкретных случаях, но являются важной составной частью общей концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений. Образование этих веществ возможно в определенном температурном диапазоне.

4.2.1.4. Стабилизация параметров технологического процесса

- Поддержание постоянства характеристик топлив (как ископаемых, так и альтернативных).
- Поддержание постоянства интенсивности загрузки.
- Поддержание избытка кислорода.
- Мониторинг CO.
- Контроль веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ не оказывают большого влияния в конкретных случаях, но являются важной составной частью общей концепции ограничения выбросов. Такие меры имеют общую применимость и не требуют сложных технических решений.

4.2.1.5. Модификация технологического процесса

- Для уменьшения выбросов пыли в атмосферу и объемов пыли, требующих удаления, следует возвращать в печь возможно большую долю пыли, отделенной от газов. Пыль, которую нельзя вернуть в процесс, необходимо удалять способом, безопасность которого проверена.

Контроль веществ, перечисленных в Приложении С: Косвенные меры контроля этих веществ не оказывают большого влияния в конкретных случаях, но являются важной составной частью общей концепции ограничения выбросов.

Как правило, рассмотренные выше основные меры достаточны для обеспечения уровня выбросов с дымовыми газами ниже 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3) как на новых, так и на действующих установках. Если же все эти меры не позволяют достичь уменьшения выбросов до указанного уровня, можно рассмотреть применение описанных ниже дополнительных мер.

4.2.2. Дополнительные меры

Рассматриваемые ниже дополнительные меры применяются на цементных печах для ограничения выбросов других загрязнений, но оказалось, что они при этом способствуют и уменьшению выбросов веществ, перечисленных в Приложении С.

4.2.2.1. Дальнейшее сокращение выбросов пыли и ее рециркуляция

Ограничение выброса веществ, перечисленных в Приложении С: Эффективность осаждения пыли может падать с понижением температуры. Осаждение пыли имеет общую применимость; техническая сложность его внедрения умеренна; возможность улавливания веществ, перечисленных в Приложении С, ограничена частицами

4.2.2.2. Фильтр с активным углем

Фильтрация с использованием активного угля характеризуется высокой эффективностью удаления следовых количеств загрязнителей (> 90%). Адсорбция на активном угле позволяет удалять такие загрязнители, как сернистый газ (SO_2), органические соединения, металлы, аммиак (NH_3), соединения аммония (NH_4^+), хлористый водород (HCl), фтористый водород (HF) и остаточную (после электростатического осадителя или тканевого фильтра) пыль. На цементных заводах Европы фильтр с активным углем установлен только в Зиггентале (Швейцария), на печи производительностью 2 000 т клинкера в сутки с 4-ступенчатым циклонным предварительным подогревателем. Измерения показали его высокую эффективность в отношении SO_2, металлов, ПХДД и ПХДФ (European Commission 2001).

Ограничение выбросов, перечисленных в приложении С: Общая применимость, техническая сложность реализации.

4.2.2.3. Избирательное каталитическое восстановление

Системы каталитического восстановления применяются в основном для ограничения выбросов NO_x. В этом процессе NO_2 и NO восстанавливаются до N_2 с использованием NH_3 и катализатора при температуре около 300…400 ºС, что требует подогрева дымовых газов. Пока этот метод опробован только на системах с предварительным подогревателем и системах с полусухими печами (Lepol), но может оказаться применимым и на других печах (European Commission 2001). Высокая стоимость его реализации может сделать его экономически неоправданным. Первый полномасштабный завод, на котором применен этот метод (Solnhofer Zementwerke), работает с конца 1999 г. (IPTS 2004).

Ограничение выбросов, перечисленных в приложении С: Общая применимость, техническая, сложность реализации, возможность существенного улучшения удаления указанных веществ при использовании эффективного катализатора.

5. Требования к эксплуатационным характеристикам, основанные на наилучших имеющихся методах

Основанные на наилучших имеющихся методах эксплуатационные требования по содержанию ПХДД и ПХДФ составляют менее 0,1 (нг TEQ)/(н.м^3). Уровни выбросов должны измеряться в приведении по сухому газу при 273 К, 101,3 кПа и 10% O_2.

6. Мониторинг

Для управления технологическим процессом в цементной печи рекомендуется непрерывное измерение следующих параметров (European Commission 2001):

- давления,
- температуры,
- содержания O_2,
- содержания NO_x,
- содержания CO и, возможно, SO_x, если содержание окислов серы велико
- SO_2, (разрабатывается метод оптимизации CO с помощью NO_x и SO_2).

Для получения точных количественных оценок выбросов рекомендуются непрерывные измерения следующих параметров (если за точкой измерений, используемых для управления технологическим процессом, значения этих параметров могут изменяться, может потребоваться повторное измерение):

- объема выбрасываемых газов (он может быть рассчитан, но некоторые считают этот расчет слишком сложным),
- влажности,
- температуры на входе устройства для улавливания частиц,
- частиц,
- O_2,
- NO_x,
- SO_2,
- CO.

Желателен регулярный периодический контроль следующих веществ:

- металлов и их соединений,
- общего органического углерода,
- HCl,
- HF,
- NH_3,
- ПХДД и ПХДФ

Время от времени, при особых условиях работы, могут понадобиться следующие измерения:

- эффективности разрушения и удаления стойких органических загрязнителей в цементных печах,
- содержания бензола, толуола и ксилола,
- содержания полициклических ароматических углеводородов,
- содержания других органических загрязнителей (например, хлорбензолов, ПХБ и родственных им соединений, а также хлорнафталинов).
- При использовании в качестве сырья или топлива отходов с высоким содержанием металлов особенно важно измерять содержания металлов.

Ссылки на литературу

De Bas P. 2002. *The Economics of Measurement of Emissions into the Air*. European Measurement Project. Pembroke College, Oxford, UK.

DFIU/IFARE (French-German Institute for Environmental Research). 2002. *Cement/Lime Industry*. Draft Background Document in preparation for 5th EGTEI Panel Meeting, 29 November 2002. www.citepa.org/forums/egtei/cement_lime_draft.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Technical Background Document on Ground Water Controls at CKD Landfills*. Draft. EPA, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1999. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Portland Cement Manufacturing Industry: Final Rule*. 40 CFR part 63, 14 June 1999. EPA, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. "Combustion Sources of CDD/CDF: Other High Temperature Sources." Chapter 5, *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo*-p-*dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds*. EPA/600/P-00/001Bb. EPA, Washington, D.C., September 2000.

European Commission. 2001. *Reference Document on the Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Holcim. *Sustainable Development: Environmental Performance*. www.holcim.com.

Holsiepe D., Shenk R. and Keefe B. 2001. *Partners in Progress: A Case Study on Upgrading for the New Millennium, Part 1*. Cement Americas. cementtour.cementamericas.com/ar/cement_partners_progress_case_2/.

IPTS (Institute for Prospective Technological Studies). 2004. *Promoting Environmental Technologies: Sectoral Analyses, Barriers and Measures*. Draft Report EUR 21002 EN, European Communities.

Karstensen K. H. 2004. *Formation and Release of POPs in the Cement Industry*. Draft Report, 31 March 2004. World Business Council for Sustainable Development/SINTEF.

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. 1997. *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe*. Commissioned by EC DG XI, LUA-Materialien No. 43. The European Dioxin Inventory.

Lohse J. and Wulf-Schnabel J. 1996. *Expertise on the Environmental Risks Associated with the Co-Incineration of Wastes in the Cement Kiln "Four E" of CBR Usine de Lixhe, Belgium*. Okopol, Hamburg, Germany. www.oekopol.de/Archiv/Anlagen/CBRBelgien.htm.

Marlowe I. and Mansfield D. 2002. *Toward a Sustainable Cement Industry*. Substudy 10: Environment, Health and Safety Performance Improvement. AEA Technology. www.wbcsdcement.org/.

Portland Cement Association. *Industry Overview*. www.cement.org/basics/cementindustry.asp.

Stieglitz L., Jay K., Hell K., Wilhelm J., Polzer J. and Buekens A. 2003. *Investigation of the Formation of Polychlorodibenzodioxins/Furans and of Other Organochlorine Compounds in Thermal Industrial Processes*. Scientific Report FZKA 6867. Forschungszentrum Karlsruhe.

Sutou K., Harada H. and Ueno N. 2001. *Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and Recycling of Waste*. Technical Conference on Cement Process Engineering, 21st Plenary Session of the VDZ Process Engineering Committee, Düsseldorf, Germany, 22 February 2001.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

WISE (Waste Indicator System for the Environment). 2002. *Volume of Cement Kiln Dust Produced and Reused*. Indicators: Environmental Issue 1, Waste Generation. www.pepps.fsu.edu/WISE/.

Wulf-Schnabel J. and Lohse J. 1999. *Economic Evaluation of Dust Abatement in the European Cement Industry*. Report prepared for the European Commission DG XI, Contract No. B4-3040/98/000725/MAR/E1. www.oekopol.de/en/Archiv/archiv.htm.

V.C. Производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ,

Резюме

К главным процессам, связанным с изготовлением целлюлозы и бумажных изделий, относятся погрузочно-разгрузочные работы и подготовка (а также консервация не древесных материалов), обдирка древесной коры, измельчение и очистка сельскохозяйственных остатков, удаление узлов, варка целлюлозы, обработка и отбеливание (при необходимости) целлюлозы и наконец – изготовление бумаги или картона.

Из химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, определены только ПХДД и ПХДФ, как вещества, образующиеся при производстве целлюлозы с использованием элементарного хлора. Из 17 конгенеров ПХДД и ПХДФ с хлором в положениях 2, 3, 7 и 8 только два конгенера, а именно 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ, определены как вещества, образование которых возможно при химическом отбеливании целлюлозы с использованием хлора. Наибольшая часть 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ образуется на ступени С отбеливания в результате реакции хлора с исходными веществами ПХДД и ПХДФ. В процессе отбеливания целлюлозы ГХБ и ПХБ не образуются.

Могут быть приняты следующие основные меры по уменьшению или устранению образования 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в процессах отбеливания древесных и не древесных материалов: замена элементарного хлора диоксидом хлора (отбеливание без элементарного хлора) или в некоторых случаях замена полностью свободными от хлора процессами; снижение применения элементарного хлора путем уменьшения кратности хлора или увеличения замены молекулярного хлора диоксидом хлора; сведение к минимуму таких поступающих на установку отбеливания исходных веществ, как дибензо-п-диоксин и дибензофуран, путем использования не содержащих исходных веществ добавок и путем промывки; максимальное удаление сукрутин; устранение варки композиции, загрязненной полихлорированными фенолами.

Когда уровень замены диоксидом хлора при традиционном отбеливании выше 85% или используется отбеливание без использования элементарного хлора либо полностью свободное от хлора, выбросы 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в воду становятся ниже предельного значения (метод EPA 1613).

1. Введение

1.1. Сырьевые материалы

Целлюлоза и бумага изготавливаются из содержащих древесину материалов и из многих не содержащих древесины материалов, например из соломы, жома сахарного тростника, бамбука, камыша и кенафа. В настоящее время древесная масса обеспечивает более 90% требуемого во всем мире натурального волокна, а оставшуюся часть обеспечивают не содержащие древесины материалы. В 2003 году производство химической целлюлозы на древесной основе составляло около 130 млн тонн, а производство целлюлозы на иной основе – 15-20 млн тонн (статистические данные взяты из *Pulp and Paper International*). Целлюлоза на недревесной основе производится в основном в развивающихся странах, однако по ряду причин к волокнам из такой целлюлозы проявляют все больший интерес страны Восточной и Западной Европы, а также Северная Америка (Paavilainen, 1998).

Древесные и основные не содержащие древесины материалы, используемые при изготовлении бумаги, представляют собой сложную смесь одних тех же веществ –

целлюлозы (40–45%), полуцеллюлозы (25–35%), лигнина (20–30%) и экстрагируемых веществ (2–15%). Большинство лигниноцеллюлозных и целлюлозных материалов волоконной структуры могут быть переработаны в бумагу и картон различного сорта. Однако волокна, полученные из разных сырьевых материалов, отличаются друг от друга. Они значительно отличаются по морфологическим и химическим характеристикам, что делает их пригодными для получения конечной продукции различной сортности (Паавилайнен, 1998).

1.2. Связь технологии и конечной продукции

Технология варки и отбеливания целлюлозы должна согласовываться с качеством и характеристиками производимой целлюлозы и бумаги. Ни один из существующих процессов варки и отбеливания целлюлозы не может обеспечить получение целлюлозы, пригодной для всех целей. Например, газетная бумага представляет собой производимую в больших объемах продукцию умеренной прочности, непрозрачности и пригодности для печати, при этом ее долговечность относительно мала. Поэтому высокую производительность по целлюлозе можно получать из сырьевых материалов за счет снижения максимальной достижимой прочности и белизны, а требования по отбеливанию снижаются благодаря естественной белизне целлюлозы. С другой стороны, чтобы упаковочная бумага была пригодной, она должна быть достаточно прочной – в этом случае для получения высокой прочности приходится снижать производительность установки и использовать другой технологический процесс, но требования по отбеливанию опять-таки могут быть низкими. В случае же писчей и типографской бумаги, а также обложечной бумаги необходимо поддерживать высокий уровень применяемых делигнификации и отбеливания, так как эти виды бумаги должны сохранять степень белизны и прочность долгие годы и не желтеть. Таким образом, объем работ, необходимых при отбеливании, может изменяться в широких пределах.

2. Описание технологического процесса

2.1. Применяемые методы варки целлюлозы

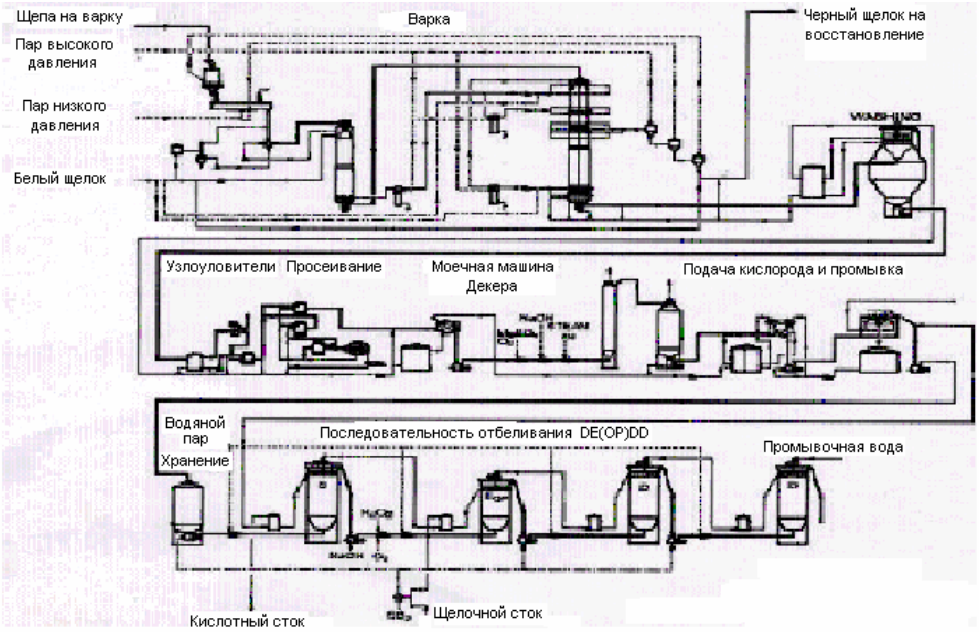
К главным процессам, связанным с изготовлением целлюлозы и бумажных изделий, относятся погрузочно-разгрузочные работы и подготовка (а также консервация недревесных материалов), обдирка древесной коры, измельчение и очистка сельскохозяйственных остатков, удаление узлов, варка целлюлозы, обработка и отбеливание (при необходимости) целлюлозы и наконец – изготовление бумаги или картона.

При изготовлении целлюлозы используют механические, термомеханические, химико-механические и химические методы. В механических процессах приготовления целлюлозы используют дефибрирование в случае бревен и дисковые мельницы в случае щепы. В этих процессах для разделения волокон используются механические сдвигающие усилия, и большая часть лигнина остается вместе с волокнами, хотя все еще имеется и значительное количество растворенных органических веществ. За первой ступенью следует вторая ступень дискового измельчения и прямая подача на бумагоделательную машину. Полученные механическим способом целлюлозы часто могут быть использованы без отбеливания, но в случаях, когда требуется белизна, для ее получения используются такие вещества как дитионит или пероксиды (Gullichsen and Fogelholm, 2000).

В химических процессах приготовления целлюлозы волокна разрывают химическим путем: химические реагенты, используемые в процессе варки, проникают в полость волокна и, растворяя лигнин в клеточных стенках, получают доступ к срединным пластинкам. Чтобы освободить волокна, лигнин необходимо удалить из срединных пластинок. Таким образом лигнин и многие другие органические вещества переходят в раствор. Этот процесс происходит под давлением в сосудах, называемых варочными котлами. Они представляют собой обогреваемые стационарные вертикальные сосуды под давлением, используемые для сырьевых материалов на древесной основе. Для сырьевых материалов на недревесной основе используют сферические ротационные или барабанные цилиндрические варочные

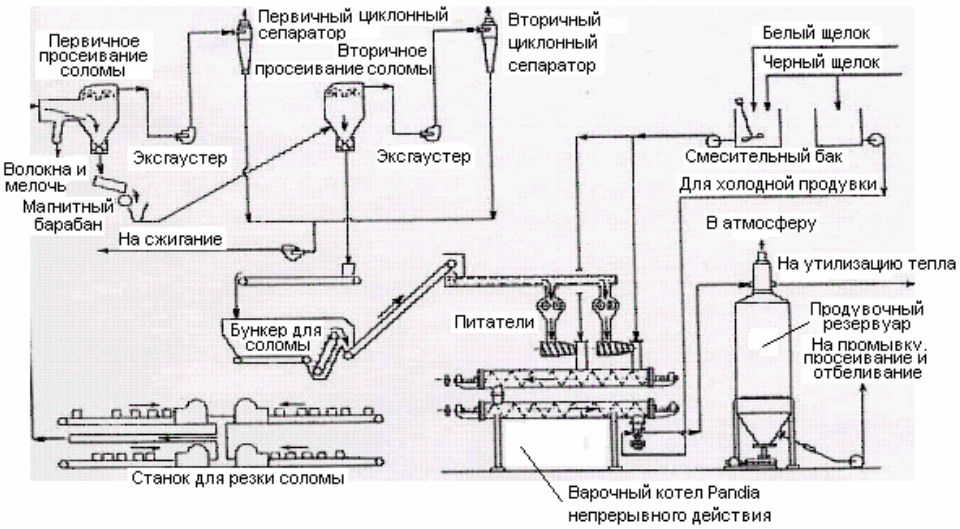
котлы в периодически действующих системах получения целлюлозы при различных химических процессах. На рис. 1 и 2 представлены типичные технологические схемы получения целлюлозы в случаях сырья на древесной и недревесной основе.

Рис. 1. Типичная схема современного процесса Крафта с отбеливанием



Источник: Гулличсен и Фогельхолм, 2000.

Рис. 2. Типичная схема получения целлюлозы из пшеничной соломы с использованием системы Pandia для непрерывной варки



Источник: Кокурек, 1983.

Основные химические, полухимические и химико-механические методы приготовления целлюлозы имеют следующие особенности:

- Сульфатный процесс (метод Крафта) использует смесь гидроокиси натрия и сульфида натрия для растворения лигнина в щелочных условиях и удаления его из древесных волокон и большинства недревесных волокон (химический метод).
- Сульфитный процесс: методы с использованием кислого бисульфита, бисульфита, щелочного и нейтрального сульфита (Ca, Mg, NH_4, Na); для растворения лигнинов применяются различные основания (включая антрахинон) в некотором диапазоне pH; большинство древесных волокон (химические и полухимические методы);
- Известь, известковая сода: используются в частности не содержащие древесины волокна.
- Холодная сода, для которой применяется предварительная обработка гидроокисью натрия при комнатной температуре, при этом сода используется в отдельности либо вместе с карбонатом натрия: в частности используется для обработки волокон лиственных пород и недревесных материалов (полухимические методы).
- Сода AQ: Гидроокись натрия используется в отдельности или совместно с карбонатом натрия и в присутствии каталитического антрахинона; применяется для обработки волокон лиственных пород и не содержащих древесины материалов (химический метод, аналогичный методу Крафта, но без серы); уменьшение запаха.
- Методы с органическими растворителями: применимы для древесных и не древесных сырьевых материалов; некоторые процессы используются в заводских масштабах, но только один процесс освоен в промышленных масштабах.

Во всем мире преобладает процесс Крафта (или сульфатный процесс) получения целлюлозы, на его долю приходится 84% мирового производства целлюлозы химическими методами и 63% суммарного производства целлюлозы химическими и механическими методами.

Все целлюлозы на недревесной основе почти без исключения производятся с использованием химических и полухимических процессов. Среди всех химических процессов, применяемых для таких материалов, наиболее важное место занимает содовый процесс, за ним следуют процесс Крафта и процесс с использованием нейтрального сульфита. В настоящее время все еще работают комбинаты, использующие традиционные известковый и известково-содовый процессы (Edelman с сотр., 2000; *Труды* 1992). Сейчас ведутся исследования многих новых процессов, а некоторые процессы с использованием растворителей (например, процесс Chempolis) представляются весьма перспективными (Rousu и Antila, 2002).

2.1.1. Процесс Крафта (сульфатный) для производства целлюлозы

В процессе Крафта используется щелочной раствор целлюлозы на натриевой основе, состоящий из сульфида натрия (Na_2S) и гидроокиси натрия (NaOH). Отработавший варочный щелок (черный щелок) регенерируется с получением белого щелока, который используется на первой ступени варки целлюлозы. На заводах с химической регенерацией большая часть растворенной древесной массы сжигается, а сточная вода в основном содержит органические вещества в конденсатной форме, а на отбеливающих заводах – вещества, растворенные во время отбеливания, и остатки отбеливающих химических реагентов. На многих небольших заводах регенерация щелока отсутствует.

Регенерация щелоков, используемых для волокон на недревесной основе, проблематична из-за высокого содержания кремния в материале волокон и быстрого увеличения вязкости щелока во время испарения, а также из-за трудностей в достижении высокой концентрации твердой фазы в концентрированном щелоке, подаваемом в систему регенерации. Однако в настоящее время этой области регенерационных технологий уделяется значительное внимание и имеются сообщения о получении практически осуществимых процессов.

2.1.2. Процессы с использованием извести и соды

В этих процессах используются простые щелочные варочные щёлоки, аналогичные применяемым при производстве целлюлозы в процессе Крафта, но без соединений серы. На комбинатах, не имеющих химической регенерации, вся растворенная древесная масса, а также варочные и отбеливающие химические реагенты остаются в сточной воде, а летучие вещества удаляются в атмосферу. Способность процесса к делигнификации недостаточна для производства целлюлозы на древесной основе при низкой производительности и высокой степени белизны. Процесс широко применяется для целлюлозы на недревесной основе , он используется также вместе с кислородом в случае соломенных целлюлоз. Химия содового процесса упрощается, так как в процессе отсутствует сера, которая образует нежелательные побочные продукты, а гидроокись натрия может быть регенерирована путем каустификации известью расплавленного карбоната натрия. После варки целлюлозы, которые не подлежат отбеливанию, с целью отделения волокон измельчают.

2.1.3. Сульфитные процессы производства целлюлозы

Сульфитный процесс производства целлюлозы основан на использовании водного раствора диоксида серы и какого-либо основания – кальция, натрия, магния или аммиака. Этот процесс постепенно теряет свое значение, и с его помощью в мире производится только 10% целлюлозы. Заводы, использующие для волокон на недревесной основе щелочные сульфиты, часто работают в периодическом режиме, и химическая регенерация на них обычно не практикуется, так как такие заводы невелики и для них слишком сложна химическая регенерация, обычная для использующего натрий процесса. В сравнении с целлюлозой Крафта сульфитные целлюлозы белее и, кроме того, они относительно легче поддаются отбеливанию с помощью таких содержащих кислород химических реагентов как пероксиды.

2.2. Отбеливание

Отбеливание после варки целлюлозы - это химический процесс, которому подвергают целлюлозу, чтобы повысить ее степень белизны. Чтобы достичь требуемого уровня белизны, отбеливание следует проводить путем удаления из полученной химическим путем целлюлозы остаточного лигнина (делигнификация, или отбеливание с удалением лигнина). На одной ступени отбеливания невозможно избирательно удалить весь лигнин, поэтому целлюлозу обычно отбеливают на трех-шести ступенях. На первых двух ступенях в основном выделяют и экстрагируют лигнин, а на последующих ступенях удаляют остаточный лигнин и получают конечный продукт. Такое последовательное отбеливание приводит к максимальному отбеливающему эффекту для каждого компонента. Воду используют с целью промежуточного вымывания экстрагированных отходов из целлюлозы (Gullichsen и Fogelholm, 2000; Stenius, 2000).

В Таблице 1 приводятся обычно применяемые при отбеливании способы химической обработки и их обозначения.

Таблица 1. Обычно применяемые при отбеливании способы химической обработки

Обработка	Обозначение	Описание
Хлорирование	C	Реакция с элементарным хлором в кислой среде
Щелочное экстрагирование	E	Растворение продуктов реакции в NaOH
Гипохлорит	H	Реакция с гипохлоритом в щелочной среде
Диоксид хлора	D	Реакция с диоксидом хлора (ClO_2)
Хлор и диоксид хлора	CD	На ступени хлорирования добавляется диоксид хлора

Обработка	Обозначение	Описание
Кислород	O	Реакция с молекулярным кислородом при высоком давлении в щелочной среде
Экстрагирование с кислородом	EO	Щелочное экстрагирование с кислородом

Последовательность отбеливающих операций, в которой используются химические реагенты на основе хлора, называется «хлористым отбеливанием». Если из процесса исключаются молекулярный хлор и гипохлорит, применяются термины «отбеливание диоксидом хлора» или «отбеливание в отсутствии элементарного хлора». Если в указанной последовательности используются только кислородосодержащие химические реагенты такие как кислород, озон, щелочной или кислый пероксид, можно использовать термины «кислородное отбеливание» или «отбеливание при полном отсутствии хлора».

Для целлюлоз, получаемых из хвойной древесины по процессу Крафта, обычно используется последовательность четырех-шести ступеней отбеливания, что позволяет получить полную белизну (степень белизны 89 – 91%). В 60-х и 70-х годах применялись дающие полную белизну последовательности вроде CEHDED и CEDED. Для современных заводов более типичны последовательности (D+C)(E+O)DED; (D+C)(E+O)D; и D(E+O)DD (полная белизна).

В случае использования кислородной делигнификации или ступени усиленного экстрагирования могут применяться такие последовательности отбеливания как O(D+C)(EO)D; O(CD)EDED; и O(D)(EO)DED.

Целлюлозы лиственных древесных пород легче отбеливаются с помощью не содержащих хлора химических реагентов, поскольку эти целлюлозы содержат меньше лигнина. Кроме того, меньше операций отбеливания требуется для сульфитных целлюлоз, поскольку перед операциями отбеливания они имеют более высокую степень белизны .

В случае целлюлозы на недревесной основе все еще очень широко используется одноступенчатое гипохлоритное отбеливание или обычное четырехступенчатое отбеливание (CEHH, CEHD), при этом выбор зависит от требований по конечной полной белизне (Zheng с сотр., 1997). В литературе отсутствует информация об образовании химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции и образуемых в этих процессах производства целлюлоз на недревесной основе.

2.2.1. Отбеливание элементарным хлором и хлорноватистой кислотой

Элементарный хлор и хлорноватистая кислота представляют собой электрофильные отбеливающие химические реагенты, которые реагируют с ненасыщенными структурами, а именно с лигнинными структурами; полисахаридными продуктами распада, такими как гексенюрониковая кислота; и экстрагирующими структурами, содержащими двойные углерод-углеродные связи. Эти электрофильные отбеливающие реагенты способны реагировать с различными незамещенными ароматическими углеродными атомами лигнина и при этом:

(a) хлорируют (когда углерод не связан с атомом кислорода); либо

(b) хлорируют и деполимеризуют (путем вытеснения какой-либо α-гидроксильной группы); либо

(c) просто деполимеризуют без хлорирования (путем гидроксилирования).

Эти реакции хлорирования и деполимеризации делают лигнин растворимым в щелочах, поэтому лигнин может быть удален из целлюлозы на ступенях щелочного отбеливания, входящих в последовательность операций отбеливания.

2.2.2. Образование 2,3,7,8-ТХДД / ТХДФ

Большая часть 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина (2,3,7,8-ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана (2,3,7,8-ТХДФ) образуется на ступени С в результате реакции хлора с исходным веществом ТХДД, а именно с дибензо-п-диоксином (ДБД), и с исходным веществом ТХДФ, которым является нехлорированный дибензофуран (ДБФ). Когда указанные исходные вещества хлорируют, главной реакцией является электрофильное ароматическое замещение. Скорость этой реакции зависит как от концентрации исходного вещества, так и от концентрации хлора. При этом уровни образующихся 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ не зависят от содержания лигнина в целлюлозе (Berry с сотр., 1989).

Рис. 3. Образование 2,3,7,8-ТХДФ при различных уровнях замещения диоксидом хлора

Хлорирование неароматических структур, таких как гексенюрониковая кислота, не приводит к образованию полихлорированных ароматических продуктов разложения.

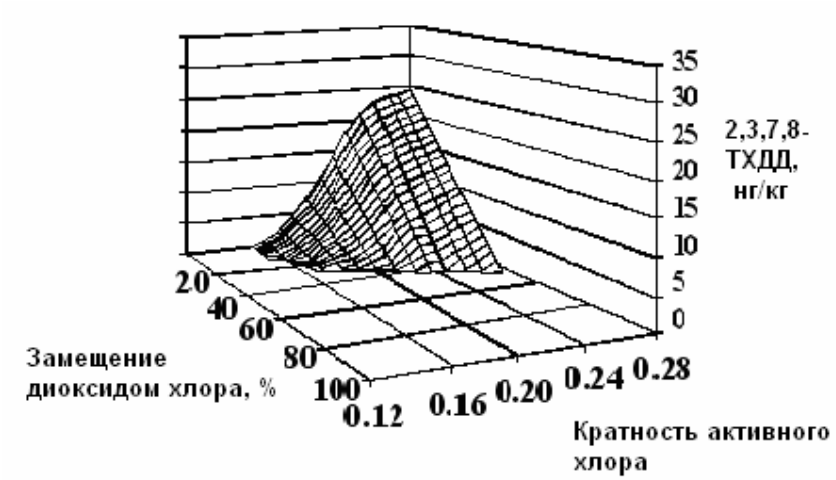
Нехлорированные исходные вещества диоксина превалируют в отдельных минеральных маслах, которые являются частью некоторых противовспенивающих добавок, используемых в целлюлозно-бумажной промышленности, и основным источником образования исходных веществ. Само древесное сырье может служить источником исходного вещества для диоксина. В частности, сжатая древесная масса содержит более высокие концентрации таких исходных веществ, чем нормальная древесина. Коме того, сжатие древесной массы влечет за собой более высокие уровни содержания лигнина каумарильного типа, который может быть источником исходных веществ ДБД и ДБФ типа.

2.2.3. Механизмы удаления 2,3,7,8- ТХДД / ТХДФ

Предотвращение образования 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в процессе отбеливания достигается в основном уменьшением количества хлора, используемого на первой ступени отбеливания. Этого можно добиться путем уменьшения кратности атомарного хлора в результате улучшения промывки перед хлорированием, использования ступени экстрагирования кислородом или усиливающей экстрагирование перекиси и увеличения степени замещения диоксидом хлора ClO_2 (Rappe с сотр., 1989; Tana и Lehtinen, 1996). Рис. 3 показывает, как уменьшается образование 2,3,7,8-ТХДФ в результате увеличения степени замещения ClO_2: когда уровень замещения диоксидом хлора выше 85%, образование 2,3,7,8-ТХДФ не обнаруживается.

Суммарное влияние кратности активного хлора и степени замещения диоксидом хлора можно увидеть на Рис. 4. Уровень образования диоксина в этих условиях (т.е. высокая кратность активного хлора и низкая степень замещения ClO_2), по-видимому, меняется в зависимости от содержания ДБД в небеленой массе.

Рис. 4. Влияние кратности активного хлора и степени замещения диоксидом хлора на образование 2,3,7,8-ТХДД



Элементарный хлор можно полностью заменить диоксидом хлора ClO_2 (отбеливание в отсутствии элементарного хлора). В этом процессе ClO_2 является обычно главным отбеливающим агентом. Элементарный хлор может быть заменен ClO_2 на первой ступени отбеливания, потому что ClO_2 , заменивший атом хлора, имеет пятикратную окислительную способность по сравнению с хлором и имеет практически такие же свойства по избирательному удалению лигнина. Усиление щелочного экстрагирования при отбеливании с помощью кислорода и (или) перекиси водорода приводит к повышенному окислительному отбеливающему эффекту, что снижает содержание остаточного лигнина в целлюлозе перед заключительными ступенями отбеливания диоксидом хлора. Увеличение степени замещения диоксидом хлора ClO_2 уменьшает образование хлорированных органических веществ и исключает образование диоксинов и фуранов. Увеличенная замена хлора диоксидом хлора требует обычно внесения изменений в процесс отбеливания и, кроме того, расширения местной установки по производству диоксида хлора.

Процесс отбеливания в отсутствие элементарного хлора различен для хвойной и лиственной древесины, поэтому на существующих целлюлозных комбинатах возможности реализации такого процесса связаны с имеющимся процессом отбеливания. В общем случае для достижения заданной степени белизны лиственная древесина требует меньше химических реагентов, чем хвойная, а это обычно означает, что количество ступеней отбеливания может быть сокращено. К примерам облегченной последовательности отбеливания в отсутствии элементарного хлора относятся (DZ)(EOP)D, (DQ)(PO), D(EOP)D(PO). Эти последовательности в зависимости от заданной степени белизны можно применить как для лиственной, так и для хвойной древесины (European Commission, 2000).[6]

Целлюлоза, полученная при отбеливании в отсутствии элементарного хлора с помощью диоксида хлора (целлюлоза Крафта), удерживает ведущее положение в промышленности, при этом на ее долю приходится приблизительно три четверти производимой в мире отбеленной целлюлозы.

3. Наилучшие имеющиеся методы производства целлюлозы с использованием элементарного хлора

3.1. Основные меры

В настоящее время к основными наилучшими имеющимися методами сведения к минимуму или устранения возможности образования 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ в процессах отбеливания целлюлозы на древесной и недревесной основе являются следующие:

[6] Z = озон; P = перекись водорода; Q = ступень хелатообразования. Другие обозначения приведены в Табл. 1..

- Уменьшенное применение элементарного хлора путем снижения его кратности или увеличения степени замены молекулярного хлора диоксидом хлора (ClO_2);
- Устранение элементарного хлора путем замены его диоксидом хлора ClO_2 (отбеливание в отсутствии элементарного хлора) либо не содержащими хлора химическими реагентами;
- Применение противовспенивающих добавок, не содержащих ДБД и ДБФ;
- Эффективная промывка небеленой массы , что позволяет уменьшить кратность хлора;
- Максимальное удаление узлов и грязи, что позволяет уменьшить кратность хлора;
- Устранение варки композиции, загрязненной полихлорированными фенолами.

3.2. Дополнительные меры

Предлагаются следующие общие меры:

- Замена: Выявление и замена потенциально вредных веществ менее вредными. Использование подробного списка применяемых сырьевых материалов, химических составов, количеств, судьбы и воздействия на окружающую среду;
- Планирование и циклы капитальных вложений: Координация работ по усовершенствованию процесса с целью уменьшения количества «узких мест» и задержек при внедрении более передовых методов;
- Обучение, образование и мотивация персонала: Обучение персонала может оказаться очень рентабельным способом снижения выбросов вредных веществ;
- Оптимизация и мониторинг управления процессом: Чтобы быть в состоянии одновременно снижать выброс различных загрязняющих веществ и поддерживать низкие уровни выбросов, требуется улучшенное управление процессом, в том числе выполнение технических условий на сырьевые материалы и контроль над составом сырьевых материалов, используемых в качестве исходных материалов;
- Надлежащее техническое обслуживание: Чтобы поддерживать на высоком уровне эффективность процесса и связанных с ним методов борьбы с выбросами, необходимо обеспечивать достаточный уровень технического обслуживания;
- Система управления окружающей средой: На заводе должна существовать система четкого определения ответственности по вопросам, относящимся к охране окружающей среды. Она повышает информированность и включает в себя цели и мероприятия, инструкции по процессу и работам, перечни необходимых проверок и другую относящуюся к делу информацию, а также включает экологические вопросы в контроль за изменениями в технологическом процессе;
- Разработка мониторинга окружающей среды и протоколов контроля за выполнением норм, включая мониторинг выбросов из новых установок.

4. Альтернативные процессы

4.1. Отбеливание целлюлозы Крафта при полном отсутствии хлора

Отбеливание при полном отсутствии хлора – это процесс, осуществляемый без каких-либо химических реагентов, содержащих хлор. Этот процесс быстро развивается, хотя его применение требует обычно нескольких модификаций процесса варки целлюлозы.

В этом процессе наиболее часто применяемыми химическими реагентами являются перекись водорода вместе с озоном или надуксусной кислотой. В последовательности операций отбеливания при полном отсутствии хлора озон стал наиболее обычным дополнением перекиси. Главная цель использования озона – обеспечить более мощную

делигнификацию. При условии, что целлюлоза имеет достаточно низкое число kappa[7] после продолжительной варки и кислородной делигнификации и что переходные металлы (например, Mn_2^+) уже удалены на необходимых ступенях хелатообразования (ступени Q), становится возможным достичь полной рыночной белизны с помощью одного только отбеливающего химического реагента – перекиси.

Ниже приведены примеры различных последовательностей операций отбеливания при полном отсутствии хлора:

Хвойная древесина	**Лиственная древесина**
Q(EP)(EP)(EP)	QPZP
Q(OP)(ZQ)(PO)	Q(OP)(ZQ)(PO)
Q(EOP)Q(PO)	Q(EOP)Q(PO)
Q(OP)ZQ(PO)	Q(OP)ZQ(PO)

Примечания:
Q = кислотная ступень, на которой для удаления металлов использован хелатообразующий агент EDTA или DTPA.
EP = ступень экстрагирования, использующая NaOH с последующей добавкой раствора H_2O_2 в качестве усиливающего реакцию агента.
EOP = ступень отбеливания с щелочным экстрагированием, использующая гидроокись натрия с последующей добавкой кислорода и раствора перекиси водорода в качестве усиливающего реакцию агента.
EO = ступень экстрагирования, использующая NaOH с последующей добавкой газообразного кислорода в качестве усиливающего реакцию агента.
P = щелочная ступень с жидким H_2O_2.
Z = озоновое отбеливание с использованием газообразного O_3.
PO = перекисное отбеливание под давлением.

В настоящее время при сравнении вариантов отбеливания в отсутствии элементарного хлора и при полном отсутствии хлора значительное различие в потреблении химических веществ и энергии не обнаруживается. Эксплуатационные расходы при производстве целлюлозы с полным отсутствием хлора в процессе обычно несколько выше таковых для производства с отсутствием в процессе элементарного хлора вследствие более высокой стоимости химических реагентов (European Commission, 2000).

На долю целлюлозы Крафта, полученной в процессе с полным отсутствием хлора, приходится около 6% производства; в основном она производится на заводах Северной и Центральной Европы и в Японии.

4.2. Отбеливание не содержащей древесины целлюлозы при полном отсутствии хлора

Не содержащие древесины целлюлозы из-за их плохой способности к отбеливанию не могут быть удовлетворительно отбелены без помощи содержащих хлор реагентов, если используется традиционный щелочной процесс обработки. Кроме того, не содержащие древесины материалы содержат заметные количества ионов металлов, в число которых входят калий, кальций, марганец, медь и железо. Поэтому когда целлюлозу отбеливают без содержащих хлор реагентов переходные металлы образуют радикалы, которые реагируют с целлюлозой случайным образом, что приводит к снижению производительности и к потере прочности целлюлозы. По этой причине отбеливание при полном отсутствии хлора в традиционных щелочных процессах обработки не содержащей древесины целлюлозы практически неосуществимо.

Отбеливание при полном отсутствии хлора возможно только в процессах с использованием растворителей. В настоящее время процесс Chempolis является единственным

[7] Число kappa служит косвенной мерой содержания остаточного лигнина в целлюлозе, измеренного путем поглощения некоего окислительного химического вещества (например, перманганата калия).

промышленным процессом, в котором используются растворителя. Он основан на полной утилизации ежегодно возобновляемых волокон. К таким волокнам относятся или вторичные продукты переработки местных сельскохозяйственных культур, или специально выращиваемые растения, не содержащие древесины.

В процессе Chempolis в качестве удаляющего лигнин реагента используется муравьиная кислота, а отбеливание осуществляется на двух пероксидных ступенях в щелочной среде (Rousu и Antila, 2002).

5. Достижимые уровни выбросов

Когда при традиционном отбеливании степень замены диоксидом хлора (ClO_2) превышает 85% или используется отбеливание в отсутствие элементарного хлора или при полном отсутствии хлора, выбросы 2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,7,8-ТХДД в воду оказываются ниже, чем предельно допустимые значения (Метод EPA № 1613).

6. Эксплуатационный отчет

Эксплуатационные отчеты рекомендуется выполнять, как это описано в Разделе III.C (v).

В тех случаях, когда измерение выбросов невозможно (например, отсутствует достаточное количество аналитического оборудования), предлагается в качестве временных показателей использовать в отчетах коэффициенты выбросов ПХДД/ПХДФ, характерные для аналогичных заводов и эксплуатации; такой отчетностью можно пользоваться до тех пор, пока не появятся возможность проводить ежегодные измерения выбросов и соответствующие средства анализа. Коэффициенты выбросов ПХДД/ПХДФ из целлюлозных заводов приведены в Разделе 6.7.1 ЮНЕП под названием *Стандартизованные наборы инструментов для идентификации и численной оценки выбросов диоксинов и фуранов* (UNEP, 2003).

Приложение I. Эксплуатационные нормативы

Сводка существующих эксплуатационных нормативов, применимых к целлюлозным заводам

Новая установка	2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ пг/л в воду	2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ нг/кг в шлам	Противовспенивающие добавки ДБД и ДБФ мг/кг
Канада (федеральные нормы)	Ниже, чем численное значение в обработанном конечном стоке		ДБД < 10 ДБФ < 40
Процессы Крафта и содовый (США)	2,3,7,8-ТХДД < 10 2,3,7,8-ТХДФ 31.9 в стоках отбеливающей установки	10/100	
На основе аммиака и специальный сульфит (США)	2,3,7,8-ТХДД < 10 2,3,7,8-ТХДФ < 10 в стоках отбеливающей установки		
Австралия	2,3,7,8-ТХДД < 15 в обработанном конечном стоке		
Япония	< 10 пг TEQ/л		

Ссылки на литературу

Berry R.M., Flemming B.I. et al. 1989. “Toward Preventing the Formation of Dioxins during Chemical Pulp Bleaching.” *Pulp and Paper Canada* 90:8.

Edelman K., McKeough P., Sipilä K. et. al. 2000. “Environment and Economics.” *Paper and Timber* 82:3.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

Gullichsen J. and Fogelholm C-J. 2000. *Papermaking Science and Technology* Book 6A: *Chemical Pulping*. Fapet Oy.

Kocurek M.J. 1983. *Pulp and Paper Manufacture* Vol. 3: *Secondary Fibres and Non-Wood Pulping*.

Paavilainen L. 1998. “European Prospects for Using Nonwood Fibre.” *Pulp and Paper International* 40:6.

Proceedings. 1992. Second International Non-wood Fibre Pulping and Papermaking Conference, 6–9 April 1992, China.

Rappe C., Svansson S., Glas B**.** et. al. 1989. “On the Formation of PCDDs and PCDFs in the Bleaching of Pulp.” *Pulp and Paper Canada*.

Rousu P. and Antila J. 2002. “Sustainable Pulp Production from Agricultural Waste.” *Resources, Conservation and Recycling* 32.

Stenius P. 2000. *Papermaking Science and Technology* Book 3: *Forest Products Chemistry*. Fapet Oy.

Tana J. and Lehtinen K.J. 1996. *The Aquatic Environmental Impact of Pulping and Bleaching Operations – An Overview*. Finnish Environment Agency (SYKE).

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Zheng M.-H., Bao Z.-C., Wang K.-O. and Xu X.-B. 1997. “Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry.” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59.

Другие источники

CBNS (Center for the Biology of Natural Systems). 1996. *Pulp and Paper Production, Zeroing Out the Dioxins in the Great Lakes: Within Our Reach*. CBNS, Queens College, New York. www.cbns.qc.edu/cbns_ch5.pdf.

Environment Agency for England and Wales. 2000. *Technical Guidance for the Pulp and Paper Sector*. SEPA and EHS. environment-agency.gov.uk/business/444304/444635/107293/?version=1&lang=_e.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Effluent Guidelines: Final Pulp and Paper Cluster Rule*. Federal Register: April 15, 1998, Vol. 63:72. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/waterscience/pulppaper/cluster.html.

Government of Australia. 1990. *Bleaching and the Environment*. Industry Commission, Pulp and Paper: Report No. 1. Australian Government Publishing Service, Canberra. www.pc.gov.au/ic/inquiry/01pulp/finalreport/01pulp.pdf.

Government of Canada. *Canadian Pulp and Paper Mill Defoamer and Wood Chip Regulations*. SOR/92-268. Canadian Department of Justice. www.ec.gc.ca/NOPP/DIVISION/EN/detail.cfm?par_docID=99.

Gullichsen J. and Paulapuro H. 1999. *Papermaking Science and Technology* series, 19 volumes. Fapet Oy, Jyväskylä.

Ministry of Environment in Finland. 1997. *Finnish Background Report for the EC Documentation of Best Available Techniques for Pulp and Paper Industry*. *The Finnish Environment* 96. Edita Ltd, Helsinki.

United States Congress, Office of Technology Assessment. 1989. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. OTA-BP-O-54. United States Government Printing Office, Washington, D.C. govinfo.library.unt.edu/ota/Ota_2/DATA/1989/8931.PDF.

VTT Biotechnology. 2003. *Marcus Wallenberg Prize*. www.mwp.org.

World Bank. 1998. *Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998 – Toward Cleaner Production*. www-wds.worldbank.org/servlet/WDS_IBank_Servlet?pcont=details&eid=000094946_990409050522.

V.D. Термические процессы в металлургической промышленности

(i) Вторичное производство меди

Резюме

Выплавка вторичной меди охватывает процессы производства меди из медного лома, лома компьютеров и электронной аппаратуры, шлама и концентрата из отсадочных машин нефтеперерабатывающих заводов. К технологическим процессам производства меди относятся предварительная обработка сырьевых материалов, плавка, легирование и разливка. Органические примеси сырья, например такие, как масла, пластмассы и красочные покрытия, разлагаясь в интервале температур от 250° до 500 °C, могут порождать химические вещества, перечисленные в Приложении C Стокгольмской конвенции.

Наилучшие имеющиеся методы включают в себя предварительную сортировку, очистку сырьевых материалов, поддержание температур на уровне выше 850 °C, использование систем дожигания отходящих газов с их резким последующим охлаждением, адсорбционной очисткой активированным углем и обеспыливанием тканевыми фильтрами.

Достижимые уровни эксплуатационной эффективности печей вторичной выплавки меди: < 0,1 нг I-TEQ/нм^3.

1. Описание технологического процесса

Выплавка вторичной меди реализуется пирометаллургическими процессами, зависящими от содержания меди в загружаемом сырье, гранулометрического состава сырья и других факторов. Источниками вторичного сырья служат медный лом, шлам, металлолом компьютеров, наиболее бедная часть концентрата из отсадочных машин нефтеперерабатывающих заводов и полупродукты. Эта материалы могут содержать органические вещества, например в защитных покрытиях или смазке, и с учетом этого технологические схемы металлургических установок предусматривают применение методов обезжиривания и удаления покрытий либо системы обезвреживания газовых выбросов плавильных печей (European Commission, 2001, стр. 201-202). Медь может использоваться многократно без потери присущих ей качеств.

Ниже приводится выдержка из отчета Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов Америки (EPA, 1995) «*Выплавка, рафинирование и легирование вторичной меди*».

> «Процесс извлечения вторичной меди подразделяется на 4 отдельных операции: предварительная обработка, выплавка, легирование и разливка. Предварительная обработка включает в себя очистку и уплотнение лома, подготавливаемого к плавке. Выплавка включает операции нагрева и обработки лома для выделения и очистки определенных металлов. Легирование состоит в добавлении к меди одного или нескольких иных металлов с целью получения желательных свойств, характерных для сочетания металлов.
>
> Предварительная обработка лома может осуществляться вручную, механическими, пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами. Ручные и механические методы включают в себя сортировку, снятие покрытия, измельчение и магнитную сепарацию. Пирометаллургическая предварительная обработка может включать в себя выплавку (разделение различных металлов медленным ступенчатым изменением температуры печи для расплавления каждого металла по отдельности), сжигание изоляции медных проводов и сушку во вращающихся печах для испарения

смазки и других органических веществ. Гидрометаллургические методы предварительной обработки используют процессы флотации и выщелачивания для получения меди из шлама – побочного продукта электролитического рафинирования.

Плавка низкокачественного медного лома начинается с его расплавления в шахтной или вращающейся печи; в результате получают медь с примесями и шлак. В случае плавки в шахтной печи полученную медь загружают в конвертер, повышающий степень чистоты до 80-90%, а затем в отражательную печь, где достигается 99%-ная чистота меди. В этих печах огневого рафинирования к меди добавляется флюс, и через смесь снизу вверх продувается воздух для окисления загрязняющих примесей.

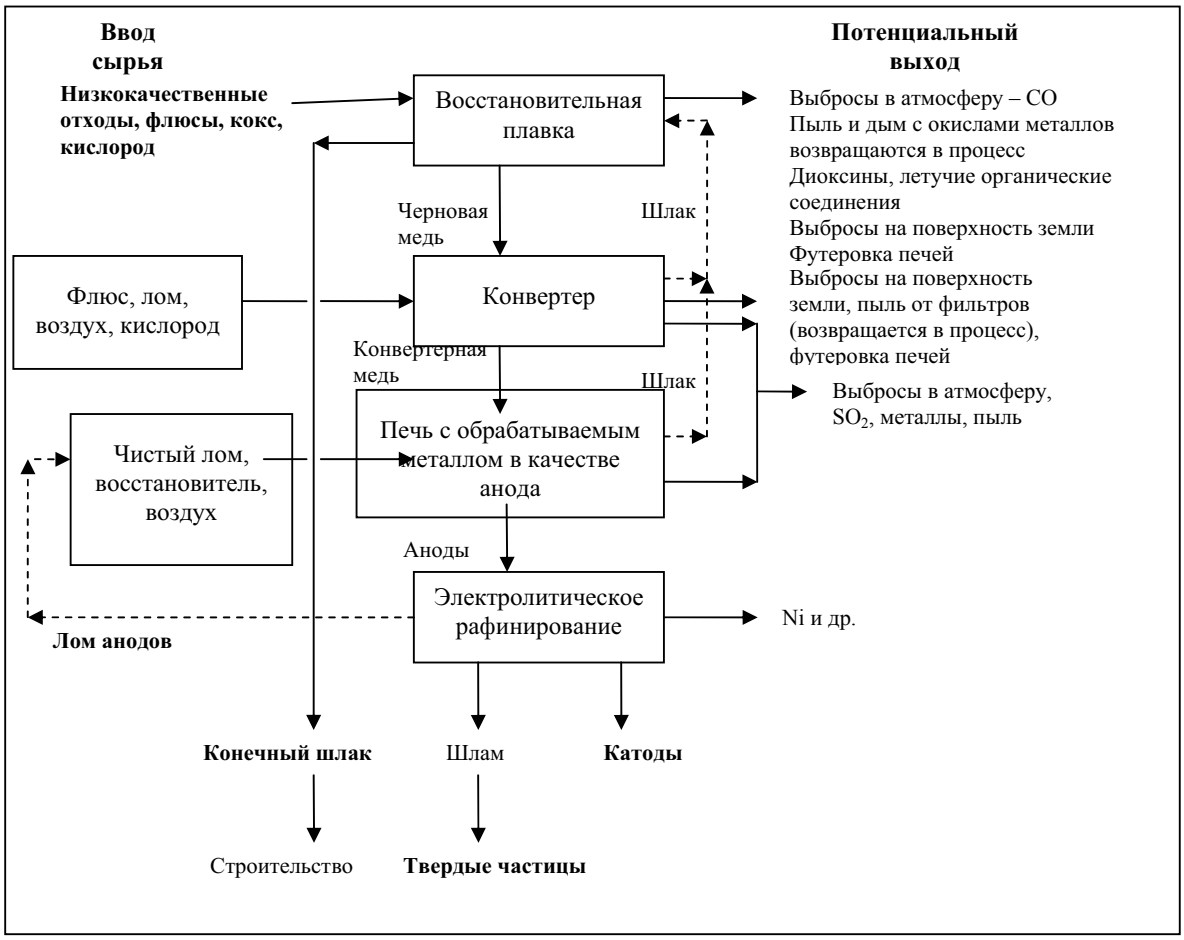
После этого примеси, образующие шлак, удаляют. Далее, после ввода восстановителей в атмосферу печи, оксид меди (CuO) преобразуется в медь. Медь огневого рафинирования разливают в формы анодов, используемых в процессе электролиза. Аноды погружают в раствор серной кислоты, содержащий сульфат меди. Медь, растворяющаяся с анодов, отлагается на катоде. Затем катодную медь со степенью чистоты порядка 99,99% извлекают и подвергают переплавке. Шахтную печь и конвертер можно исключить из процесса, если среднее содержание меди в используемом ломе превышает примерно 90%.

При легировании лом, содержащий медь, загружают в плавильную печь с добавкой одного или нескольких других металлов, таких, как олово, цинк, свинец, алюминий или никель. Для удаления примесей и защиты расплава от окисления воздухом добавляют флюсы. Воздух или чистый кислород можно продувать через расплав для коррекции его состава окислением избыточного цинка. Процесс легирования в некотором смысле противоположен описанным выше процессам плавки и рафинирования, обеспечивающим получение относительно чистой меди.

Заключительной стадией процесса извлечения является отливка продукции, состоящей из легированного или рафинированного металла. Расплавленный металл разливают в формы из ковшей или небольших питающих воронок, выполняющих функцию регуляторов потока. В ассортимент продукции входят дробь, заготовки для проволоки, аноды, катоды, слитки и другие виды фасонного литья».

На рис. 1 процесс представлен в схематической форме.

Рисунок 1. Выплавка вторичной меди



Источник: European Commission, 2001, стр. 217

2. Источники химических веществ, перечисленные в Приложении C Стокгольмской конвенции

Образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), по-видимому, объясняется наличием хлора, выделяющегося из пластмасс и следов масел в сырьевом материале. Поскольку медь является наиболее эффективным катализатором образования ПХДД/ПХДФ, выплавка меди дает основания для серьезных опасений.

2.1. Общие сведения о выбросах из печей для выплавки вторичной меди

Выбросы в атмосферу состоят из оксидов азота (NO_x), монооксида углерода (CO), металлической пыли и соединений металлов, органических соединений углерода и ПХДД/ПХДФ. Отходящие газы обычно содержат мало или совсем не содержат диоксида серы (SO_2), если из сырья по возможности отбракованы сернистые материалы. Наибольшее количество атмосферных выбросов генерируется в процессах обработки лома и выплавки металла. Пыль и соединения металлов выделяются в большинстве стадий процесса и с наибольшей вероятностью попадают в состав неорганизованных выбросов во время операций загрузки сырья и выпуска плавки. Твердые частицы удаляются из собранных и охлажденных газообразных продуктов сгорания электростатическими или тканевыми фильтрами. В конвертерном процессе и на стадиях рафинирования, где имеют место периодические процессы, благоприятствующие воздухообмену, применяются дымоотводящие камины. Содержание NO_x в выбросах снижается до минимума при использовании горелок с низким выходом оксидов азота, а CO сгорает в дожигателях

углеводородов. Системы мониторинга горелок позволяют свести к минимуму выделение CO в процессе плавки (European Commission, 2001, стр. 218-229).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются при выплавке неблагородных металлов в результате неполного сгорания топлива или возникают в процессах de novo синтеза при наличии в сырьевом материале органических и хлорсодержащих соединений, например таких, как масла и пластмассы. Вторичное сырье часто состоит из загрязненного металлолома.

Процесс описан в документе European Commission, 2001, стр. 133:

> «ПХДД/ПХДФ или продукты предшествующих стадий процесса их образования могут присутствовать в некоторых видах сырья, а кроме того существует возможность de novo синтеза этих веществ в печах или системах поглощения загрязнений. ПХДД/ПХДФ легко адсорбируются твердыми веществами и могут накапливаться во всех субстратах окружающей среды, например таких, как пыль, твердые вещества, выделяемые из газового потока скруббером, и пыль, улавливаемая фильтрами.
>
> При наличии масел и других органических веществ в металлоломе или иных источниках углерода (неполностью сгоревшие топлива и восстановители, например кокс) и температурах в диапазоне 250° – 500 °C могут возникать мелкие частицы углерода, реагирующие с хлорсодержащими неорганическими веществами или органически связанным хлором с образованием ПХДД/ПХДФ. Этот процесс, известный как «de novo синтез», катализируется при наличии таких металлов, как медь или железо.
>
> Хотя ПХДД/ПХДФ разрушаются при высоких температурах (свыше 850 °C) в присутствии кислорода, процесс синтеза de novo тем не менее возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования». Это окно может существовать в системах термического обезвреживания выбросов и относительно холодных частях печи, а именно в зоне загрузки сырья. При проектировании системы охлаждения стремятся предельно уменьшить время пребывания газов в зоне температур, где возможен de novo синтез вредных веществ».

2.3. Выбросы в другие среды

Техническая вода, поверхностные воды и охлаждающая вода могут быть загрязнены взвешенными твердыми частицами, соединениями металлов и маслами. В большинстве случаев техническая вода и охлаждающая вода циркулируют в замкнутых контурах. Сточные воды перед сбросом подвергают очистке надлежащими методами. Побочные и остаточные продукты возвращают в процесс, так как они содержат доступные для извлечения количества меди и других цветных металлов. Отходы обычно состоят из кислых шламов, для сброса которых отводится специальная площадка.

3. Рекомендуемые технологические процессы

Технологическая подготовка производства и структура технологического процесса могут варьироваться в зависимости от характеристик загружаемого материала и методов контроля качества. Наилучшими имеющимися методами плавки и восстановления металла признаны методы, основанные на использовании шахтной печи, малой (полностью герметизированной) плавильной печи, герметичной дуговой электропечи с закрытой дугой и технологии плавки, одобренной Международной ассоциацией по стандартизации (ISA). Наилучшими известными методами конвертерной плавки являются методы, основанные на использовании вращающейся (полностью герметизированной) печи с верхним дутьем и цилиндрического конвертера. Дуговая электропечь с закрытой дугой герметизирована и

является экологически более чистой по сравнению с другими печами и конвертерами при условии, что система газоудаления правильно рассчитана и сконструирована.

Чистый медный лом, свободный от органических загрязнителей, пригоден для переработки в отражательной подовой печи, шахтной печи с вангрессом или с применением технологического оборудования непрерывной плавки. Эти процессы переработки признаны наилучшими по структуре технологической схемы с надлежащими системами сбора и очистки отходящих газов.

Информация об альтернативных процессах выплавки вторичной меди отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры, направленные на уменьшение загрязнения окружающей среды и устранение ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основные меры основаны на методах предотвращения загрязнения, ставящих целью ограничение или устранение образования и выброса стойких органических загрязнителей. К основным мерам относятся:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Чтобы уменьшить образование ПХДД/ПХДФ в процессах неполного сгорания или de novo синтеза вредных веществ, следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале. Загружаемый материал подлежит сортировке по составу и наличию возможных загрязнителей. Методы хранения, обращения и предварительной обработки диктуются гранулометрией и степенью загрязнения загружаемого материала.

Подлежат рассмотрению следующие методы (European Commission, 2001, стр. 232):

- Удаление масел из сырья (например, в процессах термического удаления покрытий и обезжиривания с последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ, присутствующих в отходящих газах);
- Применение методов измельчения и размола в сочетании с эффективным пылеудалением и пылеулавливанием. Получаемый мелкодисперсный материал может быть направлен на переработку для извлечения ценных металлов методами плотностной или пневматической сепарации;
- Устранение пластмасс зачисткой изоляции кабелей (например, с применением криогенной техники для придания хрупкости и легкого отделения пластмасс);
- Тщательное перемешивание исходного материала для получения однородной сырьевой массы, что способствует установлению стационарного режима переработки.

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например, поддерживать температуры печи 850 °C для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мер по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в единичных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ планирование мер по уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации температуры, времени пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состава газовых выбросов, а также автоматического управления заслонкой дымоотводящего камина. Основные меры

используют методы предотвращения загрязнения, основанные на уменьшении или устранении образования и выброса стойких органических загрязнителей.

4.2. Дополнительные меры

К вторичным мерам относятся методы борьбы с загрязнением среды. Эти методы не устраняют образования загрязнителей, но служат для ограничения и предотвращения выбросов в атмосферу.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Выбросы в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях технологического процесса, от погрузочно-разгрузочных операций, плавки и операций в точках массопередачи до контроля выбросов ПХДД/ПХДФ. Герметизированные печи наиболее эффективно ограничивают выбросы летучих веществ, в то же время обеспечивая регенерацию теплоты и сбор отходящих газов для повторного использования в процессе. Правильное конструирование и расчет газовытяжных устройств и газоходов существенно влияют на эффективность улавливания отходящих газов и дыма. Может оказаться необходимым устройство внешней оболочки печи или реактора. Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, внешняя оболочка печи должна обеспечить возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха. Организация сбора отходящих газов и дыма на уровне свода металлургических установок нежелательна ввиду высоких энергетических затрат. Применение микропроцессорных устройств управления заслонками газоходов может повысить эффективность улавливания дыма и газов, позволит уменьшить размеры вентиляторов и, следовательно, снизить затраты. Герметизированные загрузочные тележки или скипы, применяемые в отражательных печах, могут значительно уменьшить объем неорганизованных выбросов в атмосферу, локализуя выбросы при загрузке сырья (European Commission, 2001, стр. 187-188).

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли и соединения металлов следует удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Наиболее эффективны тканевые фильтры, но следует также рассмотреть возможность применения мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров. Собранная пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для уничтожения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов.

Фильтры из тканых материалов должны находиться под постоянным наблюдением, осуществляемым специальными устройствами, обнаруживающими отказ рукавов пылеуловителей. Другие разработки касаются методов очистки фильтров без перерыва их эксплуатации и применения каталитических покрытий тканевых фильтров для разрушения ПХДД/ПХДФ (European Commission, 2001, стр. 139-140).

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (продуктов сгорания) следует применять при минимальной температуре 950 °C для обеспечения полного сгорания органических соединений (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать резкое охлаждение горячих газов до температур ниже 250 °C. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189).

«Несмотря на то, что ПХДД/ПХДФ разрушаются при высокой температуре (выше 850 °C) в присутствии кислорода, процесс de novo синтеза тем не менее возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования». Это окно может существовать в системах термического обезвреживания выбросов и относительно холодных частях печи, а именно в зоне загрузки сырья. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны нежелательные химические

преобразования, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения» (European Commission, 2001, стр. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Для удаления ПХДД/ПХДФ из отходящих газов плавильной печи может быть применен метод очистки активированным углем. Активированный уголь имеет большую площадь поверхности, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также впрыск в газовый поток угольной пыли, улавливаемой затем тканевыми фильтрами высокоэффективных систем пылеудаления.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для ликвидации выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах вторичной выплавки неблагородных металлов.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450 °C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980 °C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для достижения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

Тканевые фильтры, применяемые для улавливания пыли, также можно снабдить каталитическим покрытием, способствующим окислению органических соединений при повышенной температуре.

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

Таблица 1. Меры по рекомендуемым процессам на предприятиях с новыми печами для выплавки вторичной меди

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Необходимо рассмотреть процессы, основанные на использовании следующих видов оборудования: • Шахтная печь, малая плавильная печь, вращающаяся печь с верхним дутьем, герметизированная электропечь с закрытой дугой, технология плавки ISA, цилиндрический конвертер • Отражательная подовая печь, шахтной печи с вангрессом и оборудование непрерывной плавки для переработки чистого медного лома,	Перечислены виды оборудования, реализующего наилучшие имеющиеся методы в сочетании с надлежащими системами отвода и очистки дымовых газов. Электропечь с закрытой дугой герметизирована и является экологически более чистой в сравнении с плавильными печами других типов при условии, что система газоудаления правильно рассчитана и сконструирована

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
		свободного от органических загрязнений	

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых для установок по выплавке вторичной меди

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале, чтобы ограничить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании или синтез de novo этих загрязнителей	Рассмотреть процессы: • Удаление масел из загружаемого материала • Применение методов измельчения и размола в сочетании с эффективным пылеудалением и пылеулавливанием • Устранение пластмасс снятием изоляции кабелей	Термические процессы удаления покрытий и обезжиривания должны дополняться последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящих газах
Эффективное управление процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, способствующих минимизации образования ПХДД/ПХДФ	После стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ, минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, контролем состава газовых выбросов, и автоматическим управлением заслонкой дымоотводящего камина	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях промышленности (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в данной области еще продолжаются
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ на всех стадиях процесса плавки	Рассмотреть процессы: • Применение герметизированных печей для локализации неорганизованных выбросов в атмосферу с регенерацией тепла и сбором отходящих газов. Может потребоваться устройство внешней оболочки печи или реактора. • Правильный расчет и конструирование	Организация сбора отходящих газов и дыма на уровне свода металлургических установок нежелательна ввиду высоких энергетических затрат

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
		газовытяжных устройств и газоходов для обеспечения улавливания дымов	
Высоко-эффективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов, образующиеся в процессе плавки, следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ. Удаление этих пылей способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу	Рассмотреть процессы: • Применение тканевых фильтров (наиболее эффективный метод) • Применение мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров	Пылеудаление должно сопровождаться последующим дожиганием и охлаждением отходящих газов. Уловленная пыль подлежит переработке в высокотемпературных печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов
Дожигатели и водяное охлаждение	Дожигатели следует применять при температурах выше 950 °C для обеспечения полного сгорания органических соединений. За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250 °C	Надлежит рассмотреть: • Процессы образования ПХДД/ПХДФ при 250° – 500 °C и их разрушения при температурах выше 850 °C в присутствии O_2 • Требуемое для полного сгорания количество O_2 в верхней зоне печи • Потребность в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени пребывания реагирующих веществ в зоне нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку при охлаждении газы проходят через температурное «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	В первую очередь следует рассмотреть возможность применения метода очистки активированным углем, так как этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ из отходящих газов плавильной печи	Рассмотреть процессы: • Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора • Впрыск в газовый поток угольной пыли, улавливаемой затем тканевыми фильтрами	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, возможность применения которой следует рассмотреть	Надлежит рассмотреть: • Эффективность процесса в применении к паровой фазе загрязнителей	Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Процесс каталитического окисления преобразует органические соединения в воду, CO_2 и соляную кислоту в присутствии катализатора из драгоценных металлов	• Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO_2 в атмосферу после их охлаждения	пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить

7. Достижимые эксплуатационные уровни

Достижимый эксплуатационный уровень[8] по выбросам ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичной меди составляет менее 0,1 нг I-TEQ/н.м^3.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Secondary Copper Smelting, Refining and Alloying*. Background Report AP-42, Section 12.9. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s09.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing*. www.chemicalprocessing.com/Web_First/cp.nsf/ArticleID/NJEC-4VPKAW/.

[8] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация по измерению токсичности содержится в Подразделе 3 Раздела I.C настоящих Руководящих принципов.

(ii) Агломерационные установки на предприятиях чугунной и сталелитейной промышленности

Резюме

Агломерационные установки осуществляют предварительную обработку сырья в производстве железа и чугуна. В этом процессе мелкие частицы железных руд, а на некоторых предприятиях также отходы оксидов вторичного железа (уловленная пыль, вторичная окалина) подвергаются агломерации путем спекания. Агломерация происходит при нагреве мелкоизмельченной железной руды с флюсом и мелкими фракциями кокса или угля. В результате возникает полурасплавленная масса, при затвердевании образующая пористые куски агломерата, по размерам и прочности удовлетворяющие требованиям подачи в доменную печь.

Можно предположить, что в процессе агломерации железной руды ПХДД/ПХДФ являются продуктом de novo синтеза. Как правило, в отходящих газах агломерационных установок преобладает ПХДФ. Механизм образования ПХДД/ПХДФ, по-видимому, берет начало в верхних зонах слоя агломерата вскоре после зажигания, а затем диоксин/фуран и другие соединения конденсируются на более холодной шихте нижележащей зоны в период, когда слой агломерата перемещается с агломерационной лентой к точке прожога.

Основными мерами по предупреждению или минимизация образования ПХДД/ПХДФ в процессе агломерации являются: обеспечение стабильной и устойчивой работы агломерационной установки, непрерывный мониторинг параметров, рециркуляция отходящих газов, минимальное использование сырья, содержащего стойкие органические загрязнители или вещества-предшественники образования таких загрязнителей, и подготовка загружаемого сырьевого материала.

Дополнительные меры предупреждения или уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ от процесса агломерации железных руд включают в себя адсорбционную / десорбционную очистку (например, вводом активированного угля) и высокоэффективное обеспыливание отходящих газов, а также их очистку в орошаемых скрубберах , в сочетании с эффективной очисткой сточных вод от скрубберов и сбросом или сточных вод в безопасные илонакопители. .

1. Описание технологического процесса

Железорудные агломерационные установки, связанные с производством железа и стали, часто входят в состав металлургических комбинатов полного цикла. Процесс агломерации является ступенью предварительной обработки сырья в производстве железа и чугуна; в этом процессе мелкие частицы железных руд, а на некоторых предприятиях также отходы оксидов вторичного железа (уловленная пыль, вторичная окалина) подвергаются агломерации путем спекания. Агломерация мелких частиц необходима для пропуска горячих газов при последующем прохождении материала через шахтную печь (Программа Объединенных Наций по окружающей среде – UNEP, 2003, стр. 60).

Агломерация происходит при нагреве мелкоизмельченной железной руды с флюсом и мелкими фракциями кокса или угля. В результате возникает полурасплавленная масса, при затвердевании образующая пористые куски агломерата, по размерам и прочности удовлетворяющие требованиям подачи в доменную печь. Увлажненный материал поступает слоем на непрерывно движущуюся агломерационную решетку или ленту. При пуске ленты поверхность накаляется газовыми горелками, а через движущийся слой материала продувается воздух, в котором загорается топливо. Скорость ленты и расход газа регулируются так, чтобы прожог (т.е. момент достижения основания ленты горящим слоем

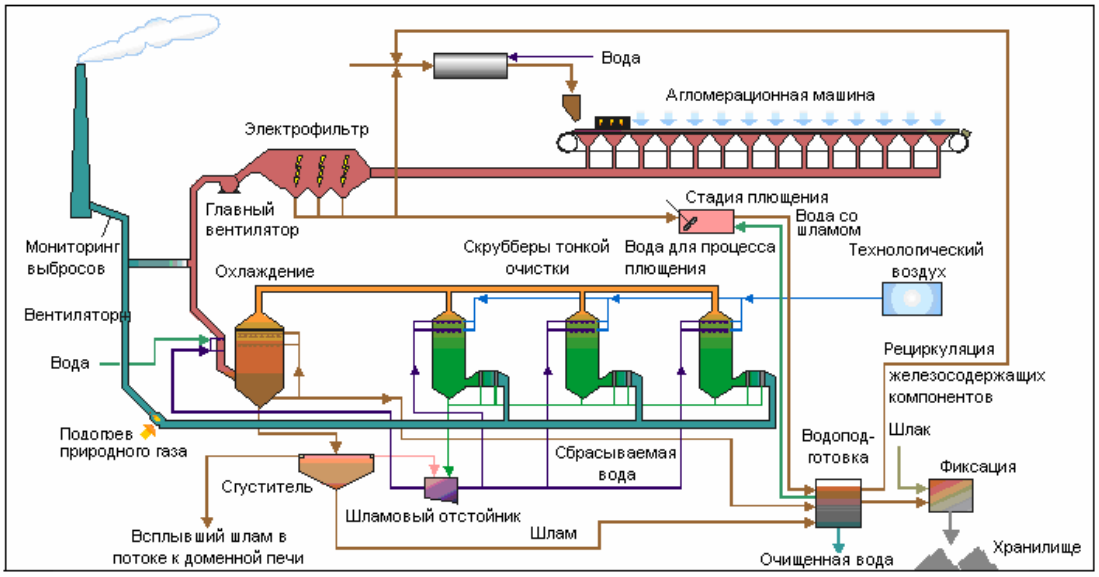
топлива) происходил непосредственно перед выгрузкой агломерата. После этого застывший агломерат измельчается на куски в дробилке и охлаждается воздухом. Продукт, не удовлетворяющий требованиям к размеру кусков, отсеивается. Верхний продукт грохочения подвергается повторному дроблению, нижний продукт возвращается в процесс. Агломерационные установки сталеплавильных заводов утилизируют мелкие фракции железной руды со складов сырья, перегрузочных площадок, из отходов сталелитейного производства и систем контроля за состоянием окружающей среды. Железная руда может подвергаться переработке также на стационарных агломерационных установках рудных карьеров («Environment Canada», 2001, стр. 18).

Гибкость агломерационного процесса позволяет преобразовывать множество материалов, включая мелкие фракции железной руды, уловленную пыль, рудные концентраты и другие мелкодисперсные железосодержащие материалы (например, вторичную окалину), в агломерат, подобный клинкеру (Lankord et al., 1985, стр. 305-306).

Отходящие газы обычно подвергают очистке от пыли в циклоне, электростатическом фильтре или тканевом фильтре.

На рис. 1 показана схема агломерационной установки с мокрым скруббером на заводе черной металлургии.

Рисунок 1. Схема технологического процесса агломерационной установки



Источник: Хофштадлер (Hofstadler) и др., 2003.

2. Источники химических веществ, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции

Что касается выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, то процесс агломерации железных руд признан источником выделения ПХДД и ПХДФ. Механизмы образования и выделения гексахлорбензола (ГХБ) и полихлорбифенилов (ПХБ) этим потенциальным источником менее исследованы.

2.1. Выбросы в атмосферу

2.1.1. Общая информация о выбросах железорудных агломерационных установок

Нижеприводимая информация заимствована из источника «Environment Canada», 2001, стр. 23–25.

«Выбросы от процессов агломерации возникают главным образом при погрузочно-разгрузочных операциях, происходящих с выделением взвешенной пыли, и при реакции горения на агломерационной ленте. Газообразные продукты сгорания от последнего источника содержат пыль, захваченную непосредственно с ленты вместе с такими продуктами сгорания, как CO, CO_2, SO_x, NO_x и аэрозольные частицы. Концентрация этих веществ изменяется в зависимости от качества топлива и используемых сырьевых материалов и условий горения. Выбросы в атмосферу содержат также летучие органические соединения (ЛОС), образующиеся из летучих материалов в коксовой мелочи, замасленной вторичной окалине и т.д., а также диоксины и фураны, образующиеся из органических веществ в определенных эксплуатационных условиях. Металлы испаряются из используемых сырьевых материалов, а пары кислот образуются из галоидных соединений, присутствующих в сырьевых материалах.

Газообразные продукты сгорания чаще всего подвергают очистке в электростатических фильтрах (ЭФ), существенно понижающих выбросы пыли, но почти не влияющих на выбросы газообразных загрязнителей. Скрубберы с водяным орошением, иногда применяемые в агломерационных установках, могут быть менее эффективными по улавливанию твердых частиц в сравнении с ЭФ, но зато обеспечивают более высокую степень очистки выбросов от газообразных вредностей. Большие количества масел в загружаемом сырье могут создать взрывоопасные условия в ЭФ. Для очистки выбросов, создаваемых процессами дробления и грохочения агломерата, обычно применяют ЭФ или тканевые фильтры. Сбросы сточных вод, включая стоки хранилищ сырья, направляются в водоочистные сооружения, которые могут быть использованы также для очистки сточных вод от доменных печей. К твердым отходам относят огнеупоры и шлам, получаемый при очистке воды из системы мокрой очистки газовых выбросов. Нижний продукт сортировки агломерата возвращают на агломерационную ленту».

2.1.2. Выбросы ПХДД и ПХДФ

(William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 20–21)

Процессы образования ПХДД/ПХДФ носят сложный характер. Можно предположить, что ПХДД/ПХДФ в процессе агломерации железной руды возникают как продукт de novo синтеза. Как правило, в отходящих газах агломерационных установок преобладает ПХДФ.

Механизм образования ПХДД/ПХДФ, по-видимому, берет начало в верхних зонах слоя агломерата вскоре после зажигания, а затем диоксин/фуран и другие соединения конденсируются на более холодной шихте нижележащей зоны в период, когда слой агломерата перемещается с агломерационной лентой к точке прожога. Процесс улетучивания и конденсации продолжается до тех пор, пока температура боле холодной нижней зоны шихты не поднимется настолько, что это предотвратит конденсацию и выход ПХДД/ПХДФ с отходящим газом. По-видимому, выброс этих веществ сначала быстро нарастает, достигает максимума непосредственно перед моментом прожога. а затем резко падает до минимума. В ряде исследований достоверность этого предположения подтверждается сопоставлением профиля концентрации диоксина/фурана с профилем температур по длине агломерационной ленты.

Показано, что количество образующихся ПХДД и ПХДФ возрастает с увеличением концентрации углерода и хлора. Углерод и хлориды содержатся в некоторых исходных материалах агломерата, обычно перерабатываемых агломерационной установкой.

2.1.3. Интересные результаты исследований

(William Lemmon and Associates Ltd., 2004)

Есть основания предположить, что состав агломерационной шихты влияет на образование ПХДД/ПХДФ таким образом, что увеличение содержания хлора в шихте сопровождается

более интенсивным образованием ПХДД/ПХДФ, тогда как замена коксового топлива антрацитом понижает концентрацию ПХДД/ПХДФ.

На выброс фуранов может влиять также форма твердого топлива. В японской программе лабораторных исследований уголь, графит и активированный кокс снижали выброс пентахлордибензофурана приблизительно на 90%.

Рабочие параметры процесса агломерации, по-видимому, влияют на образование ПХДД/ПХДФ.

2.2. Сброс загрязняющих веществ в другие среды

Информация о сбросе перечисленных в Приложении С химических веществ, образующихся в процессах агломерации железной руды, в другие среды (например, через сточные воды или уловленную пыль) полностью отсутствует.

3. Альтернативные процессы

В соответствии со Стокгольмской конвенцией, при рассмотрении предложений по строительству новой железорудной агломерационной установки первоочередное внимание следует уделять альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С.

К процессам, альтернативным агломерации железных руд, относятся:

- Процесс FASTMET: Этот процесс преобразует загружаемые железорудные окатыши, рудную мелочь и (или) отходы сталелитейного производства в металлическое железо прямого восстановления, пригодное для плавки в доменной печи. Согласно опубликованным сообщениям[2], концентрация ПХДД и ПХДФ в выбросах процесса FASTMET составляет менее 0,1 нг/м^3.
- Процессы прямого восстановления: Эта технология обеспечивает переработку железной руды в железо прямого восстановления, которое может служить исходным материалом для сталеплавильных электродуговых печей, чугуноплавильных доменных печей или сталеделательных кислородных конвертеров. Природный газ преобразуется в водород и диоксид углерода, причем водород в качестве восстановителя используется для производства железа прямого восстановления. Целесообразность применения этой технологии определяется наличием и стоимостью природного газа.
- Процессы прямой выплавки из руды: Прямая выплавка из руды с получением расплавленного чугуна заменяет традиционное сочетание агломерационной установки, коксовой печи и доменной печи. В различных стадиях разработки и внедрения находится целый ряд процессов прямой выплавки.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры по уменьшению выбросов ПХДД и ПХДФ в процессах агломерации железных руд. Большая часть этого материала взята из документа компании William Lemmon and Associates Ltd., 2004.

Количественная характеристика уменьшения выбросов, возможного при внедрении одних только основных мер, трудно поддается оценке. Поэтому рекомендуется рассмотреть возможность внедрения в существующих установках как основных, так и дополнительных мер.

4.1. Основные меры

К основным мерам принадлежит использование методов предотвращения загрязнения, основанных на минимизации образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Часто эти меры называют мерами оптимизации или интеграции процесса.

Предотвращение загрязнения определяется следующим образом: «*Применение технологий, методов, материалов, продуктов или энергии для устранения или минимизации образования загрязнителей и отходов и уменьшения общей угрозы здоровью людей или окружающей среде»* (см. Раздел Ш.В настоящих Руководящих принципов).

Определены основные меры, которые могут способствовать предотвращению и минимизации образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Количественная характеристика уменьшения выбросов, возможного при внедрении одних только основных мер, неизвестна. Для обеспечения предельно возможного уменьшения выбросов перечисляемые ниже основные меры рекомендуются к внедрению совместно с надлежащими дополнительными мерами. К числу определенных выше основных мер относятся следующие:

4.1.1. Стабильный режим работы агломерационной ленты

Исследования показали, что ПХДД/ПХДФ образуются в слое шихты на агломерационной ленте, возможно даже, непосредственно перед фронтом пламени, когда горячее газы проходят через этот слой. Нарушения фронта пламени (т.е. нестационарные условия) вызывают увеличение выбросов ПХДД/ПХДФ.

Режим эксплуатации агломерационных лент должен обеспечивать поддержание неизменных, устойчивых условий всего процесса (т.е. обеспечивать работу в стационарном режиме, с минимизацией сбоев процесса) для минимизации образования и выброса ПХДД, ПХДФ и других загрязнителей. Постоянного контроля требуют такие параметры и условия эксплуатации, как скорость агломерационной ленты, состав слоя агломерационной шихты (устойчивый режим подмешивания возвращаемых в процесс материалов, минимизация ввода хлорсодержащих соединений), высота слоя, применение присадок (так, добавление гашеной извести может снизить образование ПХДД/ПХДФ), минимизация содержания масел во вторичной окалине, минимизация инфильтрации воздуха через агломерационную ленту, газоходы и системы кондиционирования отходящих газов, минимизация простоев ленты. Такой подход будет способствовать улучшению эксплуатационных характеристик установки (например, ее производительности, качества агломерата, энергетической эффективности) (European Commission, 2000, стр. 47; Межправительственная группа экспертов по изменению климата IPCC, 2001, стр. 39).

4.1.2. Непрерывный мониторинг параметров

Для обеспечения оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и систем кондиционирования отходящих газов рекомендуется применять систему непрерывного мониторинга параметров. Различные параметры измеряются при контроле выбросов для определения корреляции между значениями параметров и выбросами из дымовых труб. Выявленные параметры в дальнейшем подвергаются непрерывному мониторингу и сравниваются с их оптимальными значениями. Отклонение параметров может привести в действие аварийную сигнализацию, что позволит принять корректирующие меры для поддержания оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и системы контроля выбросов.

К числу параметров, подлежащих мониторингу, можно отнести настройки положения заслонок, перепад давлений, расход воды через скруббер, среднюю оптическую плотность дыма и скорость ленты.

Операторы железорудных агломерационных установок должны подготовить привязанный к конкретному объекту план непрерывного мониторинга параметров системы, охватывающий оборудование установки, ее технические характеристики, эксплуатацию и техническое обслуживание, обеспечение качества, ведение учета и порядок представления отчетности. Операторы должны вести журналы, документирующие соблюдение установленных требований к мониторингу и выполнение плана работ по эксплуатации и техническому обслуживанию (EPA, 2003).

4.1.3. Рециркуляция отходящих газов

Показано, что рециркуляция отходящих газов снижает до минимума выбросы загрязнителей и уменьшает количество отходящих газов, требующих обезвреживания в конце производственного процесса. Рециркуляция отходящих газов от всей агломерационной ленты или ее отдельных участков может снизить до минимума образование и выброс загрязнителей. Дальнейшая информация по этой технологии содержится в источниках: Европейское объединение угля и стали (ECSC), 2003 и European Commission, 2000, стр. 56-62.

Рециркуляция отходящих газов процесса железорудной агломерации способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ, NO_x и SO_2.

4.1.4. Выбор загружаемого сырьевого материала

Содержание нежелательных веществ в загружаемом материале агломерационной ленты следует понижать до практически достижимого предела. К нежелательным веществам относятся стойкие органические загрязнители и другие вещества, участвующие в процессах образования ПХДД/ПХДФ, ГХБ и ПХБ (например, хлор и хлориды, углерод, масла и вещества-предшественники).

Рекомендуется вести журнал регистрации входных параметров загружаемого материала, характеризующих его состав, структуру и концентрацию веществ, сопутствующих стойким органическим загрязнителям или связанных с их образованием. Следует находить варианты изменения режима для уменьшения содержания нежелательных веществ в загружаемом материале. Например:

- Удаление загрязнителей из сырьевого материала (например, обезжириванием вторичной окалины);
- Замена материала (например, замена коксовой мелочи антрацитом);
- Недопущение использования загрязненного материала (например, недопущение переработки пыли агломерата, уловленной электростатическим фильтром; как было показано, эта пыль увеличивает интенсивность образования и объем выбросов ПХДД/ПХДФ) (Kasai и др., 2001);
- Установление предельно допустимых концентраций нежелательных веществ (например, содержание масел в загружаемом материале не должно превышать 0,02%) (EPA, 2003).

Следует разработать и внедрить документированные методики внесения надлежащих изменений.

4.1.5. Подготовка загружаемого сырьевого материала

Тонкодисперсные сырьевые материалы (например, уловленные пыли) перед подачей на агломерационную ленту должны быть окомкованы, а все загружаемые материалы тщательно смешаны и дозированы. Эти меры сводят к минимуму образование загрязнителей, их захват отходящими газами и неорганизованный выброс в атмосферу.

4.2. Дополнительные меры

Под вторичными мерами подразумевают методы или способы борьбы с загрязнением среды, иногда описываемые как обезвреживание отходов в конце производственного процесса.

Для минимизации образования вредностей и минимизации выбросов перечисленные выше основные меры следует сочетать с надлежащими дополнительными мерами. К мерам, эффективно обеспечивающим минимизацию образования и выброса ПХДД и ПХДФ, относятся:

4.2.1. Внедрение методов удаления загрязнителей

4.2.1.1. Адсорбция/абсорбция в сочетании с высокоэффективным обеспыливанием

Эти методы основаны на поглощении ПХДД/ПХДФ такими материалами, как активированный уголь, в сочетании с эффективным улавливанием твердых частиц (обеспыливанием).

Технология регенерации, основанная на применении активированного угля (William Lemmon and Associates Ltd., 2004), предусматривает понижение концентрации пыли в отходящих газах электростатическим фильтром до подачи газового потока к угольному фильтру. Отходящий газ проходит через медленно перемещающийся слой гранулированного древесного угля, выполняющий функцию фильтрующей и адсорбирующей среды. Использованный древесный уголь выгружается и поступает в регенератор, где он подвергается нагреву до высоких температур. Адсорбированные на угле ПХДД/ПХДФ разлагаются и разрушаются в инертной атмосфере регенератора. Показано, что эта технология снижает концентрацию токсичных выбросов от 0,1 до менее чем 0,3 нг TEQ/м^3.

Еще один сорбционный метод предусматривает введение лигнита или активированного угля в сочетании с применением тканевого фильтра. Введенный материал поглощает ПХДД/ПХДФ, а после этого улавливается тканевым фильтром. Этот метод обеспечивает нормальные условия эксплуатации агломерационной ленты и понижает концентрацию ПХДД/ПХДФ в выбросах до 0,1-0,5 нг TEQ/м^3 (IPCC, 2001, стр. 135).

4.2.1.2. Система тонкой очистки мокрым скруббером

Скрубберная система газоочистки Airfine, разработанная фирмой Voest Alpine Industries (Австрия), эффективно снижает концентрации токсичных выбросов до 0,2-0,4 нг TEQ/м^3. В этой системе восходящий поток отходящего газа подвергается очистке встречным потоком воды, вымывающим крупные твердые частицы, поглощающим газообразные загрязнители (например диоксид серы SO_2) и охлаждающим газ. (Для предварительного обеспыливания может быть применен также электростатический фильтр, устанавливаемый выше по потоку). Для повышения эффективности абсорбции SO_2 можно добавлять едкий натр. В скруббере тонкой очистки, представляющем главную особенность системы, мелкие частицы пыли удаляются спутной струей тонкодисперсного водного аэрозоля, впрыскиваемого в газовый поток под высоким давлением. Двухструйные туманообразующие сопла впрыскивают воду и сжатый воздух (создавая микроскопические капельки) для удаления тонких частиц пыли, ПХДД и ПХДФ (William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 29-30; European Commission, 2000, стр. 72-74).

Этот метод следует сочетать с эффективной очисткой отходящих вод скруббера, а ил сточных вод подлежит сбросу на полигон захоронения отходов (European Commission, 2000).

4.2.2. Меры общего характера

Нижеследующие меры могут способствовать минимизации выбросов загрязнителей, но для эффективного ограничения образования и выброса ПХДД/ПХДФ они должны сочетаться с другими методами (например, адсорбцией-абсорбцией, рециркуляцией отходящих газов).

4.2.2.1. Обеспыливание отходящих газов процесса агломерации

Высказывалось предположение, что эффективное удаление пыли может содействовать уменьшению выбросов ПХДД и ПХДФ. Тонкодисперсные включения отходящих газов процесса агломерации обладают чрезвычайно большой поверхностью для адсорбции и конденсации газообразных загрязнителей, включая ПХДД и ПХДФ (Hofstadler et al., 2003). Наилучшим имеющимся методом обеспыливания является применение тканевых фильтров, задерживающих твердые частицы. Тканевые фильтры обеспечивают понижение концентрации твердых частиц в отходящих газах агломерационных установок в пределах от 10 до менее чем 30 мг/м^3 (UNECE, 1998; IPPC, 2001, стр. 131).

К другим распространенным видам оборудования для обеспыливания отходящих газов агломерационных установок относятся электростатические фильтры и мокрые скрубберы.

Их эффективность по улавливанию твердых частиц не столь высока, как у тканевых фильтров. Применение электростатических фильтров и высокоэффективных мокрых скрубберов позволяет понизить концентрацию твердых частиц до 30-50 мг/м^3 (IPPC, 2001; William Lemmon and Associates Ltd., 2004, стр. 26; UNECE, 1998).

Необходим правильный расчет размеров отверстий и монтируемых органов регулирования захвата и обеспыливания газового потока как в начале, так и в конце технологической линии.

4.2.2.2. Локализация неорганизованных выбросов агломерационной ленты

Локализация неорганизованных выбросов агломерационной ленты уменьшает их объем и открывает возможность применения других методов, например таких, как рециркуляция отходящих газов.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Избирательное каталитическое восстановление применялось как средство борьбы с выбросами NO_x во многих технологических процессах, включая агломерацию железных руд. Показано, что модифицированная технология избирательного каталитического восстановления (с расширением химически активной зоны) и избирательные каталитические процессы обеспечивают разложение ПХДД и ПХДФ, содержащихся в отходящих газах, по-видимому, в результате реакций каталитического окисления. Это открытие дает основу для разработки новой технологии, способной уменьшить выбросы стойких органических загрязнителей железорудными агломерационными установками и другими промышленными предприятиями.

Исследование токсичных выбросов из дымовых труб четырех агломерационных установок показало более низкие концентрации ПХДД/ПХДФ (0,995-2,06 нг TEQ/н.м^3) в отходящих газах агломерационных установок с селективным каталитическим восстановлением, чем в агломерационной установке без каталитического восстановления (3,10 нг TEQ/н.м^3), а также более низкую степень хлорирования ПХДД/ПХДФ для установок с селективным каталитическим восстановлением. Сделан вывод, что селективное каталитическое восстановление действительно разлагает ПХДД/ПХДФ, но нет доказательств, что основанная на этом процессе технология разрушения ПХДД/ПХДФ самодостаточна для соблюдения строгих ограничений на токсичные выбросы. Возможно, что потребуется применение дополнительных методов (например, впрыска активированного угля) (Wang et al., 2003, стр. 1123–1129).

Необходимо дальнейшее исследование процессов селективного каталитического восстановления и других реакций каталитического окисления на железорудных агломерационных установках для оценки возможности и эффективности их практического применения с целью разрушения ПХДД/ПХДФ на выходе из их источника и преобразования этих веществ в реакциях химического восстановления.

5.2. Впрыск мочевины

На железорудной агломерационной установке в Великобритании проведены эксперименты по впрыску мочевины для подавления процессов образования диоксинов и фуранов. Регулируемые количества гранул мочевины подавались на агломерационную ленту для предотвращения или уменьшения выбросов как ПХДД/ПХДФ, так и диоксида серы. Опыты показали, что образование ПХДД/ПХДФ уменьшалось приблизительно на 50%. По оценке, при 50%-ном снижении концентрации ПХДД/ПХДФ концентрация токсинов в выбросах должна упасть до 0,5 нг TEQ/м^3. Капитальные затраты оценивают в 0,5-1,0 млн. ф.стерл. (приблизительно 0,9-1,8 млн. долл. США) на одну установку (Entec UK Ltd., 2003, стр. D10–D20).

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В таблицах 1 и 2 представлен обзор мер, рассмотренных в предыдущих разделах.

Таблица 1. Альтернативные решения и требования к новым железорудным агломерационным установкам

Меры	Описание	Предмет рассмотрения	Прочие замечания
Альтернативные процессы	Приоритет должен быть отдан рассмотрению альтернативных процессов, потенциально менее экотоксичных, чем традиционная агломерация железных руд	Примеры процессов: • FASTMET • Прямое восстановление железа • Непосредственная выплавка из руды	
Технико-эксплуатационные требования	Новые железорудные агломерационные установки должны удовлетворять строгим технико-эксплуатационным требованиям и требованиям к отчетности, соответствующим наилучшим имеющимся методам	Необходимо рассмотреть основные и дополнительные меры, перечисленные в табл. 2 (см. ниже)	Технико-эксплуатационные требования к количеству токсичных выбросов: < 0.2 нг TEQ/м^3 выброса для ПХДД/ПХДФ < 20 мг/м^3 выброса для твердых частиц

Table 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению для железорудных агломерационных установок

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
Основные меры			
Неизменный, устойчивый режим работы агломерационной установки	Режим эксплуатации агломерационной ленты должен обеспечивать поддержание неизменных, устойчивых условий всего процесса (т.е. обеспечивать работу в стационарном режиме, с минимизацией сбоев процесса) для минимизации образования и выброса ПХДД, ПХДФ и других загрязнителей	Параметры оптимизации работы ленты: • Минимизация простоев • Устойчивая скорость ленты • Состав слоя агломерационной шихты • Высота слоя агломерационной шихты • Присадки (например, обожженная известь) • Минимизация содержания масел • Минимизация инфильтрации воздуха	Такой подход будет способствовать повышению производительности, улучшению качества агломерата и повышению энергетической эффективности установки
Непрерывный мониторинг параметров	Для обеспечения оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и систем кондиционирования отходящих газов следует применять систему непрерывного мониторинга параметров. Операторы должны	Следует найти корреляционные зависимости между значениями параметров и выбросами из дымовых труб (в условиях устойчивого режима). Выявленные параметры в дальнейшем подвергаются непрерывному	

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
	подготовить привязанный к объекту план непрерывного мониторинга параметров системы и вести отчетность, документирующую выполнение плана	мониторингу и сравниваются с их оптимальными значениями. При значительных отклонениях в системе приводится в действие аварийная сигнализация для принятия корректирующих мер	
Рециркуляция отходящих газов	Отходящие газы следует возвращать для рециркуляции на агломерационную ленту, что снижает до минимума выбросы загрязнителей и уменьшает количество отходящих газов, требующих обезвреживания в конце производственного процесса	Рециркуляция отходящих газов от всей агломерационной ленты или ее отдельных участков может снизить до минимума образование и выброс загрязнителей	Эта технология обеспечивает только умеренное ограничение образования и выброса ПХДД/ПХДФ
Выбор загружаемого сырьевого материала: Минимизация использования сырьевых материалов, содержащих или способствующих образованию стойких органических загрязнителей	Рекомендуется регистрировать входные параметры загружаемого материала и находить альтернативные решения по использованию сырья и (или) методы минимизации потребления нежелательных исходных материалов. Следует разработать и внедрить документированные методики внесения надлежащих изменений	Примеры: • Удаление загрязнителей из сырьевого материала (например, обезжириванием вторичной окалины) • Замена материала (например, замена коксовой мелочи антрацитом) • Недопущение использования загрязненного материала (например, пыли агломерата, уловленной электростатическим фильтром) • Установление ПДК нежелательных веществ (например, содержание масел в загружаемом материале не должно превышать 0,02%)	
Подготовка загружаемого сырьевого материала	Перед подачей на агломерационную ленту тонкодисперсные сырьевые материалы (например, уловленные пыли) должны быть окомкованы , а все загружаемые материалы тщательно смешаны между		Эти меры сводят к минимуму захват загрязнителей отходящими газами и их неорганизованный выброс в атмосферу

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
	собой		
Дополнительные меры			
Следующие дополнительные меры способны эффективно уменьшить выбросы ПХДД/ПХДФ и представляют примеры лучших имеющихся технологий			
Адсорбция/ абсорбция в сочетании с высоко-эффективным обеспыливанием	В случае применения этой технологии должны быть предусмотрены стадия адсорбционной очистки и высокоэффективная система улавливания частиц как ключевые компоненты системы кондиционирования отходящих газов	Продемонстрированы два метода адсорбционной очистки: • Метод, основанный на регенерации активированного угля, при котором отходящие газы сначала подвергают очистке электрофильтром и пропускают через подвижный адсорбционный слой (древесного угля) для поглощения ПХДД/ПХДФ и фильтрации частиц, после чего адсорбирующий материал регенерируется. • Введение активированного угля, лигнита или другого подобного адсорбирующего материала в газовый поток с последующим обеспыливанием тканевого фильтра	Эти методы позволяют получить следующие уровни концентрации токсичных загрязнителей в выбросах: < 0,3 нг TEQ/м^3 0,1- 0,5 нг TEQ/м^3
Тонкая очистка отходящих газов мокрым скруббером	Этот метод предусматривает предварительную очистку противоточным мокрым скруббером, где газы подвергаются охлаждению и очистке от крупных частиц, а затем обработке в скруббере тонкой очистки спутной струей тонкодисперсного водного аэрозоля высокого давления, уносящей мелкие частицы и др. загрязнения		Система тонкой очистки мокрым скруббером под торговым названием Airfine®, разработанная австрийской фирмой Voest Alpine Industries, снижает концентрации токсичных загрязнений в выбросах до 0,2-0,4 нг TEQ/м^3
Нижеуказанные дополнительные меры сами по себе не представляют наилучших имеющихся технологических решений. Для эффективной минимизации образования и снижения концентрации ПХДД, ПХДФ и других стойких органических загрязнителей и снижения их концентрации в выбросах эти меры следует принимать в сочетании с другими упоминаемыми здесь мерами			
Обеспыливание отходящих	Отходящие газы подлежат обеспыливанию с	Тканевые фильтры снижают концентрацию	Другие известные методы обеспыливания

Меры	Описание	Соображения	Прочие замечания
газов	применением высокоэффективных методов, так как это позволяет свести к минимуму выбросы ПХДД/ПХДФ. Рекомендуемым наилучшим имеющимся методом обеспыливания является применение тканевых фильтров. На участках загрузки и разгрузки агломерационной ленты должны быть предусмотрены регулируемые вентиляционные укрытия для локализации и обеспыливания неорганизованных выбросов	твердых частиц в выбросах отходящих газов агломерационного процесса до уровней от менее чем 10 мг/м^3 до 30 мг/м^3	предусматривают применение электростатических фильтров и высокоэффективных скрубберов. В нормальных условиях эксплуатации эти методы позволяют снизить концентрацию твердых частиц до уровней от менее чем 30 мг/м^3 до 50 мг/м^3
Локализация выбросов агломерационной ленты устройством вентиляционных укрытий	Агломерационная лента должна быть ограждена вентиляционными укрытиями для минимизации неорганизованных выбросов процесса		Ограждение агломерационной ленты вентиляционными укрытиями открывает возможность применения других методов, например рециркуляции отходящих газов

7. Достижимые уровни эксплуатационной эффективности

Достижимые уровни эксплуатационной эффективности установлены только для выбросов ПХДД/ПХДФ. Для других химических веществ, перечисленных в Приложении С, как и для выбросов в другие среды, уровни эксплуатационной эффективности не установлены.

Достижимые уровни эксплуатационной эффективности по выбросам ПХДД/ПХДФ от железорудных агломерационных установок указаны в табл. 3.

Таблица 3. Достижимые уровни эксплуатационной эффективности по выбросам ПХДД/ПХДФ

Тип источника	Предельные значения концентрации токсичных выбросов
Новые установки	< 0,2 нг TEQ/н.м^3
Адсорбция/абсорбция и высокоэффективное обеспыливание	0,1 – 0,5 нг TEQ/н.м^3
Система с мокрыми скрубберами тонкой очистки	0,2 – 0,4 нг TEQ/н.м^3

Ссылки на литературу

ECSC (European Coal and Steel Community). 2003. *The Impact of ECSC Steel Research on Steel* Production *and Sustainability*. www.stahl-online.de//medien_lounge/medieninformationen/hintergrundmaterial.htm.

Entec UK Ltd. 2003. *Development of UK Cost Curves for Abatement of Dioxins Emissions to Air, Final Report*. Draft for consultation, November 2003.

Environment Canada. 2001. *Environmental Code of Practice for Integrated Steel Mills – CEPA 1999 Code of Practice*. Public Works and Government Services, Canada.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Integrated Iron and Steel Manufacturing: Final Rule*. 40 CFR Part 63, Federal Register 68:97. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov.

European Commission. 2000. *Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hofstadler K. et al. 2003. *Dioxin at Sinter Plants and Electric Arc Furnaces – Emission Profiles and Removal Efficiency*. Voest Alpine Indstrienlagenbau GmbH, Austria. g5006m.unileoben.ac.at/downloads/Dioxin.doc.

IPPC (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau). 2001. *Guidance for the Coke, Iron and Steel Sector*. Sector Guidance Note IPPC S2.01. UK Environment Agency.

Kasai E. et al. 2001. "Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process." *ISIJ International* 41:1.

Lankford W.T., Samways N.L., Craven R.F. and MacGannon H.E. (eds.) 1985. *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 10th Edition. Association of Iron and Steel Engineers, USA.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. "Best Available Techniques for Controlling Emission of Heavy Metals." Annex III, *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Pollution on Heavy Metals*. UNECE, Geneva. www.unece.org.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Wang L.-C. et al. 2003. "Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Stack Flue Gases of Sinter Plants." *Chemosphere* 50:9.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. *Research on Technical Pollution Prevention Options for Iron Sintering*. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada. www.ccme.ca/assets/pdf/df_is_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf

(iii) Вторичное производство алюминия

Резюме

Вторичное производство алюминия включает производство алюминия из вторичного алюминиевого сырья, обрабатываемого путем предварительной обработки, плавления и рафинирования.

Используются различные виды топлива, флюсов и сплавов, а удаление магния производится путем добавления хлора, хлорида алюминия или хлорированных органических соединений. Химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возможно происходят из органических веществ, хлорсодержащих соединений, и в результате температур от 250° до 500° С.

Наилучшие имеющиеся методы включают использование высокотемпературных печей, не содержащих масел и хлора компонентов (при наличии альтернатив), дожигателей с системой резкого охлаждения, адсорбции активированным углем и тканевых противопыльных фильтров.

1. Описание технологического процесса

Процессы выплавки вторичного алюминия зависят от загружаемого сырьевого материала. Предварительная обработка, тип печи и флюсы варьируют от установки к установке. Производственные процессы охватывают предварительную обработку лома и плавку с рафинированием. Методы предварительной обработки включают в себя механическую, пирометаллургическую и гидрометаллургическую очистку. Плавка осуществляется в отражательных или вращающихся печах.

В состав загружаемого материала входят производственный лом, использованные канистры, фольга, прессованные профили, различные виды промышленного скрапа, токарная стружка и старый прокат или литой металл. Огарки и соляные шлаки от процесса вторичной плавки также используются в качестве вторичного сырья. Предварительная сортировка лома по желаемым группам сплавов может сократить время переработки. Часто лом бывает загрязнен маслами или покрытиями, подлежащими удалению для уменьшения выбросов и повышения скорости плавления (European Commission, 2001, стр. 279).

Нижеприводимое краткое описание процесса заимствовано из документа EPA, 1994:

> «На большинстве предприятий по выплавке вторичного алюминия применяются периодические процессы плавки и рафинирования. В плавильной печи расплавляется лом, удаляются загрязнения и увлеченные газы. Затем расплавленный алюминий перекачивается в печь-миксер. Печи-миксеры наиболее пригодны для окончательного легирования и любых дополнительных корректировок состава, необходимых для получения алюминия, удовлетворяющего требованиям технических условий на изготовляемую продукцию. Разливка осуществляется из печей-миксеров в литейные формы либо в установки для непрерывного литья.
>
> Операции выплавки и рафинирования могут включать в себя следующие ступени: загрузка сырья, плавка, флюсование, очистка от магния, дегазация, легирование, выпуск шлака и разливка. При загрузке сырья предварительно обработанный алюминиевый лом сбрасывают в ванну расплавленного алюминия, постоянно поддерживаемую в плавильных печах. Лом, смешанный с флюсующим материалом, обычно подают в загрузочную шахту печи, где лом плавится, нагреваясь за счет теплопередачи от окружающего расплавленного алюминия. Флюсующие материалы смешиваются с загрязнителями и всплывают на поверхность алюминия, увлекая посторонние примеси и образуя барьер (толщиной до 6 дюймов), защищающий

алюминий от окисления. Для минимизации окисления алюминия (потери плавки) применяют быстрое механическое погружение лома в ванну расплава.

Очистка от магния понижает содержание магния в жидкой завалке. В прошлом, когда очистка от магния производилась жидким хлором, хлор впрыскивали в расплав снизу под давлением, и, поднимаясь на поверхность, он реагировал с магнием. Сжатый хлор освобождался через углеродные фурмы, подведенные под поверхность ванны расплава, что приводило к большому выбросу хлора. На смену методу углеродных фурм позднее пришел усовершенствованный процесс очистки алюминия от магния с дозируемой подачей хлора в нагнетательный трубопровод циркуляционного насоса. Ожидают опубликования данных о достигнутом уменьшении выбросов хлора (в форме хлористых соединений). В операциях очистки от магния применяют также другие хлорирующие реагенты, как, например, безводный хлорид алюминия или хлорорганические соединения.

Дегазацией называют процесс удаления газов, увлеченных в расплавленный алюминий. Инертные газы вдуваются под высоким давлением под поверхность расплава для его интенсивного перемешивания. В результате перемешивания увлеченные газы поднимаются на поверхность и абсорбируются плавающим флюсом.

В процессе легирования к алюминию добавляют легирующую присадку, изменяющую прочность и пластичность металла. Операция выпуска шлака физически удаляет разливкой с поверхности расплава загрязненные полутвердые флюсы с дроссом, шлаком или огарками».

Рисунок 1. Выплавка вторичного алюминия

Источник: EPA 1994.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), вероятно, объясняется наличием органических загрязнителей и пластмасс в загружаемом материале с добавлением хлора и хлоридов в процессе плавки.

2.1. Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного алюминия

(European Commission, 2001, стр. 294–300)

Возможные выбросы в атмосферу включают в себя пыль, соединения металлов, хлориды, оксиды азота (NO_x), диоксид серы (SO_2) и органические соединения, например такие, как ПХДД/ПХДФ и монооксид углерода (CO). Возможно также выделение аммиака при нарушении правил хранения, обработки и транспортировки металлургических шлаков. Соединения хлора можно удалить, используя мокрые или сухие скрубберы, а их образование свести к минимуму строгим контролем и правильным применением смесей хлора и инертных газов. Для уменьшения выбросов NO_x и SO_2 можно применять горелки с низким выходом оксидов азота и низкосернистые топлива.

> «Дожигание применяется для разрушения органических веществ, улетучивающихся из зоны горения; вместе с тем можно практиковать впрыск очищающих веществ, например извести, бикарбоната натрия и углерода. В большинстве установок для

удаления пыли используют (высокоэффективные) рукавные фильтры или керамические фильтры; при этом концентрация пыли в выбросах может лежать в пределах от 0,6 до 20 мг/н.м3. Перед фильтрами для их защиты часто устанавливают искрогаситель или камеру охлаждения. Существует возможность регенерации энергии, и обычно для этой цели используют рекуперативные горелки» (European Commission, 2001).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются в процессе плавки неблагородных металлов в числе продуктов неполного сгорания или возникают путем de novo синтеза при наличии в загружаемом материале органических и хлорсодержащих веществ, например таких, как масла и пластмассы. Вторичное сырье часто состоит из загрязненного лома.

«В присутствии масел и других органических материалов на ломе или при наличии иных источников углерода (частично выгоревшие топлива и восстановители, например кокс) могут возникать мелкие частицы углерода, способные реагировать с неорганическими хлоридами или органически связанным хлором в диапазоне температур 250-500 °C с образованием ПХДД/ПХДФ. Этот процесс, получивший название «de novo синтез», катализируется в присутствии таких металлов, как медь или железо.

Несмотря на то, что ПХДД/ПХДФ разрушаются при высокой температуре (выше 850 °C) в присутствии кислорода, процесс de novo синтеза по-прежнему возможен, так как газы при охлаждении проходят через так называемое «окно преобразования». Это окно может существовать в системах термического обезвреживания выбросов и относительно холодных частях печи, а именно в зоне загрузки. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны нежелательные химические преобразования, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения» (European Commission, 2001, стр. 133).

«Неполное сгорание топлива или органических компонентов загружаемого материала может стать причиной выброса органических веществ. Для оптимизации процесса горения применяют эффективные средства автоматического регулирования горелок и печи. Если с сырьем в печь попадают органические вещества, следует обеспечить максимальную интенсивность их горения. Сообщается, что предварительная очистка лома с удалением большей части органического материала повышает скорость плавления. Применение смесей хлорсодержащих соединений для дегазации и удаления магния, как и применение хлоридов (соляной флюс), создает источник хлора для возможного образования ПХДД/ПХДФ» (European Commission, 2001, стр. 297).

2.3. Сбросы загрязняющих веществ в другие среды

(European Commission, 2001, стр. 294–300)

«Производство алюминия из вторичных сырьевых материалов является принципиально сухим процессом. В объем стоков рассматриваемого производства обычно входят только охлаждающая вода, часто направляемая на рециркуляцию, и дождевые стоки с промышленной площадки и крыш. Дождевые стоки могут быть загрязнены При открытом хранении таких сырьевых материалов, как замасленный лом, и наличии твердых отложений дождевые стоки могут быть загрязнены.

При использовании хлоридов калия и натрия для создания на поверхности расплавленного металла защитного слоя, препятствующего окислению, повышающего выход металла и термический кпд процесса, образуются соляные шлаки. Такие шлаки, обычно получаемые во вращающихся печах, могут оказывать неблагоприятное влияние на окружающую среду при захоронении в землю.

Металлургические шлаки используют в качестве сырья в других цехах предприятий по производству вторичного алюминия и иногда подвергают предварительной обработке (размолу и воздушной классификации) для отделения алюминия от глинозема. Отработанные фильтры металлургического производства обычно идут в отходы. В некоторых случаях, при использовании бикарбоната натрия для очистки газа, твердые остатки можно регенерировать с помощью соляного флюса. Альтернативный метод обработки пыли, уловленной фильтрами, состоит в ее прокаливании для разрушения диоксинов. Материалы футеровки печей и пыль можно регенерировать, применяя процесс обработки соляным шлаком, либо удалять для захоронения».

3. Рекомендуемые технологические процессы

Технологическая подготовка производства и структура технологического процесса могут варьироваться в зависимости от характеристик загружаемого материала и методов контроля качества. Наилучшими известными технологическими процессами производства вторичного алюминия признаны процессы, основанные на использовании вращающейся печи, поворотной вращающейся печи, индукционной печи и шахтной печи системы Мелтоуэра (Meltower). Все технологии должны предусматривать применение надлежащих систем сбора и очистки отходящих газов.

Информация об альтернативных процессах выплавки вторичного алюминия отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассматриваются основные и дополнительные меры по уменьшению образования ПХДД/ПХДФ и устранению этих загрязнителей из газовых выбросов.

4.1. Основные меры

К основным мерам относят внедрение методов предотвращения загрязнения, направленных на уменьшение или устранение образования и выброса стойких органических загрязнителей. К их числу принадлежат:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Для уменьшения образования ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании или возникновения этих веществ в результате de novo синтеза следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале. Плавке должна предшествовать сортировка загружаемого материала, производимая с учетом типа печи и системы обезвреживания выбросов и позволяющая передать сырье, не пригодное для данной печи, на другие производственные объекты, более приспособленные для его переработки. Это позволит избежать или свести к минимуму использование хлорсодержащих соляных шлаков при плавке.

Металлолом в процессе предварительной обработки должен быть очищен от масел, красок и пластмасс. Удаление органических и хлорсодержащих соединений ограничит возможность образования ПХДД/ПХДФ. К применяемым методам очистки относятся центрифугирование с абразивной стружкой, сушка в абразивной среде и другие способы термического удаления покрытий. За термическими процессами удаления покрытий и обезжиривания должно следовать дожигание, разрушающее все органические примеси в отходящих газах (European Commission, 2001, стр. 310).

Проводятся испытания технологии сортировки с применением лазера и вихревых токов. Эти методы в перспективе могут обеспечить более эффективный выбор материалов для утилизации и позволят получать на заводах по переработке вторичного сырья сплавы алюминия желаемого состава (European Commission, 2001, стр. 294–300).

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например поддерживать температуру печи выше 850 °C, что необходимо для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мероприятий по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в единичных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ планирование мероприятий по уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации таких параметров, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также автоматического управления заслонками газоотводящих каналов. Основные меры связаны с использованием методов предотвращения загрязнения, основанных на уменьшении или устранении образования и выброса стойких органических загрязнителей.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры предусматривают применение методов борьбы с загрязнением среды. Эти методы не устраняют образование загрязнителей, но служат для ограничения и предотвращения выбросов в атмосферу.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Выбросы в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях технологического процесса. Рекомендуется применять герметизированные системы загрузки и печи. Для контроля неорганизованных выбросов рекомендуется поддерживать в печи разрежение, предотвращающее утечки. Если герметизировать установку невозможно, рекомендуется локализовать выбросы устройством дымоотводящих зонтов. Может оказаться необходимым устройство внешней оболочки печи или реактора. Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, то возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха следует обеспечить устройством внешней оболочки печи (European Commission, 2001, стр. 187–188).

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли следует удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Собранная пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для уничтожения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов. Вопрос применения того или иного метода очистки газового потока (тканевые фильтры, мокрые или сухие скрубберы, керамические фильтры) следует решать на основе сравнительной оценки.

Обработка отходящих газов в скрубберах с бикарбонатом натрия позволяет удалить хлориды, выделяемые соляным флюсом, с образованием хлорида натрия, который может быть затем уловлен тканевыми фильтрами и вновь загружен в печь. Кроме того, применение каталитического покрытия на рукавах тканевых фильтров могло бы обеспечить окисление ПХДД/ПХДФ, адсорбированных на уловленном дисперсном материале (European Commission, 2001, стр. 294-300).

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (продуктов сгорания) следует применять для обеспечения полного сгорания органических соединений при минимальной температуре 950 °C (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250 °C. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189).

Как показали наблюдения, ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур от 250° до 500 °C и разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850 °C. Однако

возможен de novo синтез этих соединений при прохождении охлаждаемых газов через «окно преобразования», существующее в системах очистки дымовых газов и относительно холодных частях печи. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны нежелательные химические преобразования, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Рекомендуется применять очистку активированным углем, поскольку этот материал, обладая большой площадью поверхности, является идеальной средой для адсорбции ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также ввод в газовый поток углерода с последующим его улавливанием тканевыми фильтрами высокоэффективных систем пылеудаления. Могут применяться также известково-угольные смеси.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для устранения выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах для вторичной выплавки неблагородных металлов.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450 °C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980 °C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%, что позволяет рекомендовать этот метод к внедрению. Для достижения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует очистить от пыли. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

Таблица 1. Меры по внедрению рекомендуемых технологических процессов с новыми печами для выплавки вторичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Требуют рассмотрения следующие процессы: отражательная печь, вращающаяся печь, качающаяся вращающаяся печь, индукционная печь, шахтная печь системы Мелтоуэра (Meltower)	Все виды оборудования следует применять в сочетании с надлежащими системами отвода и очистки дымовых газов

Таблица 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению на установках с печами для выплавки вторичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале, чтобы ограничить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании топлива или de novo синтез этих загрязнителей	Рассмотреть процессы: • Предотвращение или минимизация применения хлоридов • Очистка металлолома от масел, красок и пластмасс в процессе предварительной обработки Применение методов термического удаления покрытий (например, центрифугирование с абразивной стружкой, сушка в абразивной среде)	Плавке должна предшествовать сортировка загружаемого материала Плавке должна предшествовать сортировка загружаемого материала, производимая с учетом типа печи и системы обезвреживания выбросов и позволяющая передать сырье, не пригодное для данной печи, на другие производственные объекты, более приспособленные для его переработки. За термическими процессами удаления покрытий и обезжиривания должно следовать дожигание, разрушающее все органические примеси в отходящих газах
Эффективное управление процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ	Минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, и автоматическим управлением заслонками газоотводящих каналов, после стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в этой области еще продолжаются
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов с целью контроля выбросов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки	Рассмотреть процессы: • Применение герметизированных систем загрузки и печей • Контроль неорганизованных выбросов с поддержанием в печи разрежения, предотвращающего утечки • Локализация выбросов устройством газоотводящих	Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционного укрытия неосуществимы, то возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха следует

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
		каналов при невозможности герметизировать установку • Устройство внешней оболочки печи или реактора	обеспечить устройством внешней оболочки печи
Высоко-эффективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов, образующиеся в процессе плавки, следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ. Надлежащая изоляция и удаление этих пылей способствуют уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу.	Рассмотреть процессы: • Применение тканевых фильтров, сухих и мокрых скрубберов и керамических фильтров • Применение каталитического покрытия на рукавах тканевых фильтров для окисления ПХДД/ПХДФ, адсорбированных на уловленном дисперсном материале	Уловленная пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов
Дожигатели и водяное охлаждение	Для обеспечения полного сгорания органических соединений при температурах > 950 °C следует применять дожигатели с последующим быстрым охлаждением горячих газов до температур ниже 250° C	Надлежит рассмотреть: • Процессы образования ПХДД/ПХДФ при 250 – 500 °C и их разрушения при температурах выше 850 °C в присутствии O_2 • Требуемое для полного сгорания количество O_2 в верхней зоне печи • Необходимость в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку охлаждение газов происходит через «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	В первую очередь следует рассмотреть возможность применения метода очистки отходящих газов активированным углем, поскольку этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ	Рассмотреть процессы: • Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора • Ввод в газовый поток угерода с последующим обеспыливанием газа тканевыми фильтрами или другими высокоэффективными обеспыливателями	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой	Надлежит рассмотреть: • Эффективность процесса	Показано, что каталитическое

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Прочие замечания
	технологии, возможность применения которой следует рассмотреть ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Каталитическое окисление с применением катализатора из драгоценных металлов преобразует органические соединения в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту	в применении к паровой фазе загрязнителей • Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO_2 в атмосферу после их охлаждения	окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить

7. Достижимые уровни эксплуатационной эффективности

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности[9] по токсичным выбросам ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичного алюминия характеризуется значением международного эквивалента токсичности < 0,1 нг I-ТЕО/нм^3.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. *Secondary Aluminium Operations*. Background Report AP-42, Section 12.8. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s08.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. “Controlling Emissions from Halogenated Solvents.” *Chemical Processing*. www.chemicalprocessing.com/Web_First/cp.nsf/ArticleID/NJEC-4VPKAW/

[9] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация по измерению токсичности содержится в Подразделе 3 Раздела I.C настоящих Руководящих принципов.

(iv) Вторичное производство цинка

Резюме

Выплавка вторичного цинка требует переработки сырьевых материалов различного происхождения, например таких, как пыли, улавливаемые в процессах производства сплавов меди и электродуговой плавки стали, остатки от измельчения стального лома и лом от процессов электролитического цинкования. Технологические процессы производства вторичного цинка охватывают сортировку исходного сырья, его предварительную очистку, дробление, вытопку в специальных печах при 364 °C, плавление в плавильных печах, рафинирование, дистилляцию и легирование. Присутствие в сырье масел и пластмасс и обработка в интервале температур между 250° и 500 °C могут повлечь образование химических веществ, перечисленных в Приложении C стокгольмской конвенции.

К наилучшим имеющимся методам относятся очистка сырья, поддержание температур выше 850 °C, сбор дыма и газов, дожигание отходящих газов с последующим резким охлаждением, абсорбционная очистка активированным углем и обеспыливание тканевыми фильтрами.

Достижимая эксплуатационная эффективность печей для выплавки вторичного цинка: < 0,1 нг I-TEQ/нм^3.

1. Описание технологического процесса

(EPA, 1981)

Выплавка вторичного цинка требует переработки цинкового лома различного происхождения. К вторичным сырьевым материалам относятся пыли, улавливаемые в процессах производства сплавов меди и электродуговой плавки стали, остатки от измельчения стального лома и лом от процессов электролитического цинкования. Применяемая технология зависит от чистоты цинка, характера и степени загрязнения. Лом перерабатывается в цинковую пыль, оксиды цинка или слябы. Тремя общими стадиями переработки являются предварительная обработка, плавка и рафинирование.

В процессе предварительной обработки лом подвергают сортировке, зависящей от содержания цинка и технологических требований, очистке, дроблению и классификации по размеру кусков. В печи для вытопки лом нагревается до 364 °C. При этой температуре плавится только цинк, а остальные металлы остаются в твердом состоянии. Расплавленный цинк собирается на поде печи для вытопки и регенерируется. Оставшийся лом после охлаждения продают другим перерабатывающим предприятиям.

Предварительная обработка лома может включать операцию выщелачивания раствором бикарбоната натрия для преобразования оксидной пленки и металлургических шлаков в оксид цинка, подлежащий затем восстановлению в металлический цинк. Полученный оксид цинка рафинируется в печах первичной выплавки цинка.

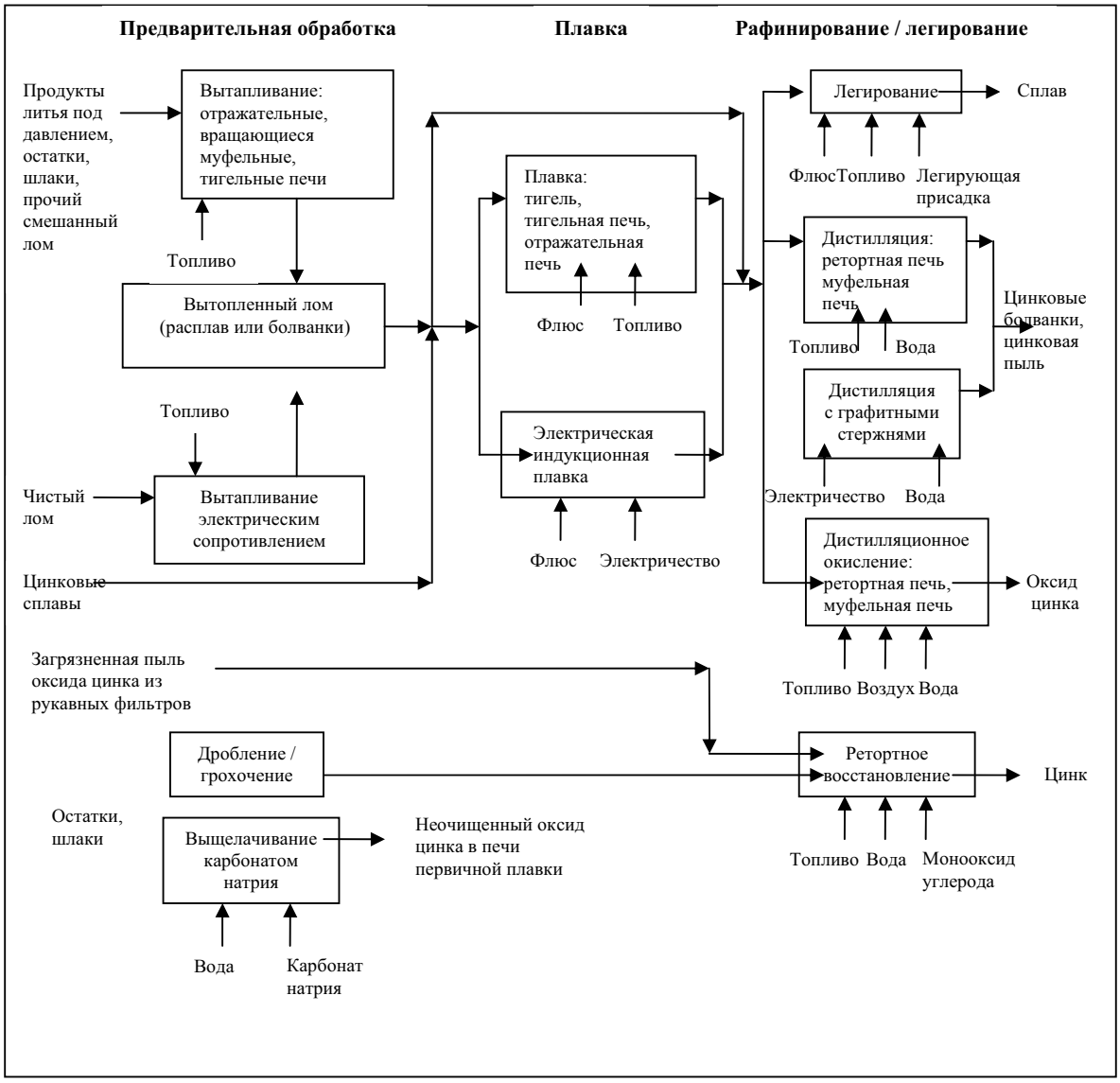
В процессах плавки применяют «котловые», тигельные, отражательные и электрические индукционные печи. Загрязнители выделяют из расплавленного цинка с помощью флюсующих материалов. В результате перемешивания флюс и загрязнители всплывают на поверхность, образуя слой скачиваемого шлака. Оставшийся цинк разливают в изложницы или в расплавленном состоянии перемещают в цех рафинирования. Сплавы могут быть получены из предварительно обработанного лома в процессах вытапливания и плавки.

Рафинирование удаляет оставшиеся загрязнители из чистого лома цинковых сплавов и цинка, испарившегося в процессе плавки в ретортных печах. Процесс дистилляции

охватывает испарение цинка при температурах от 982 °C до 1249 °C в муфельных или ретортных печах и конденсацию с получением цинковой пыли или жидкого цинка. В зависимости от температуры, времени тепловой релаксации, отсутствия или наличия кислорода и типа оборудования, используемого для конденсации паров цинка, цинк может быть получен в различных формах. Плавление в тигле представляет простую операцию плавления с косвенным обогревом, при которой конечный состав металла, отливаемого в слябы цинкового сплава, регулируется подачей лома в тигель. Этот процесс проходит без дистилляции.

Ассортимент конечных продуктов процессов рафинирования включает в себя цинковые болванки, цинковую пыль, оксид цинка и цинковые сплавы. Процесс производства вторичного цинка схематически показан на рис. 1.

Рисунок 1. Выплавка вторичного цинка



Источник: EPA 1981.

2. Источники химических веществ, перечисленные в Приложении C Стокгольмской конвенции

При наличии пластмасс и масел в загружаемом материале возможно образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ).

2.1. Общая информация о выбросах из печей для выплавки вторичного цинка

Выбросы в атмосферу от плавки вторичного цинка могут быть организованными (через систему дымовых труб) или неорганизованными в зависимости от возраста металлургической установки и применяемой технологии. Главными загрязнителями выбросов являются диоксид серы (SO_2), другие сернистые соединения и кислотные туманы, оксиды азота (NO_x), металлы (в особенности цинк) и их соединения, пыли и ПХДД/ПХДФ. SO_2 улавливают и перерабатывают в серную кислоту на установках по производству кислоты при переработке вторичного сырья с высоким содержанием серы. Неорганизованные выбросы SO_2 можно устранить применением эффективных вытяжных систем и герметизацией печей. Концентрацию NO_x в выбросах можно уменьшить, используя горелки с низким выделением оксидов азота или кислородотопливные горелки. Твердые частицы улавливаются высокоэффективными системами пылеулавливания (например, тканевыми фильтрами) и возвращаются в процесс (European Commission, 2001, стр. 359-368).

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются при плавлении неблагородных металлов в результате неполного сгорания или возникают в процессах de novo синтеза при наличии в сырьевом материале органических и хлорсодержащих соединений, например таких, как масла и пластмассы. Вторичное сырье часто состоит из загрязненного металлолома.

> «Переработка загрязненного лома, например такого, как неметаллическая фракция от дезинтеграторов, часто сопровождается образованием загрязнителей, включая ПХДД/ПХДФ. Регенерация свинца и цинка требует относительно низких температур (340° и 440 °C). Выплавка цинка может осуществляться с добавлением флюсов, в частности хлоридов цинка и магния» (UNEP, 2003, стр. 78).

Низкие температуры, применяемые при выплавке цинка, лежат непосредственно в диапазоне температур образования ПХДД/ПХДФ (250° – 500 °C). Ввод хлорсодержащих флюсов создает источник хлора. Образование загрязнителей может происходить в зоне горения при неполном сгорании органических соединений, а в секции охлаждения отходящих газов возможен процесс de novo синтеза. ПХДД/ПХДФ легко адсорбируются такими дисперсными материалами, как пыль, фильтрационная корка и продукты скруббера, и могут попадать в окружающую среду с газовыми выбросами, сточными водами и твердыми отходами производства.

> «ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур от 250° до 500 °C и разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850 °C. Однако возможен синтез de novo этих соединений при прохождении охлаждаемых газов через «окно повторного образования», существующее в системах термического обезвреживания газовых выбросов и относительно холодных частях печи, например в зоне загрузки. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в зоне температур, где возможны нежелательные химические преобразования, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

2.3. Сбросы в другие среды

Сточные воды, образуемые стоками технологического процесса, сбросом охлаждающей воды и поверхностным стоком, подвергаются обработке в очистных сооружениях. Твердые отходы процесса утилизируют, обрабатывают с целью регенерации других металлов либо устраняют безопасными методами.

3. Рекомендуемые технологические процессы

Изменения загружаемого материала и требований к качеству продукции влияют на разработку проекта и технологическую схему производства. Технологические процессы производства вторичного цинка следует применять в сочетании с эффективными системами управления ходом процесса, сбора и очистки отходящих газов. Наилучшими имеющимися технологическими методами признаны следующие:

> «Физическое разделение, плавка и другие методы высокотемпературной обработки с последующим устранением хлоридов.
>
> Применение обжиговых печей типа Waelz, циклонных или конвертерных печей для повышения температуры и испарения металлов с последующим образованием оксидов, в дальнейшем регенерируемых из газового потока на стадии фильтрации» (European Commission, 2001, стр. 396).

Информация по альтернативным процессам выплавки вторичного цинка отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры снижения степени загрязнения окружающей среды и устранения ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основные меры основаны на методах предотвращения загрязнения, ставящих целью уменьшение или устранение образования и выброса стойких органических загрязнителей. К основным мерам относятся:

4.1.1. Предварительная сортировка загружаемого материала

Цинковый лом, направляемый на плавку, подлежит очистке от масел и пластмасс, необходимой для уменьшения образования ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании органических соединений или предотвращения их возникновения в процессах de novo синтеза. Методы хранения, обращения и предварительной обработки загружаемого материала зависят от его гранулометрии, загрязнений и содержания металла.

Для удаления пластмасс можно применять измельчение и абразивную обработку в сочетании с воздушной сепарацией или разделением по плотности. После термического удаления покрытий или обезжиривания необходимо осуществить дожигание материала для разрушения всех органических веществ в отходящих газах (European Commission, 2001, стр. 232).

4.1.2. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например поддерживать температуры печи выше 850 °C для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мероприятий по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в отдельных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ обеспечение оптимальных условий эксплуатации для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации таких параметров, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также автоматического управления заслонками газоотводящих каналов.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры направлены на предотвращение загрязнения воздушной среды и предусматривают применение методов локализации и предотвращения выбросов. Эти методы не препятствуют образованию загрязнителей.

4.2.1. Улавливание дыма и газов

Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ.

> «Системы дымоулавливания можно сочетать с системами герметизации печей и проектировать с расчетом на поддержание в печах разрежения, предотвращающего утечки и неорганизованные выбросы. Можно применять системы, поддерживающие герметизацию печей, и устраивать дымоотводящие укрытия. Примерами могут служить устройства для ввода материалов через вентиляционные укрытия, фурмы или трубки и применение прочных поворотных заслонок на каналах систем загрузки. Эффективная система дымоудаления, способная обеспечить удаление дыма непосредственно от источников и автоматически включающаяся при возникновении дымовыделений, потребляет мало энергии. Наилучшая имеющаяся технология газо- и дымоудаления предусматривает применение систем с охлаждением газового потока и регенерацией тепла в случаях, когда это целесообразно, перед тканевым фильтром...» (European Commission, 2001, стр. 397).

4.2.2. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли следует удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Вопрос применения того или иного метода очистки газового потока (тканевые фильтры, мокрые или сухие скрубберы, керамические фильтры) следует решать на основе сравнительной оценки. Собранный дисперсный материал обычно возвращают на переработку в печь.

Наиболее эффективным пылеуловителем являются тканевые фильтры из высококачественных материалов. К новейшим усовершенствованиям этого вида оборудования относятся системы обнаружения отказа рукавов, способы регенерации фильтров без перерыва их эксплуатации и каталитические покрытия, способствующие разрушению ПХДД/ПХДФ (European Commission, 2001, стр. 139–140).

4.2.3. Дожигатели и водяное охлаждение

Дожигатели (продуктов сгорания) следует применять при минимальной температуре 950 °C для обеспечения полного сгорания органических соединений (Hübner et al., 2000). За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250 °C. Вдувание кислорода в верхнюю зону печи способствует полному сгоранию топлива (European Commission, 2001, стр. 189).

Как показали наблюдения, ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур от 250° до 500 °C и разрушаются в присутствии кислорода при температурах выше 850 °C. Однако возможен синтез de novo этих соединений при охлаждении газов в «окне преобразования», существующем в системах очистки дымовых газов и относительно холодных зонах печи. Чтобы свести к минимуму время пребывания реагирующих веществ в температурной зоне нежелательных химических преобразований, необходимо обеспечить надлежащее функционирование систем охлаждения (European Commission, 2001, стр. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Для удаления ПХДД/ПХДФ из отходящих газов плавильной печи может быть применен метод очистки активированным углем. Активированный уголь имеет большую площадь поверхности, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Для очистки отходящих газов можно применять реакторы с неподвижным или подвижным слоем катализатора. Возможен также

впрыск в газовый поток диспергированного угля, извлекаемого затем в виде пыли из тканевых фильтров высокоэффективных систем пылеудаления.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для ликвидации выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах вторичной выплавки неблагородных металлов.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450 °C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980 °C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для достижения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse, 2001).

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

Таблица 1. Меры по внедрению рекомендуемых технологических процессов с новыми печами для выплавки вторичного цинка

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Для применения в новых установках следует рассмотреть различные рекомендуемые процессы плавки	Требуют рассмотрения следующие процессы: • Физическое разделение, плавка и другие методы высокотемпературной обработки с последующим удалением хлоридов • Применение обжиговых печей типа Waelz, циклонных или конвертерных печей для повышения температуры и испарения металлов с последующим образованием оксидов, в дальнейшем регенерируемых из газового потока на стадии фильтрации	Эти процессы надлежит применять в сочетании с надлежащими системами отвода и очистки дымовых газов

Table 2. Обзор основных и дополнительных мер, рекомендуемых к внедрению на установках с печами для выплавки вторичного цинка

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Цинковый лом, направляемый на плавку, подлежит очистке от масел и	Рассмотреть процессы: • Удаление пластмасс посредством измельчения и абразивной обработки	Термические процессы снятия покрытий и обезжиривания должны дополняться последующим

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	пластмасс, чтобы уменьшить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании органических соединений или их возникновение в результате de novo синтеза	сырья в сочетании с воздушной сепарацией или разделением по плотности • Удаление масел в процессах термического снятия покрытий и обезжиривания	дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящих газах
Эффективное управление процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, способствующих минимизации образования ПХДД/ПХДФ	Минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, контролем состава газовых выбросов и автоматическим управлением заслонками газоотводящих каналов после стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в данной области еще продолжаются
Дополнительные меры			
Улавливание дыма и газов	Эффективное улавливание дыма и газов должно осуществляться на всех стадиях процесса плавки с целью контроля выбросов ПХДД/ПХДФ	Рассмотреть: • Системы герметизации печей, обеспечивающие поддержание в печах разрежения, предотвращающего утечки и неорганизованные выбросы • Устройство газоотводящих укрытий • Ввод материалов через вентиляционные укрытия, фурмы или трубки и применение прочных поворотных заслонок на каналах систем загрузки	Наилучшая имеющаяся технология газо- и дымоудаления предусматривает применение систем с охлаждением газового потока и регенерацией тепла, когда это целесообразно, перед тканевым фильтром, исключая случаи, когда эти операции интегрированы в процесс производства серной кислоты
Высоко-эффективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов, образующиеся в процессе плавки, следует удалять, так как эти дисперсные материалы имеют большую площадь поверхности, легко адсорбирующей ПХДД/ПХДФ. Удаление этих пылей способствует	Рассмотреть: • Применение тканевых фильтров, мокрых или сухих скрубберов и керамических фильтров	Наиболее эффективным пылеуловителем являются тканевые фильтры из высококачественных материалов. Уловленный дисперсный материал подлежит переработке в печи для регенерации металла

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
	уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу		
Дожигатели и водяное охлаждение	Дожигатели следует применять при температурах выше 950 °C для обеспечения полного сгорания органических соединений. За этой стадией должно следовать быстрое охлаждение горячих газов до температур ниже 250 °C	Надлежит рассмотреть: • Процессы образования ПХДД/ПХДФ при 250° – 500 °C и их разрушения при температурах выше 850 °C в присутствии O_2 • Требуемое для полного сгорания количество O_2 в верхней зоне печи • Потребность в надлежащих системах охлаждения для минимизации времени нежелательных химических преобразований	Синтез de novo загрязнителей все еще возможен, поскольку охлаждение газов происходит через «окно преобразования»
Адсорбция на активированном угле	В первую очередь следует рассмотреть возможность применения метода очистки активированным углем, так как этот материал, имеющий большую площадь поверхности, является идеальной средой, способной адсорбировать ПХДД/ПХДФ из отходящих газов	Рассмотрению подлежат: • Обработка активированным углем в реакторах с неподвижным или подвижным слоем катализатора • Впрыск в газовый поток диспергированного угля, извлекаемого затем из фильтров в виде пыли	Возможно также применение известково-угольных смесей
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, возможность применения которой следует рассмотреть ввиду ее высокой эффективности и низкого энергопотребления. Процесс каталитического окисления преобразует органические соединения в воду, CO_2 и соляную кислоту в присутствии катализатора из драгоценных металлов	Надлежит рассмотреть: • Эффективность процесса в применении к паровой фазе загрязнителей • Процесс очистки получаемой соляной кислоты в скрубберах с выбросом воды и CO_2 в атмосферу после их охлаждения	Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%. Для обеспечения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует обеспылить

7. Достижимые уровни эксплуатационной эффективности

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности[10] по токсичным выбросам ПХДД/ПХДФ из печей для выплавки вторичного цинка составляет менее 0,1 нг TEQ/н.м^3.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1981. *Secondary Zinc Processing*. Background Report AP-42, Section 12.14. epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s14.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing*. www.chemicalprocessing.com/Web_First/cp.nsf/ArticleID/NJEC-4VPKAW/.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf

[10] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} кг (1×10^{-9} г); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация по измерению токсичности содержится в Подразделе 3 Раздела I.C настоящих Руководящих принципов.

Раздел VI
Общие указания и руководящие принципы для категорий источников, приведенных в Части III Приложения С

VI.A. Открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок

Резюме

Открытое сжигание – экологически неприемлемый процесс, в котором образуются химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, и многочисленные другие загрязняющие окружающую среду продукты неполного сгорания. В соответствии с Приложением С, Часть V, Раздел А, подпараграф (f) Стокгольмской конвенции наилучшей рекомендацией является максимальное сокращение количества материалов, удаляемых путем открытого сжигания, с конечной целью полного отказа от этого метода.

К другим рекомендациям, которые могут способствовать улучшению ситуации в отношении сжигаемых материалов, относятся: избегать сжигания несгораемых материалов, таких как стекло и массивные металлические матералы, влажные отходы и трудносжигаемые материалы; избегать отходов с высоким содержанием хлора как в составе неорганических хлоридов (например, соли), так и в составе хлорированных органических веществ (например, ПВХ); и избегать материалов, содержащих даже в малых количествах такие каталитические металлы как медь, железо, хром и алюминий. Подлежащие сжиганию материалы должны быть сухими, однородными или хорошо перемешанными и иметь низкую плотность (например, непрессованные отходы).

В отношении самого процесса сжигания необходимо выполнять следующие рекомендации: обеспечивать подачу достаточного количества воздуха; поддерживать устойчивое горение иди стабильную потерю массы; сводить к минимуму тление, возможно даже путем прямого тушения; и ограничивать горение небольшим, активно перемешиваемым и хорошо вентилируемым пламенем, а не вести сжигание в больших плохо вентилируемых отвалах или контейнерах.

1. Общие указания

Для жителей многих стран мира открытое сжигание является самым дешевым, легким и наиболее гигиеничным средством уменьшения объема и уничтожения горючих материалов. Это особенно справедливо для людей, не имеющих доступа к организованному обращению с отходами и вынужденных пользоваться своими собственными устройствами для удаления материалов. И все же открытое сжигание является экологически неприемлемым процессом, в котором образуются химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, а также другие загрязняющие окружающую среду продукты неполного сгорания.

В принципе открытое сжигание следует просто запретить. Хотя настоящий документ содержит указания по практике открытого сжигания, они не устраняют экологического вреда и не должны рассматриваться как лицензия на продолжение практики открытого сжигания. Этот документ предлагается с оговоркой, что открытое сжигание следует свести к минимуму и устранить как можно скорее и там, где это осуществимо. В тех случаях, когда отсутствуют альтернативные методы удаления или утилизации материалов вследствие отсутствия или недоступности инфраструктуры, либо требуется санитарно-гигиеническое удаление какого-либо необычного материала для борьбы с болезнью или вредителями, открытое сжигание может потребоваться как последнее средство (Токсическая стратегия двух наций в районе Великих Озер, 2004). Однако бытовые отходы никогда не следует сжигать в таких бытовых сжигающих устройствах как кухонные плиты, камины или печи (см. Раздел VI.C настоящего документа).

Открытое сжигание отходов, в том числе сжигание отходов на свалках с целью уменьшения объема накопившихся материалов, указано в Приложении С, Часть III Стокгольмской конвенции как непреднамеренный источник стойких органических загрязняющих веществ. Более того, в подпараграфе (f) Приложения С, Часть V, Раздел А указывается цель «прекращения открытого или иного неконтролируемого сжигания отходов, включая сжигание свалок мусора».

Хотя для Стокгольмской конвенции представляют обзабоченность такие стойкие органические загрязнители как полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ), являющиеся продуктами неполного сгорания, открытое сжигание ответственно за образование токсичных побочных продуктов, выходящих далеко за рамки названных химических веществ. В число других побочных продуктов входят полициклические ароматические углеводороды, образуемые при горении твердые частицы, бензол и окись углерода. Вне зависимости от конкретного химического вещества, открытое сжигание всегда сопровождается дымом и неприятными запахами, которые в лучшем случае раздражают, а в худшем – опасны для здоровья. Ликвидация перечисленных в Стокгольмской конвенции стойких органических загрязнителей не понизит выбросы при открытом сжигании в такой степени, чтобы можно было признать открытое сжигание предпочтительным для окружающей среды способом удаления отходов. Необходимо, чтобы главное внимание при осуществлении рекомендаций Стокгольмской конвенции было обращено на установление альтернатив открытому сжиганию, а не на простые попытки усовершенствовать плохую практику. Выполнение этого указания не следует рассматривать как одобрение или обоснование.

Усилия по уменьшению открытого сжигания должны быть сосредоточены на получении поддержки правительственных органов, частного сектора и общественности в поиске альтернативных вариантов обработки изделий с закончившимся сроком службы и управления отходами. Правительственные органы, ответственные за общественную политику в области охраны здоровья и образования, должны так же глубоко заниматься этими поисками, как и органы, ответственные за политику, проводимую в отношении отходов. Технические руководящие принципы, принятые Базельской конвенцией, содержат основные указания по альтернативам открытому сжиганию и по их осуществлению (Basel Convention Secretariat, 1994). Странам следует усиленно заниматься определением и осуществлением надежных практических методов, включающих в себя уменьшенное использование ресурсов, повторное использование материалов, рециркуляцию материалов, компостирование отбросов, современные методы гигиенического удаления мусора на свалки и мусоросжигание с использованием наилучших имеющихся методов. Мероприятия по выполнению Конвенции и ее механизм финансирования могут оказать помощь при моделировании систем управления отходами, альтернативных открытому сжиганию.

В этом разделе указаний рассматривается ряд конкретных видов открытого сжигания, объединенных в группы, для которых средства уменьшения выбросов стойких органических загрязнителей аналогичны (Lemieux, Lutes и Santoianni, 2004). Случайные возгорания и преднамеренное сжигание не относящихся к отходам материалов здесь не рассматриваются, однако они также могут быть источниками стойких органических загрязнителей. Стороны Стокгольмской конвенции призваны предпринимать шаги по предотвращению аварийного сжигания биомасс всех типов, а также случайных пожаров в жилом секторе, офисах и автомобилях. Стороны могут также поставить вопрос об ограничениях на фейерверки или иные увеселительные мероприятия, связанные с открытым горением.

1.1. Общие вопросы процесса сжигания

1.1.1. Процесс сжигания

В краткосрочном плане там, где отсутствуют реальные средства устранить все места открытого сжигания, наилучший выход состоит в уменьшении количества материалов,

уничтожаемых с помощью открытого сжигания. Такой подход согласуется со Стокгольмской конвенцией и ее целью ликвидации открытого сжигания.

К другим рекомендациям, которые могут способствовать улучшению ситуации, относятся следующие (Gullett, 2003):

В части сжигаемых материалов:

- Следует избегать сжигания негорючих материалов (например, стекла и насыпных металлических деталей), влажных отходов и трудносжигаемых материалов;
- Следует избегать сжигания отходов с высоким содержанием хлора как в составе неорганических хлоридов (например, соли), так и в составе хлорированных органических веществ (например, ПВХ) (Lemieux с сотр., 2003);[1]
- Следует избегать сжигания материалов, содержащих даже в малых количествах такие каталитические металлы как медь, железо, хром и алюминий;
- Подлежащие сжиганию материалы должны быть сухими, однородными или хорошо перемешанными и иметь низкую плотность (например, непрессованные отходы).

В части процесса сжигания:

- Обеспечивать подачу достаточного количества воздуха;
- Поддерживать устойчивое горение или стабильную потерю массы ;
- Сводить к минимуму тление, возможно даже путем прямого тушения. Тление представляет собой фазу сжигания, характеризуемую наибольшим образованием стойких органических загрязнителей (Lemieux с сотр., 2003);
- Ограничивать горение небольшим, активно перемешиваемым и хорошо вентилируемым пламенем, а не вести сжигание в больших плохо вентилируемых отвалах или контейнерах.

Потенциально взрывоопасные вещества (например, аэрозольные баллончики, контейнеры, частично заполненные легковоспламеняющимися жидкостями) и опасные материалы следует удалять, особенно те, которые подлежат уничтожению при использовании наилучших имеющихся методов, описанных в других разделах настоящих руководящих принципов (см. Раздел V.A.i, подраздел 4 настоящих руководящих принципов).

1.1.2. Обращение с сожженными отходами

Перед тем как сожженные отходы можно будет погрузить или захоронить, их нужно полностью потушить. Невыполнение этого требования может привести к неуправляемому горению на больших площадях или к непрерывному тлению. Золу, полученную при сжигании смешанных отходов, следует хранить вдали от фуражных участков и зарывать в землю, а не разбрасывать по поверхности.

1.1.3. Вопросы охраны здоровья и безопасности

Помимо выполнения вышеупомянутых указаний, следует предпринимать шаги по перекрытию путей воздействия диоксинов и фуранов на человека. Общепринято считать, что наибольшее воздействие на человека оказывает пищевая цепь. Поэтому необходимые площадки для сжигания отходов следует располагать вдали от мест выращивания растений и животных, осуществляемого с целью приготовления пищевых продуктов. Хорошей практикой считается также размещение площадок для сжигания вдали от населенных мест или, в самом крайнем случае, на подветренной стороне жилой площади.

---

[1] “Не обнаружено никакого различия в величине log (TEQ) между неорганическими (7% Cl в $CaCl_2$) и органическими источниками хлора (7% Cl в ПВХ)” (Lemieux с сотр., 2003).

Помимо изоляции граждан от связанных с открытым сжиганием дурных запахов, неудобств и потенциальной опасности токсического воздействия, во всех случаях (будь то на свалке или на отдаленной мусоросжигающей установке) персонал, выполняющий сжигание, должен находиться на подветренной стороне от горящих отходов и не соприкасаться с ними. Можно порекомендовать использование такой защитной спецодежды как перчатки, сапоги и комбинезоны, а также респираторов и защитных очков.

1.1.4. Временные технологии

Для сжигания мусора промышленностью выпускаются устройства, которые поставщики называют «мусоросжигающими установками». В некоторых случаях эти устройства могут быть очень простыми и выполняться в виде стальных барабанов или бочек, которые содержат отходы, но не обеспечивают наилучших имеющихся методов сжигания. В рамках настоящих указаний мы рассматриваем открытое сжигание как любую форму горения удаляемых отходов (в кучах, металлических бочках или печах), которое не удовлетворяет нормативам выбросов при мусоросжигании (с использованием наилучших имеющихся методов) городских, медицинских или опасных отходов, определенных одной из Сторон.

2. Преднамеренное сжигание биомасс

2.1. Сельскохозяйственные и зерновые остатки, порубочные остатки очищаемых от леса участков

2.1.1. Состав материала

В общем случае этот материал представляет собой биомассу – деревья, траву и другую растительность. В зависимости от местонахождения, этот материал может включать в себя сизаль, кофейную лузгу, кукурузные и маисовые кочерыжки и стебли, жом сахарного тростника и рисовую шелуху. При этом материал может быть составлен из свежесобранных растений, валежника или порубленных и высушенных растительных остатков. Преднамеренное сжигание не представляет собой хорошо управляемого процесса, несмотря на то, что географические границы подлежащего сжиганию материала могут быть достаточно хорошо определены.

Материалы биомассы изменяется по содержанию в них влаги (в живом растении больше, чем в сжатом; во влажный сезон больше, чем в сухой; при меньшей влажности меньше, чем при высокой), по топливной плотности (масса в расчете на гектар и степень уплотненности или иная мера) и по видам. Материалы биомассы изменяются по содержанию в них естественного хлора, а могут содержать химические вещества, попавшие в них при обработке (хлорированные пестициды или удобрения), а также металлы, способные служить катализаторами в реакциях образования стойких органических загрязнителей (например, медь, которая содержится в дереве, обработанном медно-хромовым арсенатом) , или ингибиторы (сера, азотосодержащие материалы). При этом все они могут влиять на образование стойких органических загрязнителей во время неконтролируемого сжигания. Имеются опубликованные результаты некоторых исследований по крупномасштабному сжиганию биомассы (Lobert с сотр., 1999; Nussbaumer и Hasler, 1998; Gullett и Touati, 2003; Gullett и Touati, 2002).

2.1.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

Предписываемое правительством сжигание может быть разрешено по соображениям экономической выгоды (снижение стоимости), сельскохозяйственной выгоды (зола для обработки почвы), борьбы с термитами, пресмыкающимися или иными вредителями, а также по соображениям удобства или восстановления земель. В каждом из этих случаев правительство имеет право отобрать разрешение на такое сжигание и объяснить общественности вредную природу открытого сжигания, особенно если сжигание ведется в больших масштабах. В некоторых случаях (например при борьбе с термитами) открытое сжигание биомассы может оказаться наименее проблематичным с экологической точки

зрения решением. Определяющим соображением может стать высокая стоимость или отсутствие альтернативных средств удаления биомассы либо возможности по управлению окружающей средой.

2.1.3. Методы и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

Там где это возможно, механизированная уборка урожая, объединенная с альтернативными неразрушающими методами использования собранных материалов, может понизить необходимость в проводимом беспорядочном массовом сжигании. В животноводческих районах материал можно собирать для силосования. Траву можно высушивать на сено; другие отходы зерновых культур можно обрабатывать с целью получения фуража, ферментации, разложения на месте или в компостных ямах; деревья качественных пород могут быть использованы как лесоматериал; отходы со скотных дворов можно компостировать и использовать в качестве удобрения для почвы; некоторые нетрадиционные виды биомассы можно применять в качестве сырьевого материала при изготовлении бумаги. В большинстве случаев эти альтернативные методы требуют также наличия рынка и инфраструктуры.

Экономически выгодные результаты можно получить, если компостировать остатки сельскохозяйственных растительных культур, особенно в районах с бедными почвами. Методы нулевого сжигания, описанные в трудах Ассоциации стран южно-восточной Азии, следует применять всюду, где это применимо для региона и сельскохозяйственных культур (ASEAN Secretariat, 2003). Уменьшение и устранение выбросов стойких органических загрязнителей, образующихся при открытом сжигании, позволяет создать благоприятные условия для реформирования сельскохозяйственной практики.

2.1.4. Альтернативные методы, барьеры на пути их использования и политические инструменты для удаления барьеров

Альтернативные методы изменяются в зависимости от ситуации. К числу барьеров относятся недостаточное образование, отсутствие правительственной воли, направленной на уменьшение зависимости от открытого сжигания в деле достижения целей, и отсутствие альтернативы машинам и процессу, при которых открытое сжигание является неотъемлемой частью местного сельского хозяйства. Барьером может стать стоимость альтернативного решения любой формы, и, как и в случае проведения любых реформ, для внедрения изменений могут потребоваться или стать желательными экономические инструменты. Пониманию осуществимости альтернативных решений могут помочь демонстрационные проекты и региональные исследования.

2.1.5. Методы сжигания , особенности и средства совершенствования

Когда открытое сжигание биомассы разрешено в соответствии с правительственной политикой, следует реализовать усовершенствования процесса, отмеченные в общих указаниях. Тщательное планирование предписанных случаев сжигания, скорректированное на погодные условия, позволит улучшить контроль за выбросами и уменьшить воздействие дыма на население, находящееся на подветренной стороне. После окончания процесса сжигания может возникнуть проблема обращения с золой.

Применение химических реагентов в сельском и лесном хозяйствах следует свести к минимуму, сообразуясь с местными нуждами и пользуясь хорошей организацией руководства. Там где возможно проводить механическую вырубку и альтернативное использование собранного материала, можно избежать случайных пожаров; однако в некоторых местных ситуациях может быть разрешено небольшое сжигание биомассы в рамках общей схемы управления землями, если такое сжигание помогает предотвратить более опустошительные непреднамеренные пожары с сопутствующими им крупными выбросами стойких органических загрязнителей. Хорошо понимая возможность потери контроля над разрешенным сжиганием, следует предусматривать все целесообразные дополнительные меры по уменьшению пожаров, а именно: обучение персонала,

оборудование, планирование, а также развитие инфраструктуры (доступ, дороги) и административное планирование.

3. Открытое сжигание смешанных потребительских отходов

3.1. Бытовые отходы, сжигание на закрытых и открытых свалках, безопасные промышленные отходы

3.1.1. Состав материала

Бытовые отходы и состав закрытых и открытых свалок могут быть в качественном отношении очень похожими. Они могут существенно отличаться, когда их состав изменен в результате каких-либо программ (таких как рециркуляция, сбор утиля и металлолома, компостирование и другие виды разделения отходов), при выполнении которых удаляют конкретные потоки на пути между хозяйствами и могильником отходов. Промышленные безопасные отходы могут накапливаться в таких торговых учреждениях, как магазины, рестораны и предприятия легкой промышленности. Эти отходы отличаются в соответствии с их конкретным промышленным источником, но могут содержать и многие материалы, обнаруживаемые в бытовых отходах.

Открытое сжигание отходов явилось темой значительного исследования (Lemieux с сотр.,. 2003). Однако данных, относящихся к сжиганию отходов на открытых свалках и к стойким органическим загрязнителям, по-видимому, очень мало (Lemieux, Lutes и Santoianni, 2004).

Исследования состава отходов показывают на его изменения от страны к стране, особенно на различие состава в развитых и развивающихся странах. В развивающихся странах до 50% состава отходов может приходиться на отходы, подверженные гниению – например, на кухонные отходы. В развитых странах в отходах больше встречаются упаковочные и связанные с электроникой материалы, если только они не были удалены другими системами по обработке изделий с закончившимся сроком службы. Значительные различия могут также существовать между городскими и сельскими отходами, а также между отходами из различных регионов, независимо от их развитости. В общем случае потоки бытовых отходов и закрытых свалок содержат бумагу, пластмассы, органику (например в виде пищевого мусора), стекло, металлы, дерево, кожу и различные другие материалы. При плохо контролируемых условиях в считающиеся безопасными закрытые и открытые свалки могут попасть такие опасные бытовые отходы как чистящие средства, краски и растворители.

Управленческие методы позволяют изменить состав и работу закрытой или открытой свалки. В современной разбитой на отсеки закрытой свалке к мусору ежедневно добавляют покрытие, состоящее из грунта или глины. По сравнению с такой свалкой традиционная открытая свалка организована значительно хуже.

Разбиение на отсеки, добавление инертных материалов (ежедневное покрытие) и прессование со временем уменьшают влажность свалки, но при этом уменьшается и вероятность самовозгорания. Горение традиционных свалок более вероятно.

На всех площадках удаления отходов генерируется некоторое количество горючего газа (например, метана), что происходит из-за анаэробного разложения находящихся внутри свалки органических материалов. Если образование такого газа не контролировать, он становится очень горючим топливом, воспламеняемым либо самостоятельно, либо из-за несанкционированного вмешательства человека. Он является также газом, создающим сильный парниковый эффект. В настоящее время в целях обеспечения безопасности и утилизации энергии спроектированы и построены системы по сбору метана, являющиеся частью современной технологии для закрытых свалок.

3.1.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

3.1.2.1. Бытовые отходы

Бытовые отходы сжигают на открытом воздухе, если затраты, удобства или местные обычаи и социальная приемлемость делают такой вариант привлекательным для граждан или групп граждан. В тех случаях, когда люди живут далеко за пределами влияния городских властей, решения по удалению отходов несомненно носят произвольный характер. Без использования соответствующих систем они носят произвольный характер даже в пределах влияния городских властей.

Для того, чтобы устранить открытое сжигание, необходимо иметь приемлемые альтернативные методы, а общественность должна знать о них и о вреде, приносимом открытым сжиганием.

При централизованном сборе или сборе на месте источника, рециркуляция или иные методы удаления отходов должны быть приемлемыми по затратам и эффективными. Закрытые свалки следует проектировать и эксплуатировать в соответствии с современными стандартами (Hickman и Eldredge, 2004). Если используется сжигание, то предпочтение безоговорочно должно быть отдано мусоросжигающим установкам с использованием наилучших имеющихся методов и с утилизацией энергии.

Правительство должно взять на себя ответственность за создание систем рекультивации и удаления в форме предприятий общественного пользования или услуг. Страны и муниципалитеты должны поэтому проявить волю и в законодательном порядке требовать прекратить сжигание отходов и принять на себя ответственность за исполнение принятых законов. Кроме того, там где выбран вариант закрытых свалок, в планы и правила по регулированию отходов необходимо включать возможность выделения новых площадей под такие свалки, что позволит сохранять пропускную способность по удалению отходов.

Простое принятие ответственности за обеспечение систем по регулированию отходов само по себе может и не означать окончания практики открытого сжигания. Отходы можно собирать и удалять на закрытые или открытые свалки, которые сами могут быть местами открытого сжигания. Для оказания таких централизованных услуг необходимо разработать и применять определенную политику и практические методы. Самовозгорание и горение на свалках можно уменьшить путем отбора газа либо требуя строительства современных закрытых свалок и непрекращающегося закрытия устаревших открытых свалок.

3.1.2.2. Случайное антропогенное сжигание

Случайное антропогенное сжигание отходов на открытых свалках можно уменьшить путем запретов, лицензирования или ограничения доступа к закрытым и открытым свалкам. Во многих случаях пожары происходят по вине мусорщиков, живущих и работающих на территории свалки. Случайные пожары или преднамеренное сжигание могут привести к воспламенению отбросов или накапливаемого на свалке газа, Власти должны взять на себя обязательства внедрять в действие правила организации мусороуборочных операций, обеспечения техники безопасности для рабочих, а также ограничения доступа на закрытые свалки и явного проживания на их территории.

3.1.2.3. Преднамеренное антропогенное сжигание

Власти должны запрещать преднамеренное антропогенное сжигание, т.е. сжигание содержимого открытых свалок с целью уменьшения их объема. Для того чтобы избежать необходимости сжигания открытых свалок, следует выполнить достаточно большой объем планирования, учитывающего размеры закрытой свалки, полосу отчуждения, местоположение и способы регулирования отходов, а также разработать программы по удалению и ликвидации отходов.

Регулирование отходов – это целая система. Там где эта система работает так, что окончательно удаление соответствующих отходов становится коллективной, а не индивидуальной ответственностью, прямые расходы могут возрасти, но в целом затраты и влияние на охрану окружающей среды уменьшаются.

3.1.3. Стратегии и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

3.1.3.1. Сокращение источников

Тщательное исследование состава местных отходов помогает разработать конкретные программы уменьшения больших объемных потоков отходов. Например, в некоторых случаях массовая закупка изделий позволяет уменьшить необходимость в отдельной упаковке каждого изделия. Такой и другие подобные методы могут видоизменяться в зависимости от плотности населения.

3.1.3.2. Компостирование

В случаях когда значительная доля бытовых отходов пригодна для биохимического разложения и плотность населения позволяет, муниципалитетам следует подготовить кадры для рентабельного и компактного компостирования. Для этого метода характерен перевод органических отходов в корм для животных или для иного продуктивного использования, ограничиваемого лишь опасениями распространения болезней. Подготовка кадров должна также вестись с учетом обеспечения борьбы с паразитами и распространителями возбудителей инфекционных заболеваний. Некоторые органические отходы могут содержать стойкие органические загрязнители или материалы, которые в условиях компостирования могут превратиться в стойкие органические загрязнители, поэтому их следует обрабатывать отдельно, чтобы гарантировать получение высококачественного компоста с низким содержанием указанных загрязнителей. В некоторых случаях процесс компостирования можно усилить путем замены некоторых подверженных биохимическому разложению материалов другими материалами.

3.1.3.3. Повторное использование

В случаях когда отдельные детали или целые устройства могут быть восстановлены, отмыты, отремонтированы или переделаны в качестве фабричных изделий, необходимость в их удалении может быть уменьшена. Во многих случаях затраты труда на такую переделку и создание стоимости может оказаться более рентабельным и экономически выгодным, чем покупка новых устройств.

3.1.3.4. Рециркуляция

Многие потоки отходов содержат ценные, восстанавливаемые материалы. К таким восстанавливаемым материалам относятся металлы, стекло, чистая сухая бумага, гофрированный картон, ткани, пластмассы и дерево. В зависимости от ситуации, централизованный сбор отходов и инфраструктура рециркуляции могут оказаться вполне рентабельными. В других случаях простое обеспечение безопасного участка сортировки на территории свалки и поощрение развития рынка рециркулируемых материалов позволит облегчить утилизацию отходов с помощью мусорщиков.

3.1.3.5. Мусоросжигание

В некоторых ситуациях мусоросжигания с использованием наилучших имеющихся методов и особенно с утилизацией энергии может одновременно существовать и открытое сжигание. В таких ситуациях мусоросжигание предпочтительнее открытого сжигания, но может быть не единственной альтернативой. Власти должны хорошо понимать особенности местных барьеров на пути отказа от открытого сжигания в пользу менее экологически обременительных процессов удаления отходов, включая уменьшение источника, повторное использование, рециркуляцию и мусоросжигание с использованием наилучших имеющихся методов. Одним из таких барьеров может оказаться организация сбора и стоимость, однако мусоросжигание с использованием наилучших имеющихся методов в сочетании с утилизацией энергии позволит снизить стоимость и обеспечить значительные энергетические выгоды.

3.1.3.6. Современные закрытые свалки

С учетом различия между современными технически оснащенными закрытыми свалками м неорганизованными открытыми свалками, строительство современных закрытых свалок с отбором газа и сбором фильтрата и с соответствующей возможностью рециркуляции и повторного использования материалов предпочтительнее открытого сжигания отходов. Как отмечалось выше, в случае отказа от открытого сжигания власти должны будут обеспечить подготовку кадров и рентабельные альтернативные методы удаления отходов.

Современные закрытые свалки отличаются от открытых свалок по многим направлениям. Будучи технически оснащенными сооружениями, они обычно безопаснее, гигиеничнее и менее подвержены антропогенному горению. Кроме того, для них требуются активное управление и охранные меры, позволяющие предотвратить несанкционированный доступ (например, мусорщиков); они могут быть относительно более дорогими по сравнению с открытым сжиганием или менее технически оснащенными открытыми свалками.

Политика запрещения введения опасных промышленных и инфекционных отходов в поток обычных отходов позволит повысить безопасность муниципальной системы удаления отходов. Правительство может способствовать применению перечисленных выше альтернативных методов путем введения юридических ограничений на открытое сжигание; выдачи мандатов на компостирование, рециркуляцию или утилизацию отходов; введения налогов на избыточное количество отходов, направляемых в систему удаления; или учреждения менее дорогостоящих и более удобных систем управления ресурсами.

3.1.4. Альтернативные методы, барьеры на пути их использования и политические инструменты для удаления барьеров

Методы снижения количества отходов и альтернативные методы взамен открытого сжигания в основном одни и те же.

3.1.5. Методы сжигания, особенности и средства совершенствования

В случаях, когда ни один из упоминавшихся ранее альтернативных методов не осуществим или когда альтернативные методы не могут быть реализованы своевременно, правительства могут просвещать своих граждан в отношении способов снижения воздействия открытого сжигания. Способы усовершенствования процесса сжигания описаны в разделе «Общие указания».

3.2. Строительный мусор, мусор при сносе строений и разрушениях, вызванных катастрофами

3.2.1. Состав материала

3.2.1.1. Строительные отходы

Строительные отходы состоят из обычных строительных материалов и иногда из упаковочных материалов, в которых строительные материалы поступают на стройку (например, поддоны и мешки). Материалы для строительства зданий изменяются в зависимости от размеров, типа и географического положения зданий. Типы зданий, будь они торговыми, административными, жилыми многоквартирными или коттеджами, рассчитанными на одну семью, существенно отличаются для развитых и развивающихся стран и различных регионов. В число обычных горючих строительных материалов входят дерево, бумага и другие изделия из целлюлозы, асфальт, краски и различные пластмассы. Известно также загрязнение горючих материалов металлами.

3.2.1.2. Мусор при сносе строений

Мусор при сносе строений, особенно после катастрофических разрушений, содержит различное имущество жильцов из этих строений. Такой мусор также изменяются в зависимости от типа строения, географического положения и уровня развития экономики. Частично сожженные при пожаре остатки промышленных цехов также можно рассматривать как мусор, оставшийся после катастрофического разрушения, или как опасные отходы.

В случае жилых зданий мусор похож на бытовые отходы и его объем больше в развивающихся странах. В таком мусоре развитых стран возрастает доля тканей (одежда), пеноматериалов (мебель), твердых пластмасс (бытовая техника) и волокон (ковровые изделия).

В случае торговых зданий мусор обычно отражает характер продукции и включает в себя мебель и волокна, аналогичные таковым для жилых зданий, а также электронное оборудование и большие объемы бумаги (офисы) или большое содержание продуктов, предназначенных для продажи.

3.2.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

Преднамеренное сжигание строительного мусора и мусора, оставшегося после разрушения зданий, представляет собой вопрос снижения затрат и обеспечения удобства на строительной площадке. Такое сжигание проводят, исходя из санитарно-гигиенических соображений, высокой стоимости удаления, неудобств, связанных с захоронением на площадке, или отсутствия альтернативных методов. Хотя такое преднамеренное сжигание – плохая практика, которой следует избегать при любых обстоятельствах, за исключением наихудших случаев угрозы здоровью населения, известно, что сжигание мусора, оставшегося после катастрофы, проводится из-за отсутствия альтернативных методов, из желания избежать чрезмерного использования территории закрытой свалки или из удобства очистки территории, подвергшейся землетрясению (Nakao с сотр., 1997). Вопрос сжигания такого мусора упирается так или иначе в стоимость, выраженную или в виде прямых затрат, или в виде затрат на развитие и использование других средств удаления.

3.2.3. Стратегии и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

Чистый, незагрязненный строительный мусор может быть собран и отсортирован, при этом пригодные для использования материалы можно направить на другое строительство, на измельчение с получением мульчи и на рециркуляцию. Снос, если он проводится как разборка, может дать много разной арматуры, пригодной для продажи и повторного использования. Полученные при сносе материалы, которые непригодны для повторного использования или рециркуляции, можно отделить и удалить как строительный мусор.

Хотя по теории методы, используемые для обработки строительного мусора и мусора, полученного при сносе сооружений, можно применить также для мусора, образующегося в результате катастроф, масштабы удаления могут быть совершенно другими. После катастрофы может не оказаться иного выбора кроме отправки материалов на закрытую свалку, на которой затем выполнить обычные операции по разборке и утилизации. Удаление на закрытую свалку без отделения утиля или мусоросжигания, но с использованием наилучших имеющихся методов может оказаться самым лучшим вариантом в аварийной обстановке, зависящей от конкретных обстоятельств.

Правительства могут (а некоторые так и делают) запретить открытое сжигание строительного мусора и мусора, получаемого при сносе. Там где инфраструктура регулирования отходов развита слабо, для удаления такого мусора могут оказаться полезными многие средства, используемые при утилизации бытовых отходов.

3.2.4. Альтернативные методы, барьеры на пути их использования и политические инструменты для удаления барьеров

Как описано выше, альтернативными методами удаления строительного мусора и мусора, образующегося при сносе, являются сбор, разделение, разборка, повторная продажа, повторное использование и рециркуляция. Эти процессы могут быть экономически жизнеспособными или могут быть сделаны экономически жизнеспособными путем изменения законодательства или правил, регламентирующих удаление указанного мусора. Законодательные инструменты включают в себя запреты на открытое сжигание, налоги на

удаление строительного мусора и мусора, образующегося при сносе, на закрытых свалках. К экономическим инструментам можно отнести поощрение рециркуляции. Во многих случаях повторная продажа арматуры, собранной при сносе зданий, уже приносит экономическую выгоду. Сказанное особенно справедливо для развивающихся стран.

Кроме того, в контрактах на строительство можно записывать удаление строительного мусора как обязанность строительного подрядчика. В контракте можно также указать приемлемые средства удаления мусора.

3.2.5. Методы сжигания, особенности и средства совершенствования

Для рассмотренных материалов справедливы те же самые общие рекомендации, что и описанные в других разделах настоящего документа. Открытое сжигание должно использоваться только как последнее средство, при этом из потока мусора следует отбирать плохо сжигаемые или вообще негорючие материалы.

4. Открытое сжигание специфических материалов и разное

4.1. Сельскохозяйственные пластиковые материалы

4.1.1. Состав материала

По экономическим соображениям сельскохозяйственная пленка изготавливается обычно из полиэтилена, однако в продаже имеется также сополимер этилена и винилацетата (EVA). Прежде использовался ПВХ, но в настоящее время он, по-видимому, обычно не используется. Помимо прочего, сельскохозяйственную пленку применяют для укрытия полей в раннем сезоне с целью сохранения тепла в грунте; в качестве оберточного материала; для изготовления мешков для силоса, удобрения или сельскохозяйственных химических реагентов; и наконец в качестве парниковой пленки. Некоторые поставщики предлагают специальную неразлагающуюся пленку.

Встречаются также жесткие пластмассовые контейнеры для пестицидов или других сельскохозяйственных химических реагентов. Мешки обычно изготавливают из полиэтилена низкой плотности; бутылки, барабаны и баки – из полиэтилена высокой плотности; контейнеры изготавливают из многослойного полиэтилена либо полиэтиленовыми с обработкой внутренней поверхности, что позволяет уменьшить взаимодействие с содержащимся в контейнере продуктом. В одном отчете описываются эксперименты по сжиганию мешков, содержащих остатки пестицидов, и сообщается, что концентрации ПХДД и ПХДФ были только «на очень низком уровне», а в графах для выбросов в атмосферу и твердых остатков стоят прочерки (Oberacker с сотр., 1992). Следование опубликованным методам ополаскивания контейнеров и правильной обработки использованной для ополаскивания воды позволит значительно понизить эти небольшие загрязнения.

4.1.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

Материал, находящийся далеко от нормального места сбора отходов, удаляют с использованием наименее дорогостоящего и наиболее удобного метода. Сжигание можно было бы уменьшить организацией схемы сбора материала, особенно если многие фермеры района используют один и тот же тип материала. Кроме того, правительства могут учредить образовательные программы и ввести законы, запрещающие сжигание.

4.1.3. Стратегии и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

В некоторых странах сельскохозяйственная пленка подвергается всеобщей рециркуляции. Такой процесс облегчается, когда пленка собирается в явном и организованном порядке. Там где возможности для рециркуляции отсутствуют, используются другие формы ее удаления, в том числе удаление на закрытые свалки. Использование добавок (например, ультрафиолетовых ингибиторов) позволяет продлить срок службы парниковой пленки и

уменьшить необходимость в ее удалении. В отсутствие конкретных программ пленочный материал, использованный в качестве оберточного для тюков или мешков под компост, удаляется точно так же, как и любой упаковочный материал в данном районе. В некоторых районах пленку подвергают рециркуляции в организованном порядке, приготавливают в виде древесно-пластиковых композитов или перерабатывают в извлеченное из мусора топливо для сжигания в мусоросжигающей установке с использованием наилучших имеющихся методов. В отношении бутылок Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендует применять трехкратное ополаскивание, затем прокалывание и захоронение (Rosendaal, 1997, Гл. 10).

4.1.4. Альтернативные методы, барьеры на пути их использования и политические инструменты для удаления барьеров

Методы уменьшения количества отходов и имеющиеся альтернативы открытому сжиганию в основном одинаковы.

4.1.5. Методы сжигания, особенности и средства совершенствования

Сельскохозяйственная пленка, будучи горючей вследствие способа ее изготовления, при сжигании обычно плавится и сокращается в объеме. Хорошее сжигание пленки может зависеть от ее измельчения, приводящего к увеличению отношения поверхности к объему, либо от относительно медленной подачи ее в сжигающую установку. Возможно осуществление высокотемпературного, хорошо вентилируемого сжигания, но этот процесс может быть затруднен, если сжигание крупномасштабное и пленка является единственным сжигаемым материалом.

Бутылки могут сгорать плохо из-за их малого отношения поверхности к массе даже если они сухие и изготовлены из горючего материала. Может потребоваться другое поддерживающее горение топливо, которое должно быть материалом, согласующимся с общими указаниями.

4.2. Автомобильные шины

4.2.1. Состав материала

Автомобильные шины представляют собой композит, состоящий из сополимера стирола и бутадиена или природного каучука, хлоропрена, полиамида, стальной проволоки, углеродной сажи и многочисленных других органических и неорганических добавок. Шины содержат в малой концентрации хлор, а также в значительной концентрации серу, аналогичную сере среднесернистого угля, попадающую в них в результате вулканизации. При сжигании сера тормозит образование стойких органических загрязнителей; возможно, что вероятность образования хлорированных стойких органических загрязнителей в шинных отходах ниже, чем для смешанных отходов. Однако плохое горение больших объемов шин в случаях открытого сжигания является источником образования ПХДД и ПХДФ и несомненно становится мощным генератором других опасных загрязнителей, включая SO_2 и полициклические ароматические углеводороды.

4.2.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

Возгорание автомобильных шин может быть естественным (удар молнии) и антропогенным. Открытые свалки шин представляют собой ряд опасностей, в том числе служат культурной средой для размножения насекомых, являющихся разносчиками инфекционных заболеваний. Кроме того, они занимают большие пространства. Антропогенное сжигание шин может быть предпринято и предпринимается с целью избежать обеих указанных проблем.

4.2.3. Стратегии и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

Во многих случаях изношенные шины можно повторно использовать, восстановив на них протектор. За последние тридцать лет современные технологии позволили увеличить срок

службы средней по качеству шины в десять раз. Использование шин с самым большим сроком службы сводит к минимуму необходимость в их удалении. Как вариант, шины можно подвергнуть рециркуляции с различным назначением или целиком, или в размолотом виде. Целыми или (что предпочтительнее) в размолотом виде шины можно удалять на закрытую свалку. Но на открытых свалках целые шины или аналогичные изделия вроде бутылок могут всплывать на поверхность свалки. Накопление шин в открытых свалках над поверхностью земли уродует пейзаж и представляет собой опасности размножения насекомых и неконтролируемого горения.

4.2.4. Альтернативные методы, барьеры на пути их использования и политические инструменты для удаления барьеров

Шинные отходы можно повторно использовать целыми, в размолотом виде или криогенно измельченными в порошок. Переработанные шины можно применять в модифицированном каучуком асфальте, используемом для дорожных покрытий. Кроме того, размолотые и превращенные в порошок шины прессуют и используют в строительных материалах. Размолотые шины применяются в качестве упругого покрытия игровых площадок. В дополнение к вышесказанному, шины можно заставить работать в качестве ограждений, для создания рифов и борьбы с эрозией почвы. Однако при использовании целых шин над поверхностью земли необходимо принимать во внимание их тенденцию вбирать в себя воду и давать убежище полчищам насекомых.

Если целые и размолотые шины планируется сжигать в цементных обжиговых печах, это необходимо делать, создав хорошие условия для горения и проводить операцию по сжиганию в соответствии с наилучшими имеющимися методами, описанными в Разделе V.B настоящих руководящих принципов. Поэтому обжиговая печь должна удовлетворять предлагаемому эксплуатационному уровню токсичности (0,1 нг TEQ/нм^3), при этом перечисленные в Приложении C выбросы химических веществ в дымовых газах должны быть низкими.[2] Однако существуют сообщения о выбросе перечисленных в Приложении C химических веществ с цементной обжиговой пылью и, возможно, цементным клинкером, и в настоящее время в этом направлении проводятся дополнительные исследования.

4.2.5. Методы сжигания, особенности и средства совершенствования

Открытое сжигание автомобильных шин приводит к образованию и выбросу химических веществ, перечисленных в Приложении C. Когда шины хранятся в массе или на открытой свалке, практически нет никакого способа улучшения процесса их открытого сжигания. Более того, тушение крупномасштабных горящих объемов почти невозможно, и горение шин может продолжаться годами.

4.3. Разливы нефти и газовые факелы

4.3.1. Состав материала

Сырая нефть, природный газ и попутный газ состоят в основном из углерода и водорода с небольшим содержанием кислорода, серы и хлора. Кроме того, как в своем природном состоянии, так и в состоянии, приобретаемом после извлечения, они могут содержать соль или соленую воду. Особенную заботу вызывает пролитая на землю нефть, содержащая хлористую соль или другие хлорированные вещества, а также нефть, пролитая в море. Другим источником загрязнения является проникновение соленой воды в водяные скважины, пробуренные вблизи водоема с соленой водой. Известны случаи сжигания нефти, разлитой при разрыве нефтепровода, с целью предотвращения возможного загрязнения скованной льдом реки (Круглов, Амирова и Лошкина, 1996).

---

[2] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, единица объема сухого газа при 0 °C и 101,3 кПа. Информация об измерениях токсичности приведена в Разделе I.C, параграф 3, настоящих руководящих принципов.

4.3.2. Барьеры на пути удаления отходов; политика или меры по устранению барьеров

Барьеры на пути удаления разливов и факелов включают в себя соображения, связанные со стоимостью, удобством и безопасностью, а также отсутствие альтернативных методов восстановления или удаления.

4.3.3. Стратегии и политические инструменты, используемые с целью избежания, сокращения или иного использования отходов

Газовые факелы – обычное явление. Поскольку они относятся к отходам, а не к последствиям аварии, обычную работу факельных установок можно улучшить путем внедрения более совершенных методов обращения с выбрасываемым на факел газом или путем утилизации его с целью продажи. В отношении случайных разливов нефти в некоторых ситуациях могут оказаться полезными биологические методы ликвидации последствий разлива.

Ссылки на литературу

ASEAN Secretariat. 2003. Guidelines for the Implementation of the ASEAN Policy on Zero Burning. www.dec.org/pdf_docs/PNACU609.pdf.

Basel Convention Secretariat. 1994. Technical Guidelines on Wastes Collected from Households. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Great Lakes Binational Toxics Strategy. 2004. Strategy/Implementation Plan for Reducing the Prevalence of Household Garbage Burning (Barrel Burning) in Rural Areas of the Great Lakes. Great Lakes Binational Toxics Strategy, Dioxins/Furans Workgroup, Burn Barrel Subgroup.

Gullett B.K. and Touati A. 2002. “PCDD/F Emissions from Agricultural Field Burning.” Organohalogen Compd. 56:135–138.

Gullett B.K. 2003. PCDD/F from Uncontrolled Combustion. First Session, Expert Group on Best Available Techniques and Best Environmental Practices.

Gullett B.K. and Touati A. 2003. “PCDD/F Emissions from Forest Fire Simulations.” Atmospheric Environment 37:803–813.

Hickman H.L. and Eldredge R.W. 2004. A Brief History of Solid Waste Management in the US During the Last 50 Years. www.forester.net/msw_0001_history.html.

Kruglov E.A., Amirova Z.K. and Loshkina E.A. 1996. “PCDDs and PCDFs in Snow Coat of an Industrial City as a Result of Oil Incineration at Accident Place.” Organohalogen Compd. 28:228–231.

Lemieux P.M., Gullett B.K., Lutes C.C., Winterrowd C.K. and Winters D. 2003. “Variables Affecting Emissions of PCDD/F from Uncontrolled Combustion of Household Waste in Barrels.” J. Air & Waste Manage. Assoc. 53:523–531.

Lemieux P.M., Lutes C.C. and Santoianni D. 2004. “Emissions of Organic Air Toxics from Open Burning: A Comprehensive Review.” Progress in Energy and Combustion Sci. 30:1–32.

Lobert J., Keene W., Logan J. and Yevich R. 1999. “Global Chlorine Emissions from Biomass Burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory.” J. Geophys. Res. 104:8373–8389.

Nakao T., Aozasa O., Ohta S. and Miyata H. 1997. “Formation of Dioxin Analogues by Open Air Incineration of Waste Wood and Fire of Buildings and Houses Concerning to Hanshin Great Earthquake in Japan.” Organohalogen Compd. 31:304–309.

Nussbaumer T. and Hasler P. 1998. Emissions of PCDD/F from Biomass Combustion. Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition.

Oberacker D.A., Lin P.C., Shaul G.M., Ferguson D.T., Engleman V.S., Jackson T.W., Chapman J.S., Evans J.D. and Martrano R.J. 1992. “Characterization of Emissions from Open Burning of Pesticide Bags.” In: ACS Symposium Series 510: Pesticide Waste Management.

Rosendaal J. A. 1997. Vector Control Methods for Use by Individuals and Communities. World Health Organization, Geneva

VI.B. Термические процессы в металлургической промышленности, не упомянутые в Приложении C, Часть II

(i) Производство вторичного свинца

Резюме
Производство вторичного свинца включает в себя производство свинца и свинцовых сплавов, главным образом из отработанных автомобильных аккумуляторов, а также из других источников сырья (трубы, припой, окалина, свинцовая оплетка). Процесс производства свинца включает в себя предварительную обработку свинцового лома, плавление и рафинирование. Присутствие в исходном материале масел и пластмасс, температура 25- 500 °C являются факторами, способными привести к образованию химических веществ, указанных в Приложении C Стокгольмской конвенции.

Наилучшие имеющиеся методы предусматривают использование исходного материала, не содержащего масел и пластмасс, высокую температуру в печи (выше 850 °C), эффективное улавливание газа, применение дожигателей и быстрого охлаждения, адсорбции на активированном угле и пылеулавливающих тканевых фильтров.

Достижимый эксплуатационный уровень для плавильного производства вторичного свинца: < 0,1 нг/нм^3 I-TEQ.

1. Описание процесса

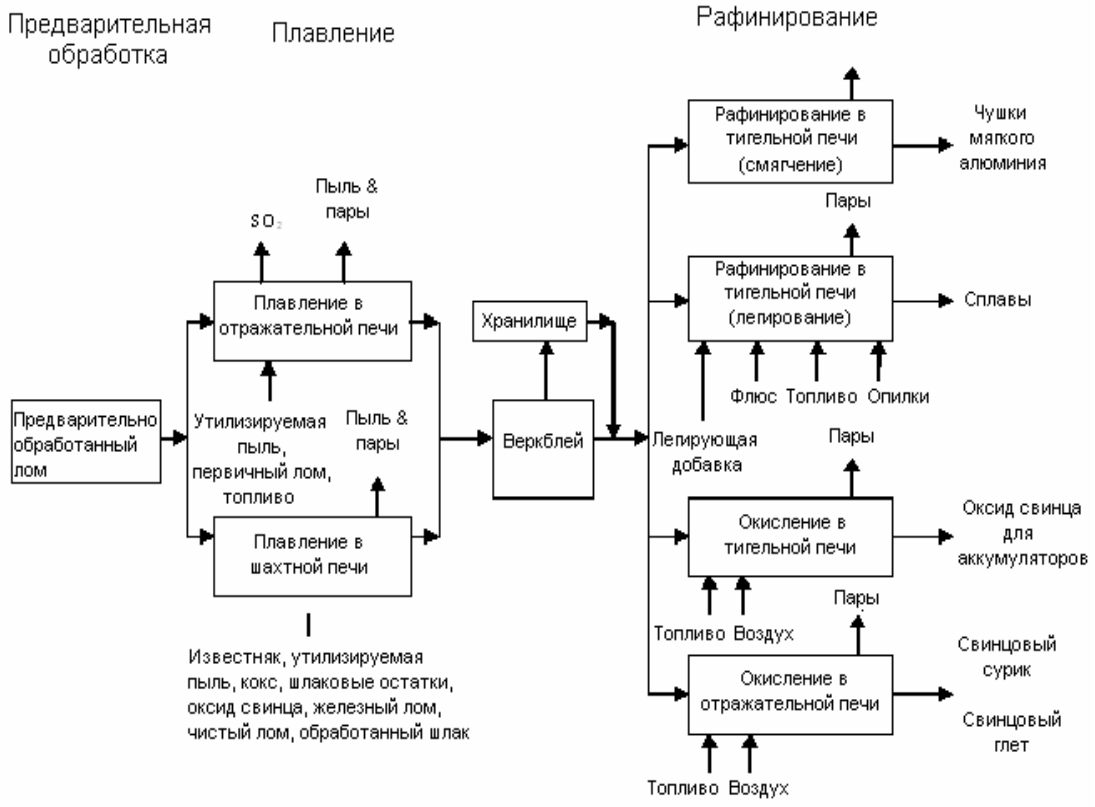
Приведенная ниже информация взята из EPA 1986. На рис. 1 приведена диаграмма, иллюстрирующая процесс.

> “В плавильных печах производства вторичного свинца получают свинец и свинцовые сплавы из свинцового лома. Более 60 % всего вторичного свинца получают из отработанных автомобильных аккумуляторов. Кроме того, для производства вторичного свинца используют грузы для балансировки колес, трубы, припой, дроссы и свинцовую оплетку.
>
> Выплавка вторичного свинца включает в себя три основных операции: предварительную обработку лома, плавление и рафинирование. Предварительная обработка заключается в частичном удалении из свинцового лома металлических и неметаллических загрязнителей и остатков. Предварительная обработка включает в себя следующие операции: разборку аккумуляторов, измельчение и вытопка свинца. При разборке аккумуляторов выполняется слив жидкости, затем вскрытие и отделение вручную свинца от неметаллических деталей. Затем производится вытопка свинца из отделенного лома в работающих на газе или нефтяном топливе отражательных или вращающихся печах, в которых свинец отделяется от сопутствующих металлов с более высокой температурой плавления. Вращающиеся печи обычно используются для обработки лома с низким содержанием свинца, а отражательные печи – для обработки лома с высоким содержанием свинца. Полученный частично очищенный свинец периодически выпускают из этих печей для дальнейшей обработки в плавильных или тигельных печах.
>
> При плавлении происходит отделение свинца от металлических и неметаллических загрязнителей, а также восстановление оксидов до элементарного свинца. Плавление

производится в шахтных, отражательных и вращающихся печах. В составе исходного материала в шахтные печи загружается предварительно обработанный свинцовый лом, оборотный шлак, железный лом, кокс, утилизируемые дроссы, колошниковая пыль и известняк. Тепло, необходимое для плавления свинца, получается в результате реакции загруженного кокса с воздухом, вдуваемым в печь. Часть кокса сгорает, благодаря чему плавится загруженный исходный материал, а остальная часть расходуется на восстановление оксидов до элементарного свинца. При плавлении свинца известняк и железо всплывают на поверхность расплавленной ванны и образуют флюс, замедляющий окисление выплавляемого свинца. Расплавленный свинец почти непрерывно вытекает из печи в тигель.

Рафинирование и разливка расплавленного свинца из плавильных печей могут включать в себя смягчение, легирование и окисление, в зависимости от чистоты или желаемого состава сплава. Эти операции могут выполняться в отражательных печах, однако чаще всего для этого используются тигельные печи (kettle-type furnaces). В печах для легирования происходит простое расплавление и смешивание слитков свинца и легирующих материалов. К наиболее широко используемым легирующим материалам относятся сурьма, олово, мышьяк, медь и никель. Окислительные печи, либо тигельные, либо отражательные, используются для окисления свинца и вовлечения оксидов свинца в поток воздуха, используемого для интенсификации горения, с целью последующего улавливания в высокоэффективных пылеуловителях.”

Рис. 1. Плавление вторичного свинца



Источник: EPA 1986.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) происходит, вероятно, из-за присутствия хлора, выделяющегося из пластмасс и следов масел в исходном материале.

2.1. Общая информация о выбросах из плавильных печей для производства вторичного свинца

Выбросы в атмосферу из плавильных печей для производства вторичного свинца могут происходить из дымовых труб или в виде утечек, в зависимости от возраста печи или применяемой технологии. К основных загрязнителям относятся диоксид серы (SO_2), другие соединения серы и пары кислот, оксиды азота (NO_x), металлы (особенно свинец) и их соединения, пыль и ПХДД / ПХДФ. SO_2 улавливают и перерабатывают в серную кислоту на сернокислотных заводах. Выбросы SO_2 можно подавлять путем глубокого извлечения и герметизации печей. Выбросы NO_x можно уменьшить использованием горелок с низким уровнем эмиссии NO_x или кислородотопливных горелок. Твердые частицы улавливают с помощью высокоэффективных средств удаления пыли, таких как тканевые фильтры, и возвращают в процесс (European Commission 2001, p. 359–368).

2.2. Выбросы в атмосферу PCDD/PCDF

ПХДД / ПХДФ образуются при плавлении неблагородных металлов вследствие неполного сгорания или в результате синтеза de-novo, когда в исходном материале присутствуют органические и хлорсодержащие соединения, такие как масла и пластмассы.

Этот процесс описан в документе European Commission 2001, p. 133:

> “ПХДД / ПХДФ или их исходные вещества могут присутствовать в некотором сырье. В таком случае есть вероятность протекания синтеза de-novo в печах или системах предотвращения загрязнения. ПХДД / ПХДФ легко абсорбируются и могут накапливаться в любых средах, таких как пыль, твердые частицы из газоочистителей и пыль из фильтров.
>
> Присутствие масел и других органических материалов в ломе и других источниках углерода (в частности, продуктах сгорания топлив и восстановителях, таких как кокс), может привести к образованию мелких частиц углерода, вступающего в реакцию в неорганическими хлорсодержащими соединениями или органически связанным хлором в интервале температур 250 - 500 °C с образованием ПХДД / ПХДФ. Этот процесс известен под названием синтеза de-novo. Он катализируется присутствующими металлами, такими как медь или железо.
>
> Хотя ПХДД / ПХДФ разлагаются при высокой температуре (выше 850 °C) в присутствии кислорода, синтез de-novo еще возможен при охлаждении газов в так называемом "окне преобразования". Это окно может существовать в системах предотвращения загрязнения и в относительно холодных зонах печи, например в зоне загрузки. При проектировании уделяется особое внимание системам охлаждения, чтобы свести к минимуму время нахождения в окне. Это один из методов, используемых для предотвращения синтеза de-novo.”

2.3. Выбросы в другие среды

Так как сточные воды образуются из технологических стоков, охлаждающую воду и стоки обрабатывают по технологии очистки сточных вод. Остатки возвращают в процесс, обрабатывают с использованием химических технологий для извлечения других металлов, или безопасным образом удаляют.

3. Рекомендуемые процессы

Качество исходного материала и желаемое качество продукции влияют на проект и технологическую схему процесса. В этих процессах должны быть предусмотрены эффективные средства контроля, системы отвода газа и предотвращения загрязнений. Наилучшим имеющимся методом считается использование шахтных печей (с эффективными средствами контроля), печей ISA Smelt/Ausmelt, вращающихся печей с подачей воздуха сверху, электропечей и вращающихся печей (European Commission 2001, p. 379).

Электропечь с погруженной дугой представляет собой герметизированный агрегат для плавления смеси материалов, содержащих медь и свинец. Этот процесс чище других, если система газоотвода правильно спроектирована и подобрана по размеру (European Commission 2001, p. 395).

> "Успешно используется ввод тонкодисперсных материалов в шахтную печь через фурмы, благодаря чему снижается объем работ с пылящим материалом и расход электроэнергии, требуемой для возвращения тонкодисперсных частиц на агломерационную установку" (European Commission 2001, p.404). Этот метод позволяет свести к минимуму выбросы пыли при загрузке и, таким образом, уменьшить выбросы ПХДД/ПХДФ благодаря адсорбции на поверхности твердой фазы.

Другой доступной информации об альтернативных процессах предотвращения загрязнений, связанных с плавильным производством вторичного свинца, нет.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже обсуждаются основные и дополнительные меры уменьшения и предотвращения выбросов ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основные меры считаются методом предотвращения загрязнений окружающей среды, используемым для уменьшения объема или предотвращения образования и выбросов стойких органических загрязнителей (СОЗ). Могут быть использованы следующие меры:

4.1.1. Предварительная обработка и сортировка исходного материала

Лом следует отсортировать и предварительно обработать, удалив органические компоненты и пластмассу. Тем самым удается уменьшить объем образования ПХДД/ПХДФ из-за неполного сгорания или синтеза de novo. Нельзя допускать попадания в исходный материал неразобранных аккумуляторов или неполного разделения деталей. Методы хранения, перемещения и предварительной обработки будут определяться размером материала, распределением частиц, наличием загрязнителей и содержанием металла.

Для удаления пластмасс можно использовать измельчение и перемалывание, совместно с пневматическим и гравитационным разделением. Для удаления масел можно использовать нагрев. После удаления масел и покрытия нагревом должно следовать дожигание для разрушения остатков органических материалов в отходящем газе (European Commission 2001, p. 232).

4.1.2. Эффективный контроль за процессом

Следует использовать системы контроля за процессом, чтобы обеспечить стабильность процесса и работать с параметрами, обеспечивающими минимальный объем образования ПХДД/ПХДФ. В качестве примера можно указать поддержание температуры в печи выше 850 °C, благодаря чему разрушаются ПХДД/ПХДФ. В идеале, следует постоянно контролировать выбросы ПХДД/ПХДФ, чтобы обеспечить уменьшение выбросов. Уже известны технологии непрерывного отбора проб газа для определения содержания ПХДД/ПХДФ в некоторых секторах (например, сжигание отходов), и исследования в этой области продолжаются. При отсутствии постоянного контроля выбросов ПХДД/ПХДФ, нужно обеспечить постоянный контроль других параметров, таких как температура, время

нахождения в окне преобразования, состав газа, работа средств управления отводом паров и положение заслонок, чтобы поддерживать оптимальные условия для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ.

> “Требуется уделять особое внимание измерению температуры и контролю печей и тиглей, используемых для плавления металлов в данной группе, так чтобы предотвращалось или сводилось к минимуму образование паров” (European Commission 2001, p. 390).

4.2. Дополнительные меры

В дополнительным мерам относятся методы контроля загрязнений, позволяющие ограничивать и предотвращать выбросы.

Эти методы не предотвращают образование загрязняющих веществ.

4.2.1. Отвод паров и газов

На всех этапах процесса плавления должен выполняться отвод паров и отходящих газов с целью предотвращения выбросов ПХДД/ПХДФ.

> “Применяемая система отвода паров может предусматривать герметизацию печей. Она должна обеспечивать некоторое разрежение в печи, достаточное для предотвращения утечек и выбросов летучих веществ. Могут быть использованы герметизация печи или газоотводящие зонты. В качестве примера можно назвать размещение газоотводящего зонта в месте ввода исходного материала, ввод исходного материала через фурмы и использование герметичных поворотных клапанов в системах подачи исходного материала. Эффективная система отвода паров, способная улавливать пары от любого источника в любой период времени, будет потреблять меньше энергии. Наилучшие имеющиеся методы очистки газа и паров предусматривают охлаждение и регенерацию тепла, если это целесообразно, до поступления газа в тканевые фильтры. Исключение составляют случаи, когда они являются частью системы производства серной кислоты” (European Commission 2001, p. 397).

4.2.2. Высокоэффективное удаление пыли

Пыль и соединения металлов, образующиеся в процессе плавления, должны удаляться. Этот материал имеет большую площадь поверхности на которой легко адсорбируются ПХДД/ПХДФ. Удаление этой пыли способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ. Следует рассмотреть вопрос о целесообразности использования таких устройств, как тканевые фильтры, мокрые и сухие газоочистители и керамические фильтры. Уловленные частицы должны быть направлены обратно в печь.

Наиболее эффективными являются тканевые фильтры из материала с высокими техническими характеристиками. В сочетании с такими фильтрами используются новые технические решения - системы обнаружения разрыва мешков, методы очистки без прерывания процесса и каталитические покрытия, разрушающие ПХДД/ПХДФ (European Commission 2001, p. 139–140).

4.2.3. Дожигатели и охлаждение

Чтобы обеспечить полное сгорание органических соединений нужно использовать дожигатели, обеспечивающие температуру не ниже 950 °C (Hübner et al. 2000). После этой стадии выполняется быстрое охлаждение горячих газов до температуры ниже 250° C. Ввод кислорода в верхнюю часть печи будет способствовать полному сгоранию (European Commission 2001, p. 189).

Было замечено, что ПХДД/ПХДФ образуются в интервале температур 250° - 500° C. Они разлагаются при температуре выше 850 °C в присутствии кислорода. Синтез de novo все же возможен вследствие охлаждения газов в окне преобразования в системах предотвращения

загрязнений и в относительно холодных зонах печи. Нужно обеспечить правильную работу систем охлаждения, чтобы уменьшить время повторного образования (European Commission 2001, p. 133).

4.2.4. Адсорбция на активированном угле

Следует рассмотреть возможность применения активированного угля для удаления ПХДД/ПХДФ из газов, отходящих из плавильной печи. Активированный уголь имеет большую поверхность, на которой могут адсорбироваться ПХДД/ПХДФ. Отходящие газы можно обработать активированным углем, используя реакторы с неподвижным или движущимся слоем или ввод в поток газа частиц угля, улавливаемых затем высокоэффективным устройством, например тканевым фильтром.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Каталитическое окисление лежит в основе новой технологии, применяемой в мусоросжигательных установках для устранения выбросов ПХДД/ПХДФ. Этот процесс доказал свою эффективность по разрушению ПХДД/ПХДФ в мусоросжигательных установках, что позволяет считать его перспективным для использования в печах для выплавки неблагородных вторичных металлов.

В результате каталитического окисления органические соединения преобразуются в воду, диоксид углерода (CO_2) и соляную кислоту; катализатор из драгоценного металла повышает скорость реакции в диапазоне температур от 370° до 450 °C. Для сравнения отметим, что сжигание отходов обычно происходит при 980 °C. Показано, что каталитическое окисление разрушает ПХДД/ПХДФ с более коротким временем пребывания реагирующих веществ в активной зоне, меньшим расходом энергии и эффективностью 99%, что позволяет рекомендовать этот метод к применению. Для достижения оптимальной эффективности процесса отходящие газы перед каталитическим окислением следует очистить от пыли. Этот метод эффективен в применении к паровой фазе загрязнителей. Получаемая соляная кислота подвергается очистке в скруббере, а вода и CO_2 после охлаждения выбрасываются в атмосферу (Parvesse 2001).

6. Сводка основных и дополнительных мер

Табл. 1. Меры для новых плавильных печей по производству вторичного свинца

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Внедрение рекомендуемых процессов	Следует рассмотреть различные процессы, рекомендуемые для плавильного производства на новых объектах.	Рассмотреть процессы: • Шахтные печи (с эффективными средствами контроля процесса), печи ISA Smelt/Ausmelt, вращающиеся печи с подачей воздуха сверху, электрические печи и вращающиеся печи. • Электропечь с погруженной дугой (герметизированный агрегат для совместного плавления материалов, содержащих медь и свинец, чище других процессов, если система газоотвода правильно спроектирована и подобрана по размеру.)	Эти процессы нужно применять в сочетании с использованием эффективных средств контроля процесса, систем отвода и очистки дымовых газов.

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
		• Благодаря подаче тонкодисперсных материалов в шахтную печь через фурмы снижается объем работ с пылящим материалом.	

Табл. 2. Сводка основных и дополнительных мер для плавильных печей по производству вторичного свинца

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Предварительная сортировка загружаемого материала	Следует по возможности не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора в загружаемом материале, чтобы ограничить образование ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании топлива или синтез de novo этих загрязнителей.	Рассмотреть процессы: • Нельзя допускать попадания в исходный материал неразобранных аккумуляторов или не полного разделения деталей. • Для удаления пластмасс можно использовать измельчение и перемалывание, совместно с пневматическим и гравитационным разделением. • Удаление масел и покрытия нагревом.	За термическими процессами удаления покрытий и обезжиривания должно следовать дожигание для разрушения остатков органических материалов в отходящем газе.
Эффективный контроль процесса	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ.	Минимизация выбросов ПХДД/ПХДФ может быть достигнута управлением такими параметрами, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, и автоматическим управлением заслонкой газоотводящего зонта, после стабилизации режима, оптимального по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ.	Непрерывный мониторинг выбросов с анализом на ПХДД/ПХДФ проводился в некоторых отраслях (например, на мусоросжигательных установках), но исследования в этой области еще продолжаются. Требуется уделять особое внимание измерению температуры и контролю печей и тиглей, используемых для плавления металлов в данной группе, так чтобы предотвращалось или сводилось к минимуму образование паров.

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Дополнительные меры			
Отвод паров и газов	На всех этапах процесса плавления должен выполняться отвод паров и отходящих газов с целью уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ.	Следует рассмотреть вопрос о целесообразности использования следующих мер и процессов: • Герметизация печей для поддержания в печи некоторого разрежения, достаточного для предотвращения утечек и выбросов летучих веществ. • Использование газоотводящих зонтов. • Размещение зонта в месте ввода исходного материала, ввод исходного материала через фурмы и использование герметичных поворотных клапанов в системах подачи исходного материала.	Наилучшие имеющиеся методы очистки газа и паров предусматривают охлаждение и регенерацию тепла, если это целесообразно, до поступления газа в тканевые фильтры.
Высокоэффективное удаление пыли	Пыль и соединения металлов должны удаляться, поскольку этот материал имеет большую площадь поверхности на которой легко адсорбируются ПХДД/ПХДФ. Удаление этой пыли способствует уменьшению выбросов ПХДД/ПХДФ.	Следует рассмотреть вопрос о целесообразности использования следующих мер и процессов: Использование тканевых фильтров, мокрых и сухих газоочистителей и керамических фильтров.	Наиболее эффективными являются тканевые фильтры из материалов с высокими техническими характеристиками. Уловленные частицы должны быть направлены обратно в печь.
Дожигатели и охлаждение	Чтобы обеспечить полное сгорание органических соединений нужно использовать дожигатели с температурой не ниже 950 °C (Hübner et al. 2000). После этой стадии выполняется охлаждение горячих газов до температуры ниже 250° C.	Нужно учесть следующие процессы: • Образование ПХДД/ПХДФ при температуре 250 °–500 °C и разложение их при температуре выше 850 °C в присутствии кислорода. • Для полного сгорания нужно обеспечить присутствие в верхней части печи достаточного количества O_2 . • Нужно правильно спроектировать систему охлаждения, чтобы свести к минимуму окно преобразований.	Синтез de novo все же возможен вследствие охлаждения газов в окне преобразования.
Адсорбция на активированном	Следует рассмотреть возможность	Следует рассмотреть вопрос о целесообразности использования	Можно также использовать

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
угле	применения активированного угля, поскольку этот материал имеет большую поверхность и является идеальной средой для адсорбции ПХДД/ПХДФ.	следующих мер и процессов: • Обработка активированным углем в реакторы с неподвижным или движущимся слоем. • Ввод в поток газа частиц угля, улавливаемых затем высокоэффективным устройством, например тканевым фильтром.	известняк/смеси углеродистых материалов.
Новые исследования			
Каталитическое окисление	Каталитическое окисление – новая технология, заслуживающая внимания из-за своей высокой эффективности и низкому расходу электроэнергии. В процессах каталитического окисления органических соединений до воды, диоксида углерода (CO_2) и соляной кислоты используется металлический катализатор, содержащий драгоценные металлы.	Нужно учесть следующее: • Высокая эффективность процесса, когда загрязнитель находится в паровой фазе. • Обработка получающейся соляной кислоты в скруббере и выпуск воды и CO_2 в атмосферу после охлаждения.	Было показано, что каталитическое окисление приводит к разложению ПХДД/ПХДФ при меньшем времени нахождения, меньшем расходе энергии и эффективности очистки 99 %, Для достижения оптимальной эффективности перед каталитическим окислением нужно очистить отходящие газы от пыли.

7. Достижимый эксплуатационный уровень

Достижимый эксплуатационный уровень для плавильных печей производства вторичного свинца: < 0,1 нг/нм^3 I-TEQ.[3]

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1986. *Secondary Lead Processing*. Background Report AP-42, Section 12.11. www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s11.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

[3] 1 нг (нанограмм) = 1 × 10^{-12} килограмм (1 × 10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при температуре 0 °C и давлении 101,3 кПа. Сведения об измерении токсичности приведены в параграфе 3 раздел I.C настоящего руководства.

Hübner C., Boos R., Bohlmann J., Burtscher K. and Wiesenberger H. 2000. *State-of-the-Art Measures for Dioxin Reduction in Austria*. Vienna. www.ubavie.gv.at/publikationen/Mono/M116s.htm.

Parvesse T. 2001. "Controlling Emissions from Halogenated Solvents." *Chemical Processing*. www.chemicalprocessing.com/Web_First/cp.nsf/ArticleID/NJEC-4VPKAW/.

(ii) Производство первичного алюминия

Резюме

Первичный алюминий получают непосредственно из руды (бокситов). Сырье для производства алюминия (глинозем) получают по способу Байера. Металлический алюминий получают электролитическим восстановлением по способу Холла – Эру (с использованием либо самообжигающихся анодов (анодов Зодерберга), либо предварительно обожженных анодов).

Считается, что производство первичного алюминия не является крупным источником химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции. Однако загрязнение ПХДД/ПХДФ возможно из-за использования для плавления в электролитической ванне графитовых электродов.

К основным методам снижения объема образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С для сектора производства первичного алюминия, относятся усовершенствование и контроль производства анодов, и использование передовых технологий плавления. Достижимый эксплуатационный уровень в этом секторе: < 0,1 нг TEQ/Нм^3.

1. Описание процесса

Первичный алюминий получают непосредственно из руды (бокситов). Сырье для производства алюминия (глинозем) получают по способу Байера. Металлический алюминий получают электролитическим восстановлением по способу Холла – Эру. В данном разделе не рассматриваются процессы производства вторичного алюминия, которые освещаются в разделе V.D (iii) настоящего руководства.

1.1. Процесс Байера: получение алюминия из бокситов

Глинозем получают из бокситов по методу Байера. Бокситную руду обезвоживают, дробят и истирают в порошок, который смешивают с раствором едкого натра. Глинозем извлекают из раствора при повышенной температуре и давлении в автоклавах. В результате получается пульпа, содержащая раствор алюмината натрия и нерастворимый остаток боксита, содержащий оксиды металлов. Этот остаток называется красным шламом. Его удаляют в сгустителях, затем промывают для извлечения химических веществ и сбрасывают в шламохранилище. Раствор алюмината натрия охлаждают, направляют в осадители, и вводят в него тонкодисперсные частицы гидроксида алюминия в качестве затравки целью создания в растворе центров кристаллизации частиц чистого гидроксида алюминия. Суспензию кристаллов гидроксида алюминия промывают для удаления щелочного раствора и подают во вращающиеся печи или печи обжига в кипящем слое. Конечным продуктом прокаливания является оксид алюминия или глинозем, представляющий собой белый порошок, похожий на поваренную соль (рис. 1).

1.2. Процесс Холла-Эру: Электролитическое восстановление из глинозема

Алюминий получают из глинозема электролизом в процессе, известном как процесс Холла-Эру. Глинозем растворяют в электролитической ванне в присутствии расплавленного криолита (двойного фторида натрия и алюминия). Через электролит пропускают электрический ток, проходящий между анодом и катодом. В результате получают расплавленный алюминий, осаждающийся на дне электролитической ванны. Алюминий периодически сливают и направляют в отражательную печь для выдержки. Там в него добавляют легирующие добавки и флюс и дегазируют для удаления следов примесей. После

этого из алюминия делают отливки или направляют на заводы для производства изделий из алюминия.

Рис. 1. Упрощенная схема получения глинозема

Источник: Ассоциация производителей алюминия Канады

1.3. Производство алюминия

Для производства алюминия применяются технологии двух типов (рис. 2): с самообжигающимися анодами (анодами Зодерберга) и с предварительно обожженными анодами.

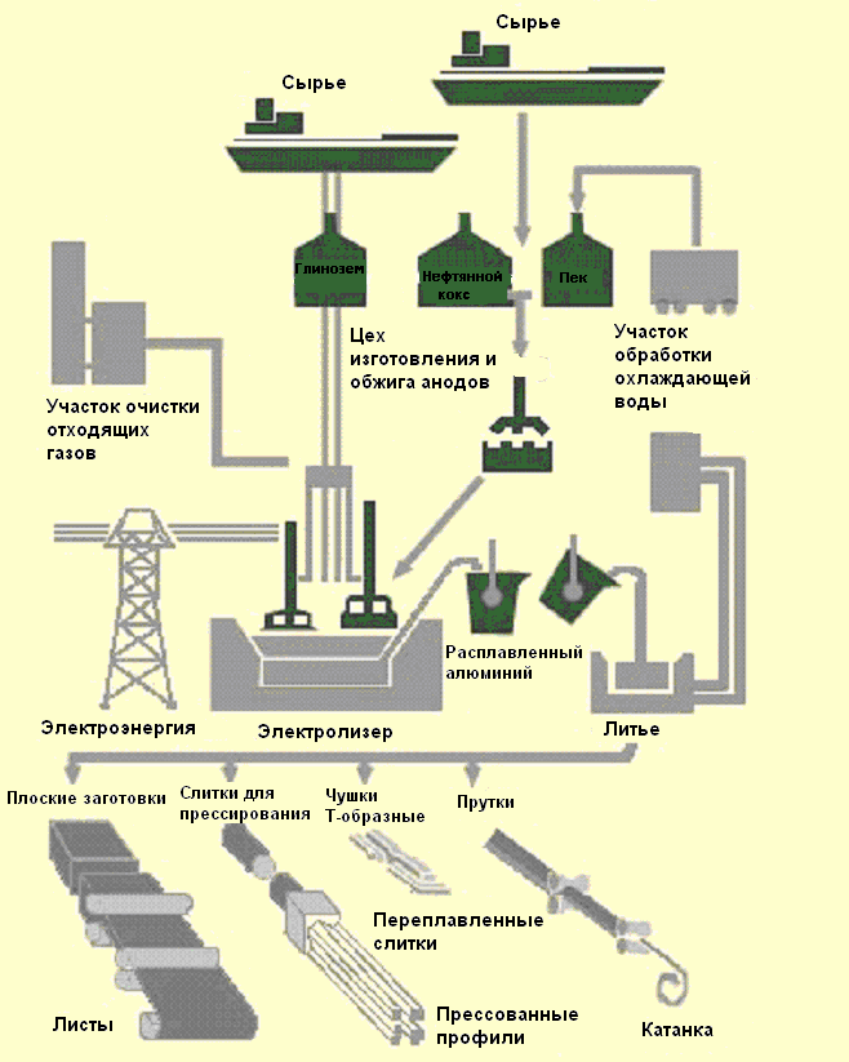
Появившиеся раньше самообжигающиеся аноды выполняются на месте из анодной массы, состоящей из прокаленного нефтяного кокса и каменноугольного пека. Они обжигаются за счет тепла, выделяемого расплавленной электролизной ванной. По мере расходования анода в кожух анода подают дополнительную анодную массу, и замены анода не требуется. В электролитические ванны с самообжигающимися анодами периодически вводят глинозем через отверстия, пробиваемые в корке глинозема и застывшего электролита, покрывающей расплавленную ванну. В зависимости от размещения токоподводящих штырей различают самообжигающиеся аноды с верхним токоподводом и с боковым токоподводом. На современных заводах применяются устройства автоматической подачи, устраняющие необходимость регулярного пробивания корки.

Предварительно обожженные аноды изготавливают на электродных заводах из смеси прокаленного нефтяного кокса и каменноугольного пека. Из этой смеси формируют блоки, которые обжигают в печи обжига анодов. Цеха по производству предварительно обожженных анодов часто являются частью алюминиевого завода. Блоки предварительно обожженных анодов постепенно опускают в ванну, по мере расходования, и их нужно заменять до того, как будет израсходован весь блок. Неизрасходованные части анодов, называемые анодными остатками, очищают и отправляют в электродный цех для повторного использования. Загрузка глинозема в электролизную ванну осуществляется через отверстия в корке, пробитые либо по периметру ванны, либо по осевой линии ванны, либо в выбранных местах на осевой линии ванны.

Обычно каждые пять-восемь лет приходится заменять катоды из-за их постепенного разрушения их поверхности, в результате которого расплавленные электролит и алюминий проникают к катодным стержням и стальному кожуху. Изношенные катоды содержат опасные токсичные вещества, такие как цианиды и фториды, и их нужно утилизировать должным образом.

Расплавленный глинозем периодически удаляют из ванны с использованием вакуумного сифона и сливают в тигли. Тигли с жидким металлом транспортируются в разливочное отделение, где алюминий поступает в печи для выдержки металла. В этих печах в металл добавляют легирующие элементы. При окислении расплавленного алюминия, образуется дросс (“съемы”), который удаляют. Дальнейшее окисление дросса происходит в герметизированных контейнерах. В процессе используются подушки из азота и аргона. После этого удаляют натрий, магний, кальций и водород. Состав газа, используемого для обработки, зависит от характера примесей. Для удаления водорода используют аргон или водород; для удаления металлических примесей используют смеси хлора с азотом или аргоном.

Рис. 2. Общая схема электролитического процесса производства алюминия



Источник: Ассоциация производителей алюминия Канады.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Маловероятно, что производство первичного алюминия является крупным источником выбросов полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных

дибензофуранов (ПХДФ). Однако загрязнение ПХДД/ПХДФ возможно из-за использования для плавления в электролитической ванне графитовых электродов. (AEA Technology Environment 1999, стр. 63). Обычно считается, что уровни выбросов ПХДД/ПХДФ невелики, и основной интерес вызывает термическая обработка лома (UNEP 2003, стр. 73). Однако данные мониторинга на заводе по производству первичного алюминия в России свидетельствует о больших ежегодных выбросах ПХДД/ПХДФ в атмосферу и загрязнении ими почвы (Kucherenko et al. 2001).

2.1. Выбросы ПХДД/ПХДФ

Есть лишь ограниченный объем информации об образовании ПХДД/ПХДФ в процессе производства первичного алюминия. В некоторых литературных источниках указывается, что, судя по результатам первых испытаний, выбросы ПХДД/ПХДФ в этом секторе невелики.

Сообщается, что не следует считать вероятными значительные различия в объеме выбросов на тонну произведенного алюминия при использовании самообжигающихся анодов и предварительно обожженных анодов (AEA Technology Environment 1999, стр. 63). Результаты исследований источников выбросов и систем предотвращения загрязнений, используемых в процессах изготовления предварительно обожженных анодов, показали, что объем выбросов ПХДД из этих источников невелик. Однако, если применяются соединения или добавки, содержащие хлор, нужно выполнить дополнительную оценку выбросов (European Commission 2001, p. 669).

В некоторых исследованиях изучали содержание ПХДД в парах, образующихся при разливке, поскольку использование хлора для дегазации и присутствие углерода, поступившего с дымовыми газами, могут привести к образованию ПХДД. Данные, полученные из литейных отделений, показали, что выбросы значительно меньше 1 грамма в год (European Commission 2001, p. 289). Возможности образования ПХДД/ПХДФ в процессе рафинирования при производстве первичного и вторичного алюминия не были полностью изучены. Рекомендовано дать количественную оценку этого источника (European Commission 2001, p. 318).

2.2. Выбросы на поверхность земли

Считается, что производство первичного алюминия из руды не связано со значительными выбросами ПХДД/ПХДФ (Министерство охраны окружающей среды Новой Зеландии 2000). В работе *Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK (Обзор выбросов диоксина в воду и загрязнение почвы в Соединенном Королевстве)* утверждается, что существует возможность небольшого загрязнения ПХДД/ПХДФ при использовании графитовых электродов (UK Environment Agency 1997). Данные шведских исследователей показывают, что шлам из электролизных ванн может содержать 7,8 нг/кг Nordic-TEQ. Однако, если катод выполнен из углеродистого материала высокой степени очистки, и в процессе восстановления не используется хлор и хлорсодержащие материалы, образование ПХДД/ПХДФ не считается возможным.

Мелкие куски металла, возвращаемые в производство, могут содержать ПХДД/ПХДФ, поскольку для дегазации части алюминия, из которой получали заготовки для прессования, использовали хлор или хлорсодержащие материалы.

2.3. Интересные результаты исследований

Есть лишь ограниченная информация по непреднамеренному образованию ПХДД/ПХДФ в этом секторе. Он не считается крупным источником выбросов. Однако в работе российских исследователей по выбросам ПХДД/ПХДФ в Красноярске, опубликованной в 2001 г., сделан вывод, что на долю алюминиевого завода приходится 70 % выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу и 22% выбросов ПХДД/ПХДФ на поверхность земли из промышленных источников.

2.4. Общая информация по выбросам с заводов по производству первичного алюминия

Газы, вызывающие парниковый эффект, являются главными загрязнителями, связанными с производством алюминия. Они образуются при сгорании ископаемых топлив и при расходовании угольных анодов. Кроме того, в результате анодных эффектов образуются перфторуглероды. Помимо газов, вызывающих парниковый эффект, печи для производства алюминия выделяют в атмосферу другие газы, а также некоторые твердых частицы (частицы футеровки электролизных ванн) и жидкие загрязнители (SNC-Lavalin Environment 2002, стр. 3:14).

> "Использование угольных анодов приводит к выделениям диоксида серы (SO_2), карбонил сульфид (COS), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и оксида азота (NO_x). Большая часть серы выделяется из угольных анодов в составе карбонил сульфида, который не полностью окислен до SO_2 до выпуска в трубу после газоочистителей электролизного корпуса. Выбросы серусодержащих веществ представлены, в основном, SO_2, с небольшим количеством карбонил сульфида. Ожидается, что объем выбросов серусодержащих газов в процессе производства алюминия будет возрастать с увеличением содержания серы в нефтяном коксе, используемом для производства анодов. ПАУ образуются в результате неполного сгорания углеводородов, содержащихся в определенных видах пека, используемого для производства анодов. Использование предварительно обожженных анодов практически исключило выбросы ПАУ, связанные, главным образом, с использованием самообжигающихся анодов. Выбросы NO_x происходят, преимущественно, в результате сгорания топлива в печах для обжига анодов " (SNC-Lavalin Environment 2002, стр. 3:14).

> "Электролиз глинозема приводит также к выбросам фторсодержащих соединений (частицы твердых фторсодержащих соединений и пары фторводорода) и других вредных веществ. Эффективность удаления фторсодержащих соединений из отходящих газов гидролизеров в современных аппаратах сухой очистки с использованием глинозема в качестве адсорбента превышает 99 %. Окончательные выбросы фторсодержащих соединений из современных электролизеров с предварительно обожженным анодом значительно ниже. Наиболее сильные выбросы летучих фторсодержащих соединений из электролизных ванн происходят в процессе замены анодов и охлаждения анодных остатков. Согласно оценкам, они в 4 - 5 раз больше выбросов из труб (после газоочистителей)" (SNC-Lavalin Environment 2002, стр. 3:16).

Анодный эффект возникает, когда содержание глинозема падает ниже определенного уровня из-за отсутствия поступления свежего глинозема. Он приводит к образованию перфторуглеродов в электролизных ваннах. Углерод анода реагирует с фтором преимущественно в растворе криолита, поскольку в среде глинозема недостаточно кислорода. Когда возникает анодный эффект, образуются тетрафторид углерода (CF_4) и гексафторэтан (C_2F_6), и происходит резкое повышение напряжения. Количество образовавшихся перфторуглеродов зависит от эффективности контроля питания электролизера глиноземом. В электролизерах, не оборудованных эффективными средствами контроля питания, анодные эффекты могут самым большим источником выбросов перфторуглеродов. На их долю приходится более 50 % всех выбросов от плавильного производства (в эквиваленте CO_2). Практически любой электролизер с точечным питанием и компьютеризированной системой управления может работать с низкой периодичностью анодных эффектов. В более старых аппаратах, таких как электролизеры с самообжигающимися анодами с верхним и с боковым токоподводом, образуется большее количество перфторуглеродов. В этих устройствах обычно нет отдельных систем контроля, и питание глиноземом не автоматизировано. Средства контроля процесса в современных электролизерах с предварительно обожженными анодами позволяют уменьшить выбросы перфторуглеродов до менее чем 5 % от общих выбросов газов, вызывающих парниковый

эффект, из плавильного производства. Образование CO_2 в процессе расходования анодов является вторым по величине источником для электролизеров, не оборудованных современными средствами контроля процесса (SNC-Lavalin Environment 2002, стр. 3:10–11).

Таблица 1.Образование газообразных и жидких веществ, побочных продуктов и твердых отходов при производстве первичного алюминия

Процесс	Выбросы в атмосферу[a]	Жидкие отходы	Побочные продукты и твердые отходы
Производство глинозема	Твердые частицы	Сточные воды, содержащие крахмал, песок и едкий натр	Красный шлам, оксалат натрия.
Производство анодов	Твердые частицы, фторсодержащие соединения, полициклические ароматические углеводороды, SO_2, ПХДД/ПХДФ [b]	Сточные воды, содержащие взвешенные твердые частицы, фторсодержащие соединения и органические вещества.	Угольная пыль, пек, частицы футеровки электролизных ванн.
Выплавка алюминия	CO, CO_2, SO_2, фторсодержащие соединения (газообразные и в виде твердых частиц), перфторуглероды (CF_4, C_2F_6), полициклические ароматические углеводороды, ПХДД/ПХДФ [b]	Мокрые осадители аэрозольных частиц (мокрые электростатические осадители)	Частицы футеровки электролизных ванн, отходы из мокрых осадителей аэрозольных частиц, шлаки.

a. Без учета выбросов, связанных со сжиганием.
b. По данным исследований в Красноярске (Kucherenko et al. 2001).
Источник: Energetics Inc. 1997 г.

3. Новые заводы по производству первичного алюминия

Стокгольмская конвенция заявляет, что при рассмотрении предложений о строительстве нового завода по производству первичного алюминия следует уделять первоочередное внимание альтернативным процессам, методам или практике, которые имеют аналогичную полезность, но при которых предотвращается образование и выброс указанных веществ.

3.1. Альтернативные процессы в плавильном производстве первичного алюминия (новые технологии)

Есть ряд инициатив, направленных на проведение исследований с целью организации производства первичного алюминия с уменьшенными уровнями расхода электроэнергии и выбросов загрязняющих веществ (European Commission 2001, p.335; SNC-Lavalin Environment 2002; Welch 1999; USGS 2001; BCS Inc. 2003, стр. 41–58). К этим инициативам относятся следующие:

- Инертные аноды: аноды, не содержащие углерода, являются инертными, их размер не изменяется, они расходуются медленно и с выделением кислорода вместо CO_2. Использование инертных анодов устраняет необходимость в цехе по производству угольных анодов (и выбросы полициклических ароматических углеводородов);
- Смачиваемые катоды: новые материалы или покрытия для существующих катодов, позволяющие повысить эффективность использования электроэнергии;

- Вертикальные электроды – низкотемпературный электролиз (VELTE): в процессе используются нерасходуемые аноды из металлического сплава, смачиваемые катоды и электролизная ванна, заполненная глиноземом при относительно низкой температуре 750 °C, с находящимися в ванне взвешенными свободными частицами глинозема. Эта технология может обеспечить получение первичного металлического алюминия с более низким расходом электроэнергии, при более низких затратах и с меньшим ущербом для окружающей среды, чем обычный процесс Холла-Эру;
- Технология со стеканием алюминия по наклонной поверхности катода: предусматривает покрытие катодов электролизера дибромидом титана. При этом не создается слой накапливающегося металла, благодаря чему уменьшается расстояние между анодом и катодом, уменьшается требуемое напряжение и теплопотери.;
- Карбометрический метод: позволяет получать алюминий с использованием химической реакции (карбометрическое восстановление), протекающей в реакторе. Для этого требуется меньше пространства, чем в процессе Холла-Эру. Эта технология дает возможность значительно уменьшить расход электроэнергии и избежать вредного воздействия на окружающую среду в виде выбросов перфторуглеродов вследствие анодных эффектов на угольных электродах, опасной отработанной футеровки ванн, а также выбросов углеводородов при обжигании расходуемых угольных анодов;
- Технология с использованием каолинита: производство алюминия путем восстановления хлорида алюминия в составе глин выглядит привлекательным, поскольку для этого есть легкодоступные запасы сырья и не требуется больших затрат. Термодинамические условия этого процесса способствуют быстрому протеканию реакций конверсии. Технология характеризуется низким расходом электроэнергии и отсутствие остатков боксита.

4. Основные и дополнительные меры

Ниже рассмотрены основные и дополнительные меры по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ, связанных с производством первичного алюминия.

Степень уменьшения выбросов, которую можно обеспечить применением лишь основных мер, определить трудно. Поэтому рекомендуется рассмотреть возможность применения как основных, так и дополнительных мер на существующих заводах.

Следует отметить, что никаких дополнительных мер специально для снижения объема непреднамеренного образования ПХДД/ПХДФ при работе плавильных печей производства первичного алюминия разработано не было. Далее указаны общие меры, которые могут помочь уменьшить выбросы загрязняющих веществ при работе плавильных печей производства первичного алюминия, включая выбросы ПХДД/ПХДФ.

4.1. Основные меры

Основными считаются меры по предотвращению загрязнений, которые позволяют исключить или свести к минимуму образование и выброс определенных веществ (твердых частиц, фторсодержащих соединений, полициклических ароматических углеводородов, сероводорода, углекислого газа, оксида углерода и перфторуглеродов). Следует отметить, что не установлено основных мер специально в отношении ПХДД/ПХДФ. Иногда их называют оптимизацией процесса, иногда - интеграционными мерами. Предотвращение загрязнений определяется как: “Использование процессов, методов, материалов, продуктов или энергии с целью предотвращения или минимизации образования загрязняющих веществ и отходов, а также уменьшения общей опасности для здоровья людей или для окружающей среды.” (См. Раздел III.B настоящего руководства.)

При строительстве новых электролизеров использование предварительно обожженных анодов вместо самообжигающихся анодов является важной мерой предотвращения

загрязнений, связанных с производством алюминия (World Bank 1998). Наилучшим имеющейся технологией производства первичного алюминия считается использование электролизеров с предварительно обожженными анодами и с автоматическим питанием глиноземом в нескольких точках (European Commission 2001, p. 325).

> "Устройства точечного типа для питания электролизеров позволяют точнее готовить порции для последовательной загрузки в ванну. Обычно они расположены в центре ванны и, поэтому, препятствуют диффузии, способствующей перемещению растворенного глинозема к реакционной поверхности анода. Контролируемое добавление порций глинозема способствует интенсификации процесса растворения, что повышает стабильность и улучшает управление ванной, минимизирует анодные эффекты и уменьшает отложение нерастворимого шлама на катоде. На языке современной коммерции устройства точечного типа для питания электролизеров обеспечивают загрузку глинозема "в нужное время", что дает возможность эксплуатации электролизера в оптимальном режиме. Эти питающие устройства продолжают усовершенствоваться по мере разработки все более точных контроллеров электролизеров" (BCS Inc. 2003, стр. 47).

В отрасли получают все более широкое применение высокотехнологичные контроллеры процесса, позволяющие сокращать частоту анодных эффектов и контролировать технологические параметры, в частности протекание химических процессов в электролизной ванне и концентрацию глинозема в растворе. Таким образом, обеспечивается работа электролизера в оптимальном режиме (BCS Inc. 2003).

К основным мерам, способствующим снижению образования и выбросов определенных веществ, относятся следующие (European Commission 2001, p. 326, 675–676):

- Применение системы управления охраной окружающей среды, контроля технологических параметров и организации технического обслуживания;
- Применение компьютеризированной системы управления процессом электролиза, использующей базу данных по работающим электролизерам и осуществляющей мониторинг эксплуатационных параметров электролизеров. Целью является уменьшение расхода электроэнергии, а также количества и продолжительности анодных эффектов;
- Если местное, региональное или долгосрочное воздействие на окружающую среду таково, что требуется уменьшение выбросов SO_2, целесообразно использовать для изготовления анодов или анодной массы уголь с низким содержанием серы, или применять систему очистки от SO_2.

4.2. Дополнительные меры

Считается, что к дополнительным мерам относится применение технологий или оборудования для предотвращения загрязнений, направленных на нейтрализацию вредных отходов производства. Следует отметить, что указанные ниже меры не считаются разработанными специально для минимизации выбросов ПХДД/ПХДФ, а направлены на борьбу с выбросами в целом.

Следующие меры оказались эффективными для уменьшения выбросов, связанных с производством первичного алюминия, и их следует считать наилучшими имеющимися методами. (European Commission 2001, p. 326, 675–676):

- Подготовка исходного материала: измельчение и смешивание в закрытом оборудовании с вентиляцией, применение тканевых фильтров для предотвращения загрязнений;
- Устройство для всех электролизеров газоотводящих зонтов, соединенных с системой газоотвода и фильтром. Использование прочных крышек и обеспечение

достаточного расхода в системе газоотвода. Герметизированная система охлаждения анодных остатков;

- Улавливание более 99 % паров из электролизеров в течение продолжительного времени. для всех электролизеров. Минимизация времени, затрачиваемого на открытие крышек и замену анодов;
- Очистка газов, выделяющихся в процессе плавления при производстве первичного алюминия. Удаление пыли, фторсодержащих соединений и паров фторводорода в адсорбционном газоочистителе с использованием глинозема, и на тканевом фильтре. Полная эффективность удаления фторсодержащих соединений должна превышать 99,8 %. Уловленный фильтром глинозем, который был захвачен потоком газа, используется в электролизере;
- Применение горелок с низким уровнем эмиссии NO_x или кислородотопливных горелок. Управление горением в печах с целью оптимизации использования энергии и снижения выбросов полициклических ароматических углеводородов и NO_x;
- Если на предприятии есть цех по производству анодов, технологические газы следует направлять на очистку в адсорбционный газоочиститель с использованием глинозема, применяемого для электролиза, и пропускать через тканевый фильтр. Жидкие отходы производства анодов должны пройти через коксовый фильтр;
- Разложение цианидов, пека и углеводородов в дожигателе, если они не были уловлены другими системами предотвращения загрязнений;
- При необходимости - использование мокрой или полусухой газоочистки для удаления SO_2;
- При необходимости – использование биофильтров для удаления пахучих компонентов;
- Использование герметизированных систем охлаждения или систем непрямого охлаждения.

5. Сводная таблица рекомендуемых мер

В табл. 2 и 3 представлен обзор мер, рассмотренных в предыдущих статьях.

Таблица 2. Меры для новых заводов по производству первичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Альтернативные процессы	Следует отдавать предпочтение альтернативным процессам с более низким уровнем воздействия на окружающую среду, чем на заводах по производству первичного алюминия, работающих по традиционной технологии.	Примеры: Инертные аноды Смачиваемые катоды Вертикальные электроды – низкотемпературный электролиз Технология со стеканием алюминия по наклонной поверхности катода Карбометрический метод Технология с использованием каолинита	Эти процессы еще находятся на стадии разработки.
Использование предварительно обожженных	Использование электролизеров с предварительно		

анодов	обожженными анодами и с автоматическим питанием глиноземом в нескольких точках считается наилучшим имеющимся методом.		
Требования к эффектив-ности	К новым заводам по производству алюминия должны предъявляться требования по обеспечению высокой эффективности предотвращения загрязнений и отчетности, в соответствии с наилучшими имеющимися методами и технологиями.	Необходимо рассматривать возможность использования основных и дополнительных мер, перечисленных в табл. 3.	Не установлено требований по эффективности предотвращения выбросов ПХДД/ПХДФ на заводах по производству первичного алюминия.

Таблица 3. Основные и дополнительные меры, рекомендуемые для заводов по производству первичного алюминия

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
Основные меры			
Система управления охраной окружающей среды, контроль технологических параметров и техническое обслуживание			
Компьютеризированная система контроля и управления процессом	Минимизирование расхода электроэнергии и уменьшение количества и продолжительности анодных эффектов		
Выбор исходного материала: использование для производства анодов или анодной массы углеродистых материалов с низким содержанием серы.	Подавление выбросов диоксида серы, если это необходимо.	Можно использовать системы очистки газов от SO_2	
Дополнительные меры			
Подготовка исходного материала: измельчение и смешивание исходного материала в закрытом оборудовании. Использование тканевых фильтров.	Предотвращение выбросов твердых частиц		
Снабжение всех электролизных ванн газоотводящими зонтами	Снабжение всех электролизных ванн зонтами для отвода и фильтрации газов		
Отвод и очистка паров	Эффективность улавливания паров должна превышать 99 %. Газы следует очищать от пыли, фторсодержащих соединений и HF, используя адсорбционный газоочиститель (с глиноземом) и тканевый фильтр.		Время, требуемое для открытия крышки и замены анодов, должно быть минимальным.
Горелки с низким уровнем эмиссии NO_x или кислородотопливные	Оптимизация процесса горения в печах с целью снижения выбросов полициклических ароматических углеводородов и		

Меры	Описание	Рекомендуемые процессы	Примечания
горелки	NO_x		
Адсорбционная очистка газов с использованием глинозема	Отходящие газы цеха по производству анодов нужно направлять на адсорбционную очистку с использованием глинозема, и пропускать через тканевый фильтр.		Уловленный фильтром глинозем, который был захвачен потоком газа, нужно использовать в электролизере. Жидкие отходы производства анодов должны пройти через коксовый фильтр.
Дожигатель	Разложение цианидов, пека и углеводородов, если они не были уловлены другими системами предотвращения загрязнений.		
Мокрая или полусухая газоочистка	Удаление SO_2, если это требуется.		
Биофильтры	Удаление пахучих компонентов, если это требуется.		

6. Достижимый эксплуатационный уровень

Достижимый эксплуатационный уровень выбросов ПХДД/ПХДФ в секторе производства первичного алюминия: < 0,1 нг/нм^3 I-TEQ.[4]

Ссылки на литературу

AEA Technology Environment. 1999. *Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe*. Prepared for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany, on behalf of European Commission DG Environment.

Aluminium Association of Canada. aac.aluminium.qc.ca/anglais/production/index.html.

BCS Inc. 2003. *U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspectives, Theoretical Limits and New Opportunities*. Prepared under contract for the United States Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy.

Energetics Inc. 1997. *Energy and Environmental Profile of the U.S. Aluminum Industry*. Prepared for the United States Dept of Energy, Office of Industrial Technologies, Maryland. www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/alprofile.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

[4] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при температуре 0 °C и давлении 101,3кПа. Сведения об измерении токсичности приведены в параграфе 3 раздел I.C настоящего руководства.

Kucherenko A., Kluyev N., Yufit S., Cheleptchikov A. and Brodskj E. 2001. “Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia.” *Organohalogen Compounds* 53:275–278.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

SNC-Lavalin Environment. 2002. *Evaluation of Feasibility and Roadmap for Implementing Aluminium Production Technologies That Reduce/Eliminate Greenhouse Gases and Other Emissions*. Prepared for Environment Canada.

UK Environment Agency. 1997. *A Review of Dioxin Releases to Land and Water in the UK*. Research and Development Publication 3. Environment Agency, Bristol, United Kingdom.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

USGS (United States Geological Survey). 2001. Aluminium Case Study. Appendix 2, *Technological Advancement: A Factor in Increasing Resource Use*. Open-File Report 01-197. pubs.usgs.gov/of/of01-197/html/app2.htm.

Welch B.J. 1999. “Aluminum Production Paths in the New Millennium.” *Journal of Metals* 51:5. www.tms.org/pubs/journals/JOM/9905/Welch-9905.html.

World Bank. 1998. “Industry Sector Guidelines – Aluminum Manufacturing.” In: *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. World Bank, Washington, D.C

(iii) Производство магния

Резюме

Сырьем для производства магния служит либо неочищенный хлорид магния в процессе электролиза расплавленной соли, либо оксид магния, подвергаемый восстановлению ферросилицием или алюминием при высоких температурах. Вторичный магний может быть извлечен из различных отходов (например, из асбестовой крошки).

Добавление хлора или хлоридов, присутствие углеродных анодов или высокие температуры на отдельных стадиях технологического процесса производства магния могут повлечь образование химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, и их выброс в атмосферу и воду.

Альтернативная технология может предусматривать применение неграфитовых анодов, что устраняет источник загрязнения перерабатываемого материала углеродом, и применение активированного угля. Однако достижимая эффективность процесса зависит от используемой технологии и методов управления.

1. Описание технологического процесса

Существует два основных технологических маршрута, используемых для производства металлического магния. Первый процесс выделяет из сырьевых материалов хлорид магния и преобразует его в металл посредством электролиза расплавленной соли. Процесс второго типа основан на восстановлении оксида магния ферросилицием или алюминием при высоких температурах. Ниже описываются примеры реализации процессов этих двух типов.

Магний может быть извлечен и выплавлен также из многих видов магнийсодержащего вторичного сырья (Всероссийский алюминиево-магниевый институт ВАМИ – VAMI, 2004).

1.1. Процесс производства магния из магнийоксидных минералов

Процесс позволяет производить магний из различных видов оксидного минерального сырья: магнезита, брузита, серпентина и др. Он пригоден также для производства магния из сырьевых материалов, содержащих сульфат магния, или их смеси с хлоридами, включая морскую воду. Во всех случаях хлор, получаемый в результате электролиза, утилизируется и получает применение для преобразования оксида или сульфата магния в хлорид магния (VAMI, 2004).

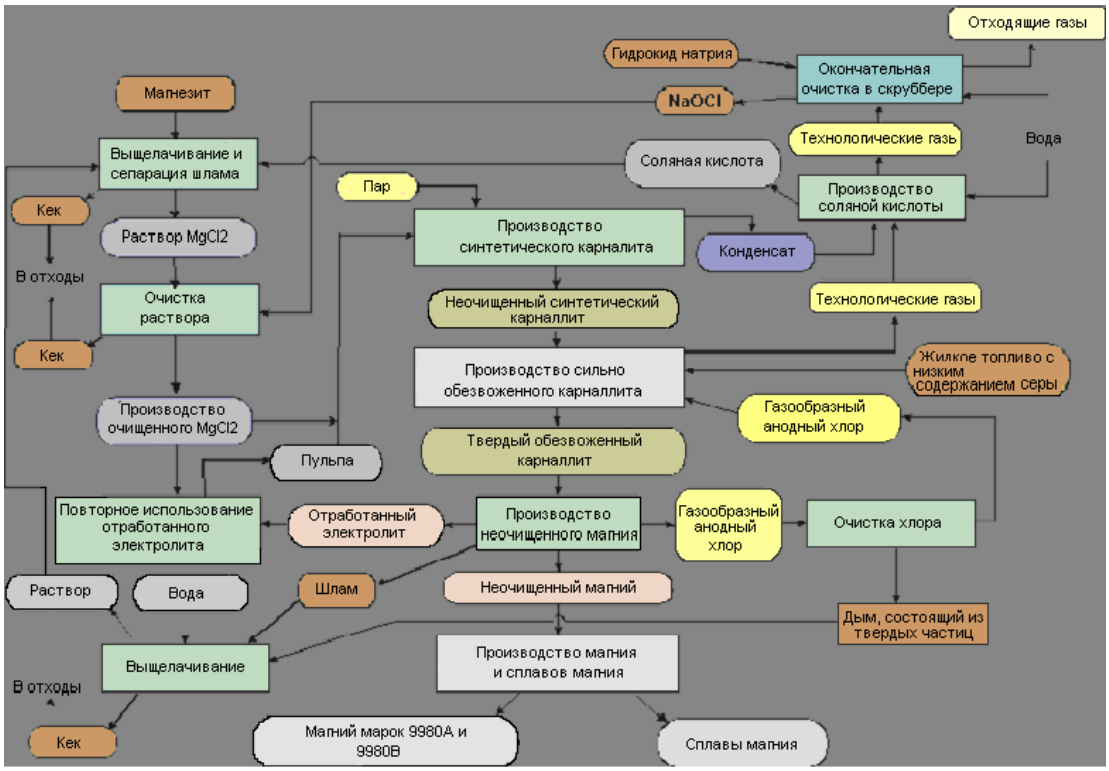
Процесс включает в себя следующие стадии (см. рис. 1):

- Выщелачивание сырья соляной кислотой и очистка получаемого раствора;
- Сепарация продукта, содержащего хлорид магния, в форме синтетического карналлита или смеси хлоридов из упомянутого раствора;
- Обезвоживание названного продукта в кипящем слое потоком горячих газов, содержащих хлористый водород, с выходом твердого обезвоженного продукта, содержащего не более чем по 0,3 вес.% оксида магния и воды;
- Подача указанного продукта в электролизеры или главный агрегат поточной линии и его электролиз с выходом магния и хлора.

Хлор, получаемый при электролизе, подается в горелки печей кипящего слоя, где он преобразуется в хлористый водород (HCl). Уходящие газы печей кипящего слоя, содержащие HCl, орошаются водой для получения соляной кислоты, используемой для выщелачивания сырья, либо нейтрализуются водной суспензией оксида магния для получения раствора хлорида магния.

Отработанный электролит, образующийся в процессе электролиза, используется для производства синтетического карналлита. Все хлорсодержащие отходы утилизируются, в результате чего получают нейтральные оксиды. В этом состоит важное преимущество процесса с экологической точки зрения.

Рисунок 1. Схема технологического процесса производства магния из магнийоксидных минералов



Источник: VAMI, 2004.

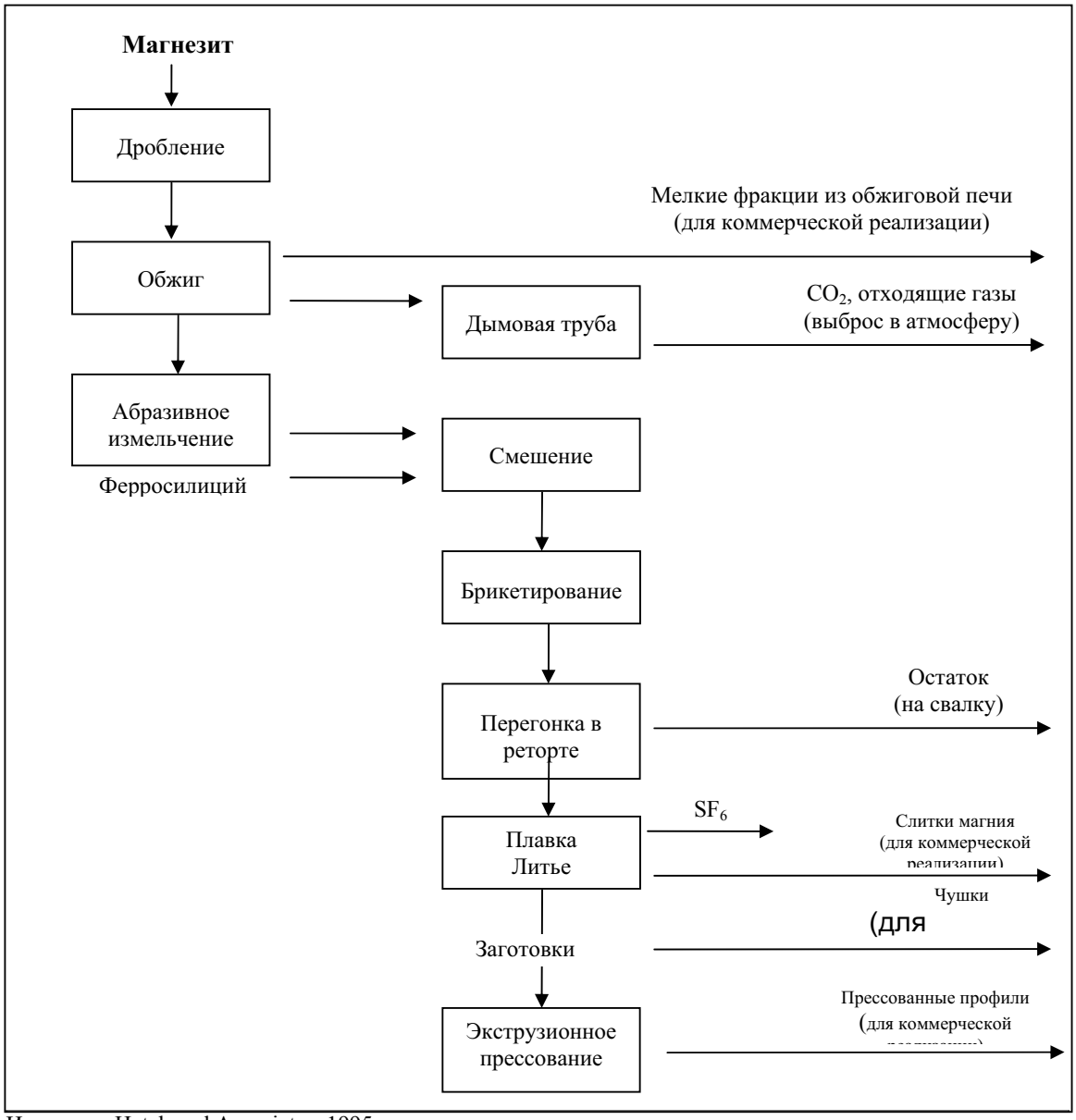
1.2. Процесс Пиджона (Pidgeon) (процесс термического восстановления)

В процессе Пиджона магний производится под вакуумом и при высоких температурах из обожженного доломита с использованием кремния в качестве восстановителя. В этом процессе мелкораздробленный доломит (карбонат магния и кальция) подается во вращающиеся обжиговые печи, где он подвергается обжигу до выделения диоксида углерода, в результате чего получают обожженный доломит. Затем обожженный доломит подвергают размолу в валковой мельнице и смешивают с тонкоизмельченными ферросилицием и плавиковым шпатом. Дозируемые количества обожженного доломита, ферросилиция и плавикового шпата в тонкоизмельченном состоянии взвешивают партиями и смешивают в ротационном смесителе. Полученную смесь брикетируют в брикетировочных прессах (материал web-сайта Noranda Magnesium).

Затем брикеты транспортируют к восстановительным печам. Операция восстановления представляет периодический процесс с выделением магния в форме пара. Пары магния конденсируются в охлаждаемой водой секции реторты за стеной печи. После удаления из печи магниевый крон выжимается из цилиндрического патрубка в гидравлическом прессе. Остаток от восстановительной завалки удаляется из реторты и направляется на свалку.

Рис. 2 иллюстрирует схему процесса.

Рисунок 2. Технологическая схема процесса: магниевый завод Timminco



Источник: Hatch and Associates, 1995.

2. Источники химических веществ, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции

2.1. Выбросы в атмосферу

2.1.1. Общие сведения о выбросах в атмосферу от производства магния

Заводы магния в процессе производства генерируют загрязнители нескольких типов, включая пыль, диоксид серы (SO_2), оксиды азота (NO_x), хлор Cl_2), соляную кислоту (HCl), а в некоторых случаях также выбросы гексафторида серы (SF_6).

Пыль и диоксид серы выделяются главным образом при обжиге доломита и оксида магния (MgO), при сушке гранул, а также при обработке отходящих газов хлорирования.

Источниками выбросов оксидов азота являются процессы обжига доломита и MgO и сушки гранул. Хлор и соляная кислота выделяются в процессах электролиза и хлорирования и в системе очистки газа, отходящего при хлорировании.

Выброс диоксида углерода происходит в течение всего производственного процесса, а источником выбросов гексафторида серы является литейный цех.

2.1.2. Выбросы в атмосферу ПХДД и ПХДФ

Испытания, проведенные в цехе электролиза магниевого завода в Норвегии, показали, что образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) происходит главным образом при получении хлорида магния ($MgCl_2$) из гранулированного MgO и кокса при нагреве их в печи в атмосфере Cl_2 до 700°–800 °C (Oehme, Manø and Bjerke, 1989; European Commission, 2001).

Процессы очистки MgO с использованием HCl и графитовых пластинок («хлорирование») или электролиза $MgCl_2$ с использованием графитовых электродов также являются возможными источниками образования ПХДД/ПХДФ (Программа ООН по окружающей среде – UNEP, 2003).

По сообщению компании Timminco Ltd (пров. Онтарио, Канада), применяющей технологический процесс термического восстановления Пиджона, выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ составляют 0,416 г TEQ/год (CCME, 2003)].

Табл. 1 содержит данные о выбросах в атмосферу от различных процессов производства магния.

Таблица 1. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ от различных процессов производства магния

Тип процесса	Источник	Выбросы[5] (нг/нм^3)	Концентрация (мкг TEQ/т)
Электролитический	Хлорирование отходящих газов	0,8	12
	Хлорирование газов, удаляемых системами вентиляции	0,8	28
	Выбросы от процессов электролиза / хлорирования		13
Термический	Восстановление, рафинирование и плавка	0,08	3
Норвежская технология компании Hydro Magnesium			< 1,0

[5] 1 нг (нанограмм) = 1 x 10^{-12} кг (1 x 10^{-9} г); н.м^3 = нормальные кубические метры; объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация по измерению токсичности приведена в Подразделе 3 Раздела I.C настоящих Руководящих принципов.

[2] Презентация компании Hydro Magnesium Canada на двустороннем межгосударственном информационном совещании по электролитическому производству магния в Монреале 12 декабря 2000 г., проведенная Жаном Ляперьером (Jean Laperriere), начальником отдела по охране окружающей среды.

Компания Hydro Magnesium Canada сообщает о полном объеме токсичных выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу 0,456 г TEQ/год [2] с разбивкой по стадиям процесса согласно табл. 2.

Таблица 2. Распределение выбросов ПХДД/ПХДФ по источникам: компания Hydro Magnesium Canada

Источник выброса	г TEQ/год
Растворение	0,001
Обезвоживание	0,112
Электролиз	0,277
Литье	0,025
Синтез HCl	0,0003
Переплавка Mg	0,050

2.2. Сбросы в другие среды

2.2.1. Сброс отходов в водную среду

Главными загрязнителями воды в процессе производства магния являются соединения металлов в форме взвешенных веществ. Однако хлорированные углеводороды и ПХДД/ПХДФ обнаруживаются также в сточных водах процесса электролиза магния (табл. 3).

Таблица 3. Сбросы ПХДД/ПХДФ в водные объекты от различных процессов производства магния

Процесс	нг/м^3	г TEQ/год
Электролитический	100	13
Термический	0,08	3
Технология компании Norsk Hydro		< 0,1

Источник: материал компании Hydro Magnesium Canada

2.2.1. Сброс отходов в грунт

Можно предположить, что процесс мокрой очистки газа в скрубберах, используемый для обработки газовых потоков, сопровождается образованием остаточных продуктов, содержащих ПХДД/ПХДФ. В этом случае система очистки воды с осаждением остаточных продуктов в пруде-отстойнике осуществляет сброс токсичных продуктов в грунт (Программа ООН по окружающей среде – UNEP, 2003).

3. Альтернативные процессы производства магния

Хотя главными побудительными мотивами усовершенствования и разработки новых технологий могут быть повышение эффективности и производительности процесса, необходимо уделить должное внимание также экологическим аспектам. Следовательно, устранение или минимизация образования загрязнителей у источника выделений и

внедрение эффективных систем борьбы с загрязнением окружающей среды должны быть предусмотрены уже на начальной стадии разработки проекта.

3.1. Процесс обезвоживания, разработанный компанией Norsk Hydro

Компания Norsk Hydro разработала и успешно внедрила на своем заводе в Канаде новый технологический процесс обезвоживания $MgCl_2$ (European Commission, 2001). Выбросы загрязнителей (в особенности ПХДД/ПХДФ), генерируемых этим процессом, значительно ниже, чем в распространенных промышленных процессах (таблицы 1 и 3).

Завод производит рассол $MgCl_2$, растворяя магнезитовую породу в соляной кислоте. Загрязняющие вещества, каковыми здесь являются алюминий, железо и марганец, удаляются из щелока от выщелачивания очисткой. Рассол затем подвергается испарению с отверждением и сушкой содержащихся в нем солей в кипящем слое. В результате получают $MgCl_2$ в форме обезвоженного продукта.

Электролизеры компании Hydro потребляют ток порядка 400 кА. Гранулы $MgCl_2$ непрерывно подаются в электролизеры из обезвоживающей установки. В результате этой операции образуются металлический магний и газообразный хлор. Газообразный хлор реагирует с водородом, образуя соляную кислоту, возвращаемую в процесс на ступень растворения магнезита. Расплавленный магний разливается в формы в контролируемых условиях. Конечными продуктами являются чистый металл и сплавы в форме слитков и слябов, подлежащих зачистке.

3.2. Получение магния из отходов обогащения асбестового минерального сырья по методу компании Noranda

Новая технология, примененная компанией Noranda[6], основана на добыче магния из отходов обогащения асбестового минерального сырья (см. web-сайт компании Noranda Inc.). Ниже следует описание этого процесса.

Преобразование серпентина в высококачественный магний: В технологическом процессе производства магния, запатентованном компанией Noranda, серпентин подвергается ряду химических превращений и фильтрации, в результате чего получают высокочистый обезвоженный хлорид магния. Это вещество электролитически восстанавливается в современных высокоэффективных электролизерах с выходом магния и хлора. Хлор полностью улавливается и возвращается на рециркуляцию в процесс. Согласно расчетам экологической эффективности процесса, выполненным компанией, уровень выбросов в атмосферу ПХДД/ПХДФ при использовании системы адсорбционной очистки активированным углем не превышает 0,09 г TEQ.

Подготовка загружаемого сырья: Процесс производства магния по технологии компании Noranda начинается с переработки хризотилового серпентина ($3MgO{\bullet}2SiO_2{\bullet}2H_2O$), остаточного продукта горной промышленности, содержащего 23% магния. Материал уже добыт и находится на поверхности земли, вблизи магниевого завода. Серпентин подвергается дроблению, грохочению и магнитной сепарации. Затем материал выщелачивается соляной кислотой для получения рассола хлорида магния наряду с остаточными продуктами – кремнеземом и железосодержащим остатком.

Очистка рассола: Для очистки раствора хлорида магния рассол подвергают ряду дальнейших операций очистки, обеспечивающих удаление главных загрязнителей, например бора. Загрязнители извлекают из рассола осаждением.

Сушка в кипящем слое: Высокочистый рассол подвергают сушке для получения гранулированного частично обезвоженного хлорида магния ($MgCl_2$). Соляную кислоту HCl возвращают в процесс для использования на стадии выщелачивания.

---

[3] В апреле 2003 г. этот завод под давлением конъюнктуры рынка был закрыт на неопределенное время.

Хлоринатор расплава: Гранулы хлорида магния плавятся в электролите и подвергаются процессу хлорирования с впрыском газообразного HCl. Кислота и вода регенерируются для использования на стадии выщелачивания.

Электролизер: Металлический магний получают в результате электролиза, при котором через электролит пропускают высокоамперный электрический ток. Выделяющийся при электролизе газообразный хлор вымывается и рекомбинирует с водородом, снова образуя кислоту; в дальнейшем кислота опять преобразуется в газ, используемый в процессе хлорирования.

Разливка: Металлический магний выпускают из печи и разливают в слитки.

Очистка газовых выбросов: Все участки технологической линии завода оборудованы газоочистителями для очистки технологических и вентиляционных выбросов. Хлор полностью улавливается и возвращается в процесс. Газовые выбросы до выпуска в атмосферу подвергаются промывке для извлечения твердых частиц и других загрязнителей. Сброс технологических сточных вод в окружающую среду полностью отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

4.1. Основные меры

Ввиду присутствия в процессе углерода и хлора в условиях высоких температур, наибольший интерес с точки зрения контроля выбросов ПХДД/ПХДФ представляет процесс электролиза.

К первичным мерам, способным уменьшить образование и выброс указанных веществ, относится устранение источника углерода путем замены графита анодами, изготовленными не из графита, а из других материалов (например, металлов). На предприятиях по производству хлора замена графитовых анодов металлическими осуществлена в начале 1970-х годов, после чего выбросы ПХДФ резко сократились (Eurochlor, 2001).

Разработан новый процесс обезвоживания $MgCl_2$, еще более снижающий уровни концентрации ПХДД/ПХДФ в выбросах (см. таблицы 1 и 2).

Ожидается, что применение технологии STI/VAMI на проектируемом магниевом заводе компании Cogburn в Британской Колумбии снизит образование хлорированных углеводородов в еще большей мере, чем это достигнуто благодаря отсутствию хлоринаторов на объектах компании Magnola. Дополнительная информация по этому вопросу содержится в Подразделе 5 (см. ниже).

4.2. Дополнительные меры

К дополнительным мерам относятся:

- Обработка технологических стоков такими методами, как нанофильтрация и применение специальных укрытий для твердых отходов и сточных жидкостей.
- Очистка отходящего газа хлоринаторов до его сжигания рядом последовательно установленных мокрых скрубберов и мокрых электростатических фильтров, а также применение рукавных фильтров для очистки газов и удаления увлеченных солей из процесса электролиза магния.
- Применение активированного угля: На магниевом заводе компании Cogburn применены две системы очистки сточных жидкостей от хлорированных углеводородов активированным углем.

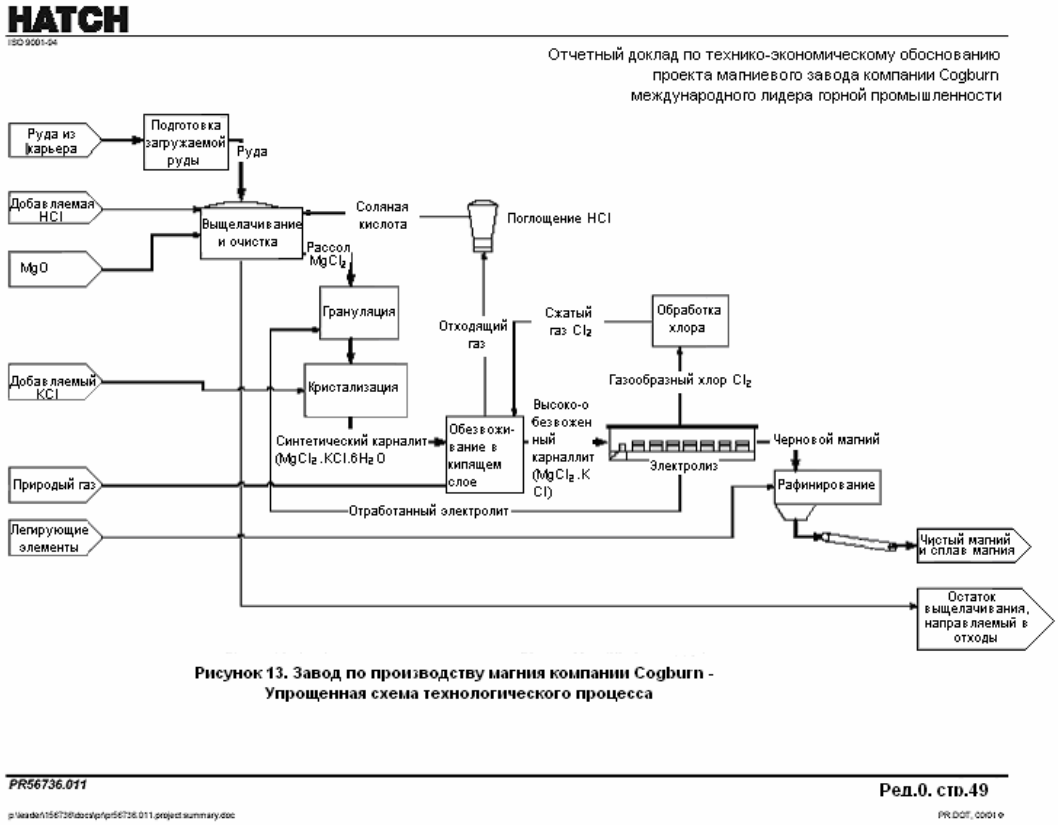
5. Новые исследования

5.1. Магниевый завод компании Cogburn

Ожидается, что на магниевом заводе компании Cogburn в Британской Колумбии (Канада) для разложения $MgCl_2$ с целью получения металлического магния и газообразного хлора

будут применены электролизеры системы STI/VAMI (рис. 3). В настоящее время в производстве магния используются преимущественно однополюсные безмембранные электролизеры. Технология STI/VAMI предусматривает проточную схему, при которой все электролизеры цеха электролиза связаны между собой. Каждый электролизер загружается в индивидуальном порядке. Магний и электролит перетекают из одного электролизера в следующий через систему закрытых желобов. Магний собирается в конце поточной линии в отдельной электролитической ячейке, откуда выводится через сифон для отливки в литейном цехе. В настоящее время эта систему использует магниевый завод на Мертвом море в Израиле (Hatch and Associates, 2003).

Рисунок 3. Упрощенная схема технологического процесса: Магниевый завод компании Cogburn



Источник: Hatch and Associates, 2003

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В таблицах 4 и 5 дан обзор мер, рассмотренных в предыдущих Разделах.

Таблица 4. Обзор основных мер, рекомендуемых для реализации на магниевых заводах

Меры	Описание	Примечания
Внедрение альтернативных процессов	Первоочередному рассмотрению подлежат альтернативные процессы с меньшим воздействием на окружающую среду по сравнению с традиционными процессами	Примеры: • Процесс обезвоживания рассола, разработанный компанией Norsk Hydro • Устранение источника углерода: замена анодов из графита анодами из

Меры	Описание	Примечания
	производства магния	материала, не содержащего графита
Качество загружаемого сырья	Плавильщики станут охотнее использовать лом магния и магнийсодержащие сырьевые материалы в технологическом процессе, если это сырье будут более доступно	Плавильщик должен гарантировать, что в производстве используется только высококачественный лом, свободный от загрязнителей
Методы предварительной обработки	При обжиге доломита возникает значительное количество пыли	Применение известняково-обжиговой печи с взвешенным слоем может значительно уменьшить пылевыделение

Таблица 5. Обзор дополнительных мер, рекомендуемых для магниевых заводов

Меры	Описание	Примечания
Очистка отходящих газов	Отходящие газы хлораторных печей на магниевых заводах содержат такие загрязнители, как ПХДД, ПХДФ и хлорированные углеводороды	Применение мокрых скрубберов и мокрых электростатических фильтров удаляет аэрозоли, а последующее сжигание отходящих газов разрушает ПХДД/ПХДФ и другие органические соединения Для абсорбции загрязнителей применяют также активированный уголь
Очистка технологических стоков	Сточные воды, собираемые из различных цехов магниевого завода, например стоки газоочистки в скрубберах, содержат ПХДД/ПХДФ и хлорированные углеводороды	Твердые загрязняющие вещества удаляются флокуляцией, осаждением и фильтрацией, после чего газообразные загрязнители удаляются впрыском активированного угля

7. Достижимые эксплуатационные уровни

Таблица 6. Коэффициенты вредности производства в магниевой промышленности: ПХДД/ПХДФ

Классификация	Коэффициенты вредности производства: мкг TEQ/т Mg				
	Воздух	Вода	Грунт	Продукт	Остаток
Производство с термической обработкой MgO/C в Cl_2: жидкие стоки отсутствуют, требуется лишь ограниченная очистка газа	250	9000	не применимо	не применимо	0
Производство с термической обработкой MgO/C	50	30	не применимо	не применимо	не применимо
Процесс термического восстановления	3	не применимо	не применимо	не применимо	не применимо

Источник: UNEP, 2003.

Таблица 7. Коэффициенты вредности производства в магниевой промышленности: Гексахлорбензол (ГХБ)

Местонахождение объекта	Коэффициенты вредности производства: мкг/кг				
	Воздух	Вода	Грунт	Загрязнители, генерируемые процессом	Загрязнители, улетучивающиеся из грунта
Завод компании Norsk Hydro, Posrgrunn	700–3000	не определено	не определено	не определено	не определено
Завод компании Norsk Hydro, Беканкур	90–170	2,4	60–120	не определено	не определено
Завод компании Noranda, Асбестос	300	0	800–3000	84 000	600–2400

Источник: Bramley, 1998.

Ссылки на литературу

Bramley M.J. 1998. Dioxin and Hexachlorobenzene Releases from Magnesium Production in North America: Lessons from Noranda's Magnola Project in Asbestos, Quebec. Greenpeace, Canada.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2003. Status of Activities Related to Dioxins and Furans Canada-Wide Standards. CCME, Winnipeg. www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_sector_status_rpt_e.pdf.

Eurochlor. 2001. Effect of Dioxins on Human Health. www.eurochlor.org/chlorine/issues/dioxins.htm.

European Commission. 2001. Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Hatch and Associates. 1995. Addendum to Primary NonFerrous Smelting and Refining Sector in Canada - Magnesium. Prepared for Environment Canada.

Hatch and Associates. 2003. Binder No. 1 Project Summary For Production Feasibility Study For Cogburn Magnesium Plant. Prepared for Leader Mining International. www.leadermining.com/Binder_No1_Project_Summary.pdf.

Noranda Inc. Noranda Magnesium – A Production Breakthrough. my.noranda.com/Noranda/magnesium/Introducing+Noranda+Magnesium/A+Production+Breakthrough/_A+Production+Breakthrough.htm.

Noranda Magnesium. Magnesium Production: Thermal Reduction - Pidgeon Process. www.norandamagnesium.com/.

Norsk Hydro. 2001. Environmental Report 2001, Light Metals: Specific Values. www.hydro.com/de/global_commitment/environment/reports/light_metals_main.html.

Oehme M., Manø S. and Bjerke B. 1989. "Formation of Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins by Production Processes for Magnesium and Refined Nickel." Chemosphere 18:7–8.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

VAMI (Russian National Aluminium-Magnesium Institute). 2004. Magnesium Production Process from Magnesium Oxide Resources.
www.vami.ru/processes/magnesium/sposob_proizvod_magnia_is_oksidnogo_siria.htm

(iv) Производство вторичной стали

Резюме

Вторичная сталь производится методом прямой выплавки из железосодержащего лома в электродуговых печах. В процессах плавки металлической части шихты и рафинирования стали из лома на сталеплавильных заводах с неполным металлургическим циклом получают углерод, легированные и нержавеющие стали. Железосодержащие сырьевые материалы могут состоять из лома (например, дробленого очищенного лома автомобилей и металлической стружки) или железа прямого восстановления.

С большой долей вероятности можно предположить, что в процессе выплавки стали в электродуговых печах химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возникают в результате de novo синтеза при горении нехлорированных органических веществ, например полистирола, угля и диспергированного углерода, в присутствии доноров хлора. Многие из этих веществ содержатся в следовых концентрациях в стальном ломе или входят в состав исходных материалов процесса, например впрыскиваемого диспергированного углерода.

Основные меры включают в себя надлежащую обработку и кондиционирование отходящих газов, необходимые для предотвращения условий образования ПХДД/ПХДФ в процессах de novo синтеза. К основным мерам можно отнести дожигание отходящих газов с их последующим резким охлаждением. Дополнительные меры включают в себя впрыск адсорбента (например, активированного угля) и обеспыливание высокоэффективными тканевыми фильтрами.

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности при использовании наилучших имеющихся методов производства вторичной стали составляет < 0,1 нг/нм^3.

1. Описание технологического процесса

1.1. Общее описание технологического процесса

Непосредственная плавка железосодержащих материалов, например металлолома, обычно производится в электродуговых печах, играющих важную и все возрастающую роль на современных металлургических заводах. На металлургических заводах неполного цикла, производящих вторичную сталь, в печи происходит плавление и рафинирование металлической части шихты, содержащей стальной лом. В качестве конечных продуктов здесь получают легированные и нержавеющие стали и углерод.

Электродуговая печь представляет собой цилиндрический сосуд с чашевидным отражательным подом и электродами, выступающими вниз со съемного свода печи. Футеровка печи выполнена из огнеупорного кирпича. Стены обычно состоят из охлаждаемых водой панелей с изоляционным покрытием, уменьшающим тепловые потери. Электроды также могут быть оборудованы системами водяного охлаждения.

Процесс выплавки стали в электродуговой печи включает в себя операции загрузки лома, плавления, рафинирования, удаления шлака и выпуска плавки. Кроме стального лома в составе шихты могут быть передельный чугун и легирующие элементы. По мере расплавления стального лома в печь могут загружаться дополнительные партии лома. Электродуговая печь генерирует теплоту, пропуская электрический ток между электродами через загруженную шихту. Теплопоступления от дуги дополняются теплотой реакций между природным газом, кислородом и другими топливами.

1.2. Исходное сырье

Главным видом исходного сырья для печи является лом черных металлов, в частности, обрезки с металлургических заводов, отходы производства стальных изделий (например, в автотракторной промышленности) и крупный металлолом, получаемый после использования продуктов и изделий (например, по истечении срока службы автомобилей и бытовой техники) (European Commission, 2000). Кроме того, в печь вводят флюсы и различные присадки, например раскислители, или легирующие элементы. Железо прямого восстановления все шире используют в качестве исходного сырья ввиду низкого содержания в нем породных примесей и неустойчивых цен на лом (European Commission, 2000).

Флюсующие материалы добавляют для связывания нежелательных примесей с образованием шлака. Со шлаком из расплавленной стали удаляются загрязнители (например, кремний, сера и фосфор). Для ускорения процесса производства стали, в печь может вводиться кислород. По окончании плавки печь наклоняется вперед, и расплавленная сталь выпускается.

1.3. Электродуговая печь

Для повышения производственной мощности многие сталеплавильные заводы применяют электродуговые печи на стадии плавления, а в ковшовых разливочных цехах – для окончательного рафинирования и легирования. В некоторых случаях сталеразливочный ковш направляют на станцию вакуумной дегазации для удаления газа, содержащегося в расплавленной стали, в соответствии с требованиями к качеству продукта.

Расплавленная сталь из электродуговой печи или разливочного литейного отделения направляется в машину непрерывного литья для производства фасонного литья, включая слябы, сутунки и балочные заготовки. На некоторых технологических линиях фасонное литье подвергают кислородной резке на мерные заготовки и транспортируют в горячем состоянии на стан горячей прокатки для дальнейшей обработки. На других сталеплавильных заводах имеются нагревательные печи. Стальным сутункам дают охладиться, а затем подвергают повторному нагреву в печи перед прокаткой для получения сортового проката требуемого профиля.

Производство стали из лома требует значительно меньших энергозатрат по сравнению с ее производством из железных руд (НИИ электроэнергетики США – EPRI, 1997). Производство вторичной стали с применением электродуговых печей является важным методом утилизации отходов, вносящим вклад в восстановление ресурсов стали и минимизацию отходов.

Производство стали с применением электродуговых печей имеет три важных преимущества: меньшие капиталовложения в сталеплавильный цех, значительно меньший расход энергии на производство стали в сравнении с технологией коксовых печей – доменных печей – кислородных конвертеров, применяемой на металлургических предприятиях полного цикла, и устранение из технологического процесса коксовых печей.

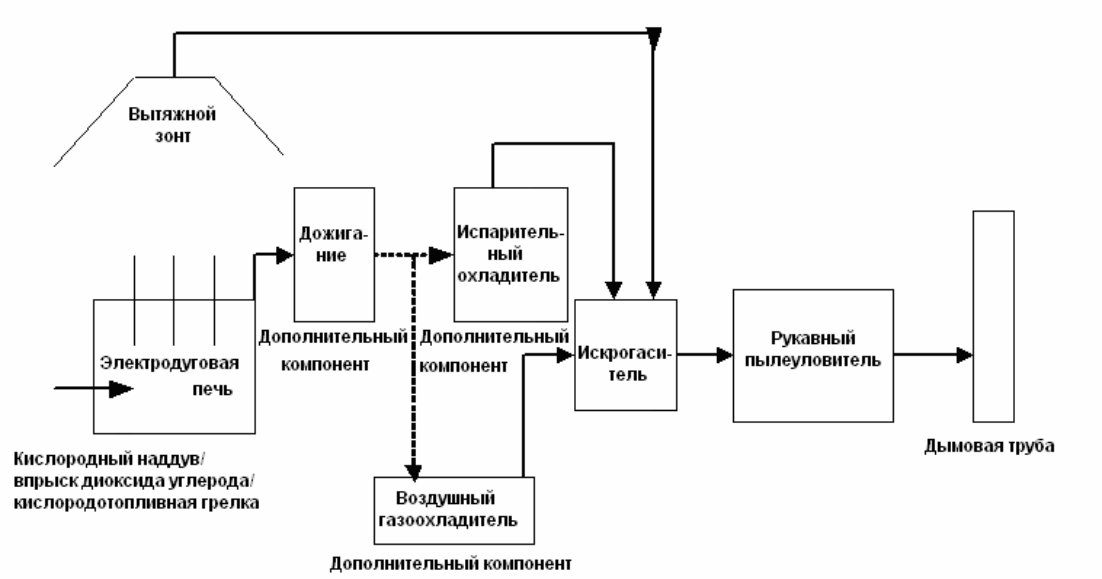
Производство стали в электродуговых печах это динамический периодический процесс с продолжительностью цикла плавки от выпуска до выпуска один час или менее (исключение представляют нержавеющие и специальные стали). Условия процесса непрерывно меняются в течение всего периода от раскрытия свода печи для загрузки стального лома до расплавления лома с выбросом в атмосферу таких загрязнителей, как масла и пластмассы, последующей ректификации и, наконец, выпуска стали. Условия в электродуговой печи и режим процессов горения изменяются на всем протяжении термического цикла.

В прошлые годы много новых и существующих электродуговых печей было оборудовано системой предварительного нагрева лома в потоке отходящих газов для регенерации энергии. Внедрены в производство две системы, доказавшие на практике свою эффективность: это так называемая шахтная технология и процесс «констил» непрерывного производства стали в электропечах. Шахтная система может быть рассчитана на предварительный нагрев 100% лома (European Commission, 2000).

В некоторых электродуговых печах применяется система водяного орошения или испарительного охлаждения горячих отходящих газов, в других печах перед газоочистителями устанавливают теплообменники. Печи могут быть оснащены сухим, частично увлажняемым или мокрым воздухоочистным оборудованием. Частично увлажняемые и мокрые системы очистки могут быть источниками загрязненных стоков.

На рис. 1 показана электродуговая печь и типичная система очистки газовых выбросов с тканевыми фильтрами.

Рисунок 1. Типичная система очистки газовых выбросов электродуговой печи



Источник: William Lemmon and Associates Ltd., 2004

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

2.1. Выбросы в атмосферу

2.1.1. Образование ПХДД/ПХДФ

Выплавка стали в электродуговых печах является периодическим процессом, в результате которого могут возникать выбросы, меняющиеся в период нагрева шихты и от плавки к плавке. На различных предприятиях применяются системы очистки газов, различающиеся по принципиальной схеме и применяемому оборудованию. Эти факторы влияют на переменные концентрации загрязняющих веществ в отходящих газах технологического процесса.

В высокотемпературном металлургическом процессе, каковым является выплавка стали, образуется дым с испарениями и мельчайшими твердыми частицами металла и оксидов металла. Для удаления тонкодисперсного вещества из отходящих газов необходимы высокоэффективные системы газоочистки.

Ароматические галогенорганические соединения, включая полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), хлорбензолы и полихлорированные бифенилы (ПХБ), могут образовываться в ходе термических процессов и были обнаружены в отходящем газе электродуговых печей. В этой группе соединений наибольшее значение имеют ПХДД/ПХДФ. Предварительный нагрев металлолома может повлечь увеличение выбросов ароматических галогенорганических соединений.

Отчет под названием «*Исследование вариантов технического решения задачи предотвращения загрязнения окружающей среды электродуговыми печами в производстве стали*» (компания William Lemmon and Associates Ltd., 2004), подготовленный для Канадского совета министров по охране окружающей среды, основан на положениях документа «*Образование ПХДД/ПХДФ – Обзор*» Программы Объединенных Наций по окружающей среде (UNEP, 2003) и объясняет главный механизм образования ПХДД/ПХДФ. Ниже резюмируются выводы этого отчета.

1. Механизм образования ПХДД/ПХДФ до конца не исследован. Преобладающая часть информации об этих веществах получена в лабораторных экспериментах или основана на опыте эксплуатации полупромышленных систем и муниципальных мусоросжигательных установок.

2. При выплавке стали в электродуговых печах образование ПХДД/ПХДФ, по всей вероятности, происходит в результате de novo синтеза при горении нехлорированных органических веществ, например таких, как полистирол, уголь и дисперсный углерод в присутствии доноров хлора. Многие из этих веществ содержатся в следовых концентрациях в стальном ломе или являются сырьевыми материалами процесса (например, вводимый углерод).

3. Процессам образования и дехлорирования ПХДД/ПХДФ присущ некий дуализм, проявляющийся в одном и том же диапазоне температур при условиях, существующих в электродуговой печи. В общем случае, можно полагать, что дехлорирование ПХДД/ПХДФ происходит при температурах выше 750 °C в присутствии кислорода. С повышением температур сверх 750 °C интенсивность реакций дехлорирования возрастает, а требуемое время пребывания реагирующих веществ в активной зоне убывает.

4. С увеличением концентрации кислорода интенсивность образования ПХДД/ПХДФ возрастает. Неизвестно, продолжается ли эта тенденция при повышенных концентрациях кислорода (например, сверх 10% O_2). В пиролитических условиях (дефицит кислорода) дехлорирование ПХДД/ПХДФ происходит при температурах выше 300 °C.

5. Некоторые металлы действуют как катализаторы образования ПХДД/ПХДФ. Медь проявляет себя как сильный катализатор, железо – как более слабый.

6. Конденсация относительно высокохлорированных ПХДД начинается в интервале температур 125°–60 °C и становится все более интенсивной при понижении температуры. Относительно низкохлорированные ПХДФ конденсируются в последнюю очередь, чем объясняется тот обнаруженный при испытаниях факт, что тетра- и пентахлордифураны преобладают среди ПХДФ в составе выбросов электродуговой печи.

7. Проведенный в экспериментах анализ выбросов показал более высокие концентрации ПХДД/ПХДФ, когда температура охлаждаемого газа на выходе из системы кондиционирования газа устойчиво превышала 225 °C, что является проявлением de novo синтеза в системе кондиционирования газа.

8. В экспериментах по исследованию выбросов электродуговой печи на долю ПХДФ устойчиво приходилось 60-90% концентрации ПХДД/ПХДФ, характеризуемой значением эквивалента токсичности I-TEQ.

9. В экспериментальных исследованиях выбросов электродуговой печи два соединения, родственные фурану: 2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,4,7,8-ТХДФ (ТХДФ – тетрахлордибензофуран) – устойчиво составляли 60-75% концентрации ПХДД/ПХДФ, характеризуемой значением эквивалента токсичности I-TEQ. Эти результаты сопоставимы с данными теоретических расчетов конденсации

ПХДД/ПХДФ, поскольку эти два родственных соединения с понижением температуры газа конденсировались бы в последнюю очередь.

10. Эти последние открытия указывают на существование преобладающего механизма образования ПХДД/ПХДФ – de novo синтеза – в процессе выплавки стали в электродуговой печи. Представляется вероятным, что разброс значений концентрации ПХДД/ПХДФ, характерный для исследуемого процесса, объясняется колебаниями условий в печи в результате изменений режима от плавки к плавке и от установки к установке, переменными условиями в системе кондиционирования и очистки газа и различиями в эффективности улавливания загрязнителей рукавными фильтрами.

2.1.2. Исследование ПХДД/ПХДФ на действующих электродуговых печах

Большинство исследований по образованию и улавливанию ПХДД/ПХДФ выполнено на электродуговых печах в Европе. Первые исследования в этой области проведены в начале 1990-х годов германской фирмой Badische Stahlwerke GmbH (BSW) в г. Кель-на-Рейне (Weiss and Karcher, 1996). Другие европейские металлургические компании следовали примеру BSW под давлением нормативных актов национальных агентств по охране окружающей среды.

Ниже приводится краткое изложение результатов исследований выбросов электродуговых печей в эксплуатационных условиях:

1. Программа исследований BSW подтвердила, что высокая концентрация углеводородов в стальном ломе существенно повышает выброс летучих органических соединений и ПХДД/ПХДФ.

2. По данным исследования выбросов компаниями BSW, ProfilARBED, Differdange и Gerdau Ameristeel Cambridge, повышенная концентрация ПХДД/ПХДФ в выбросах наблюдается при устойчивом превышении температуры 225 °C на выходе из системы кондиционирования охлаждаемого газа, что указывет на наличие процесса de novo синтеза в системе кондиционирования газа.

3. В экспериментальном исследовании выбросов электродуговой печи в Канаде на долю ПХДФ устойчиво приходилось 60-90% концентрации ПХДД/ПХДФ, характеризуемой значением эквивалента токсичности I-TEQ. Аналогичные результаты опубликованы по данным экспериментальных исследований выбросов электродуговых печей в Европе.

4. Два соединения, родственные ПХДФ: 2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,4,7,8-ТХДФ – устойчиво составляли 60-75% концентрации ПХДД/ПХДФ, характеризуемой значением эквивалента токсичности I-TEQ, в экспериментальных исследованиях выбросов электродуговой печи в Канаде. Аналогичные результаты опубликованы по данным экспериментальных исследований выбросов электродуговых печей в Европе. Эти результаты сопоставимы с данными теоретических расчетов конденсации ПХДД/ПХДФ, поскольку эти два родственных соединения с понижением температуры газа конденсировались бы в последнюю очередь.

5. Распределения концентрации родственных соединений, характеризуемой значением эквивалента токсичности I-TEQ, в экспериментальных исследованиях выбросов электродуговой печи в Канаде оказались схожими между собой независимо от суммарных I-TEQ-концентраций ПХДД/ПХДФ.

6. Результаты исследований показали, что de novo синтез представляет собой доминирующий механизм образования ПХДД/ПХДФ в процессе выплавки стали электродуговыми печами.

7. По-видимому, колебания характерныых параметров выброса ПХДД/ПХДФ в процессе выплавки стали электродуговыми печами объясняются колебаниями

состава загружаемого лома, переменными условиями в печи, изменяющимися от плавки к плавке и от установки к установке, переменными условиями в системе кондиционирования и очистки газа и различиями в эффективности улавливания пыли рукавными фильтрами. Относительную важность этих факторов оценить трудно ввиду скудности опубликованной информации.

2.1.3. Обзор химических процессов горения электрической дуги и образования ПХДД/ПХДФ

Взаимосвязь между химическими процессами горения в электродуговой печи и образованием ПХДД/ПХДФ в печи можно резюмировать следующим образом:

1. Исходными веществами для образования ПХДД/ПХДФ могут быть родственные соединения, например такие, как ПХД, хлорированные фенолы и хлорированные бензолы.
2. Условия среды в сталеплавильной электродуговой печи чрезвычайно сложны и постоянно меняются. Химия горения создает условия, благоприятствующие образованию ПХДД/ПХДФ. Углеводороды, вводимые в печь с металлоломом, подвергаются испарению, расщеплению, частичному или полному сгоранию в зависимости от условий в печи или ее частях во время или после загрузки. Другими источниками углерода являются вводимый углерод и графитовые электроды. Противоположные процессы образования ПХДД/ПХДФ и дехлорирования могут происходить одновременно, если концентрация кислорода и температура допускают образование некоторых соединений, родственных ПХДД или ПХДФ, в то время как другие родственные соединения подвергаются дехлорированию.
3. Исследования по оптимизации режима внутреннего дожигания показывают, что при нормальном режиме эксплуатации печи в отдельных ее частях на стадии расплавления стали и, возможно, в течение некоторого последующего периода существуют условия, благоприятные для образования ПХДД/ПХДФ – богатая кислородом атмосфера, химически активные частицы углерода и температуры ниже 800 °C. При наличии металлов, играющих роль катализаторов, и следовых количеств хлора в загружаемом сырье и флюсах возникают условия для de novo синтеза. Поскольку условия смешения не являются идеальными, часть образующихся ПХДД/ПХДФ, по всей вероятности, уйдет из электродуговой печи с отходящими газами, минуя зону достаточно высоких температур, где было бы возможно дехлорирование.
4. Большинство исследований по химии горения и внутреннего дожигания в сталеплавильных электродуговых печах ставило целью повышение производительности за счет использования химической энергии горючих материалов в печи (например, углеводородов, монооксида углерода и водорода) для уменьшения расхода электроэнергии и общих энергозатрат с соответствующим снижением удельных затрат производства на тонну продукции.
5. Предварительный нагрев лома может повлечь увеличение выбросов хлорированных ароматических соединений, например ПХДД/ПХДФ, хлорбензолов, ПХД, а также полициклических ароматических углеводородов и других продуктов неполного сгорания из лома, загрязненного красками, пластмассами, смазочными материалами и другими органическими соединениями. Образование этих загрязнителей можно свести к минимуму внутренним дожиганием в печи (в отличие от наружного дожигания отходящих газов) дополнительными кислородными горелками, разработанными для сжигания монооксида углерода и углеводородов с регенерацией химической энергии.
6. Есть основания полагать, что выбор внутреннего дожигания дает больше преимуществ по сравнению с наружным дожиганием с точки зрения предотвращения образования ПХДД/ПХДФ.

2.2. Сброс ПХДД/ПХДФ с твердыми отходами и в сточные воды

Во всем мире на большинстве металлургических заводов эксплуатируют электродуговые печи с системами сухой очистки отходящих газов, основанными на использовании пылеуловителей с тканевыми фильтрами и не порождающими технологических стоков, которые требовали бы очистки.

Некоторые существующие электродуговые печи могут быть оборудованы «полумокрыми» системами газоочистки (European Commission, 2000). В полумокрых системах отходящие газы печи орошаются водой для частичного охлаждения и кондиционирования перед их очисткой от твердых частиц в электростатическом фильтре. Регулируя количества подаваемой воды и воды, испаряющейся в процессе кондиционирования газов, можно достичь нулевого объема стока от печи с полумокрой системой очистки отходящих газов. Преобладающим источником воды в стоках является охлаждающая вода, не входящая в контакт с газами. Однако на некоторых установках возможно использование очищенной воды от технологического процесса и технической воды, подаваемой для удовлетворения других нужд установки (Управление по охране окружающей среды США, 2002).

Стандарты некоторых ведомств определяют нулевой сток как наилучший имеющийся метод эксплуатации полусухих систем газоочистки.

В отдельных странах Европейского Союза для очистки отходящих газов от электродуговых печей на некоторых металлургических применяют заводах мокрые скрубберы. Однако информация о количестве сточных вод и методах ее очистки на этих предприятиях отсутствует (European Commission, 2000). По этой причине какие-либо выводы о наилучшей имеющейся технологии очистки и минимизации загрязнения сточных вод выбросами ПХДД/ПХДФ от систем мокрой очистки отходящих газов сделать невозможно.

Остатки процессов очистки отходящих газов (пыль, улавливаемая системой сухой очистки) могут содержать следовые количества ПХДД/ПХДФ.

3. Усовершенствования существующего процесса и альтернативные процессы выплавки стали в электродуговых печах

3.1. Усовершенствования технологического процесса

В течение последних десятилетий процесс выплавки стали в электродуговых печах подвергся изменениям. Научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа по выплавке стали в электродуговых печах, особенно в Европе, сосредоточена на совершенствовании конструкции печи с целью повышения ее производительности и энергетической эффективности с одновременным снижением стоимости производства стали.

Два главных стимула этих работ – снижение стоимости производства стали (например, за счет роста производительности) и повышение качества продукции (например, для удовлетворения требований автотракторной промышленности). К этому следует добавить влияние экологических факторов. Повышение производительности достигается за счет сокращения продолжительности цикла плавки, повышения энергетической эффективности и более широким использованием химической энергии.

Повышение качества продукции обеспечивается правильным выбором металлолома и надлежащего технологического режима печи и широким внедрением вспомогательных процессов ковшевой выплавки и вакуумной дегазации. Влияние экологических факторов отображают требования ограничения выбросов ПХДД/ПХДФ и снижение концентрации веществ, ответственных за смогообразование (например, тонкодисперсные примеси). Альтернативой для производителей стали является применение высококачественного лома с низким содержанием загрязнителей (William Lemmon and Associates Ltd., 2004).

Второй альтернативой является замена части загружаемого лома железом прямого восстановления или подобными материалами, получаемыми из железной руды и содержащими загрязнители в более низких концентрациях по сравнению с низкокачественным стальным ломом. Объем производства товарного железа прямого восстановления растет вместе с ростом международного рынка этого продукта, а его доступность может повлечь переориентацию производителей стали, выплавляемой в электродуговых печах, на закупку железа прямого восстановления взамен использования металлолома местного происхождения. Имеется мало опубликованной информации о выбросах ПХДД/ПХДФ от процесса выплавки стали из железа прямого восстановления, но известные характеристики этого процесса позволяют заключить, что эти выбросы весьма малы. Опубликованная информация относительно образования и выбросов ПХДД/ПХДФ при использовании железа прямого восстановления для производства стали в электродуговых печах пока отсутствует.

Третьей альтернативой в производстве стали, выплавляемой в электродуговых печах, является переработка горячего металла. Прогнозируется расширение сферы применения этого метода, поскольку производители стали стремятся сократить продолжительность цикла плавки и повысить производительность имеющегося оборудования (Fruehan, 1998). Информация о влиянии данного метода на выбросы ПХДД/ПХДФ отсутствует. Предварительный подогрев части лома позволяет сэкономить приблизительно 60 кВт·ч/т; при подогреве всего загружаемого лома экономия энергии достигает 100 кВт·ч/т жидкой стали. Возможность применения метода предварительного подогрева лома зависит от местных условий и должна быть подтверждена сравнительным анализом данных по сопоставимым заводам или установкам.

Усовершенствование процесса выплавки стали в электродуговых печах часто приносит дополнительную выгоду, в частности благодаря снижению выбросов твердых частиц и ПХДД/ПХДФ, а не только за счет предварительного подогрева лома, о чем говорилось выше. Как правило, целью внедрения нового технологического режима является повышение эксплуатационной и энергетической эффективности, производительности труда, объема производства и снижение эксплуатационных затрат.

3.2. Альтернативные процессы

Нет альтернативной технологии, которая могла бы заменить электродуговые печи на высокопроизводительных сталеплавильных заводах. В прошлом на некоторых печах применялись электроды из других материалов, но в настоящее время альтернатива графитовым электродам также отсутствует.

4. Основные и дополнительные меры

В настоящем разделе рассмотрены основные и дополнительные меры по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ от электродуговых печей. Большая часть этого материала заимствована из публикаций компании William Lemmon and Associates Ltd., 2004.

Эффект снижения выбросов, возможного при внедрении одних только основных мер, трудно поддается количественной оценке. Для достижения желаемых уровней выбросов на существующих и новых заводах, по-видимому, необходимо внедрение как основных, так и дополнительных мер. Технические и экономические предпосылки реализации всех или большинства методов предотвращения загрязнения, описанных ниже, существуют на всех предприятиях.

4.1. Основные меры по снижению выбросов

Основные меры (часто назывваемые методами) предотвращения загрязнения преследуют цель устранения, подавления или минимизации образования ПХДД/ПХДФ или дехлорирования ПХДД/ПХДФ в процессе выплавки стали в электродуговых печах.

Неотъемлемой частью заводской программы предотвращения загрязнения должно быть общее требование применения наилучших имеющихся методов организации охраны окружающей среды, эксплуатации и технического обслуживания для всех операций и аспектов процесса выплавки стали в электродуговых печах.

Ниже дан перечень рекомендуемых основных мер; некоторые из них могут быть применены на всех предприятиях, а некоторые, возможно, потребуют дальнейших исследований.

4.1.1. Качество сырьевого материала

Главным видом сырья для выплавки стали в электродуговых печах служит стальной лом. В ломе часто присутствуют такие загрязнители, как масла, пластмассы и другие углеводороды. Методы предотвращения загрязнения окружающей среды путем предотвращения или минимизации ввода загрязнителей в сталеплавильную электродуговую печь предусматривают изменение технических технических условий на материалы, повышение эффективности программ контроля качества, изменения типа сырьевых материалов (например, с отбраковкой или обезжириванием замасленного лома) и внедрение программ по предотвращению ввода загрязнителей.

4.1.2. Эксплуатация электродуговых печей

Недавние изменения технологического режима, введенные для повышения эксплуатационной и энергетической эффективности электродуговых печей, по-видимому, имеют и другие благоприятные последствия, уменьшая образование ПХДД/ПХДФ, а при определенных условиях обеспечивая также дехлорирование этих соединений. К методам предотвращения загрязнения, уменьшающим выбросы ПХДД/ПХДФ, относятся минимизация времени раскрытия свода печи для загрузки шихты, ограничение инфильтрации воздуха в печь и устранение или минимизация технологических простоев. Интенсивность конденсации ПХДД/ПХДФ быстро возрастает при температурах ниже 125 °C, причем в первую очедь конденсируются высокохлорированные диоксины.

4.1.3. Проектирование системы кондиционирования отходящих газов

Кондиционирование отходящих газов охватывает операции их сбора, охлаждения и отвода по системе газоходов, предшествующие их очистке в рукавном пылеуловителе. Система кондиционирования отходящих газов может инициировать процесс de novo синтеза ПХДД/ПХДФ, если не будут приняты меры для устранения условий такого синтеза. Методы предотвращения загрязнения окружающей среды включают в себя надлежащий расчет пропускной способности системы, обеспечение эффективного смешения отходящих газов, их быстрое охлаждение до температур ниже 200 °C, разработку и внедрение благоприятного режима эксплуатации и технического обслуживания.

4.1.4. Непрерывный мониторинг параметров системы

Для минимизации образования ПХДД /ПХДФ в процессах de novo синтеза в системе кондиционирования газов необходим непрерывный мониторинг соответствующих параметров и их оптимизация для этой системы с документацией процедур эксплуатации и технического обслуживания.

4.2. Дополнительные меры по ограничению выбросов

Дополнительные меры, часто описываемые как методы борьбы с загрязнением среды, можно резюмировать следующим образом:

4.2.1. Обеспыливание отходящих газов

Перехват всех отходящих газов из зоны электродуговых печей, включая неорганизованные выбросы, является одной из важнейших функций систем борьбы с загрязнением среды. Эффективность улавливания пыли из первичных и вторичных выбросов печи необходимо всемерно повышать применением комбинированной системы газоотвода с газоходами и

вентиляционными укрытиями источников дымогазовыделений, или системы с газоходами и укрытием камеры загрузки шихты, или общевытяжной вентиляции здания.

4.2.2. Пылеуловители с тканевыми (рукавными) фильтрами

Некоторые компоненты ПХДД/ПХДФ в отходящих газах электродуговых печей адсрбируются на тонкодисперсном веществе. При падении температуры газа ниже точки конденсации различных соединений, родственных ПХДД/ПХДФ, большинство компонентов ПХДД/ПХДФ адсорбируются на тонкодисперсном веществе либо конденсируются с образованием тонкодисперсного вещества. Эффективность улавливания пыли правильно спроектированными тканевыми фильтрами характеризуется содержанием пыли в очищенных газах менее 5 мг/нм^3 на новых заводах и менее 15 мг/нм^3 – на существующих заводах. Минимизация уровней концентрации пыли сводит к минимуму также выбросы ПХДД/ПХДФ.

4.2.3. Система наружного дожигания в сочетании с резким водяным охлаждением

Этот метод с давних пор применялся для борьбы с выбросами ПХДД/ПХДФ из сталеплавильных электродуговых печей. Системы наружного дожигания были первоначально разработаны для сжигания монооксида углерода (CO) и водорода (H_2) отходящих газов печи в камере сжигания с огнеупорной футеровкой, обычно с использованием дополнительного топлива. Позднее на многих европейских сталеплавильных заводах с электродуговыми печами была внедрена технология дехлорирования выбросов ПХДД/ПХДФ дожиганием при температурах выше 800 °C. Этот метод борьбы с вредными выбросами не обеспечивает устойчивого соблюдения предельно допустимой концентрации токсичных загрязнений 100 пг TEQ/нм^3 (0,1 нг TEQ/нм^3), предписанной канадским стандартом. На некоторых заводах применениие наружного дожигания и конструктивных усовершенствований систем кондиционирования газа может оказаться неосуществимым из-за отсутствия места для размещения нового оборудования.

4.2.4. Вдувание адсорбента

Первоначально этот метод был разработан в целях борьбы с выбросами ПХДД/ПХДФ от мусоросжигательных установок. Технология вдувания буроугольного кокса (адсорбент, аналогичный активированному углю) применяется на ряде европейских сталеплавильных заводов с электродуговыми печами в сочетании с технологией очистки газа тканевыми пылеуловителями для дстижения устойчиво низких концентраций ПХДД/ПХДФ в выбросах. Этот метод снижает также выбросы ртути. Согласно опубликованным данным экспериментов по контролю выбросов на европейских сталеплавильных заводах с электродуговыми печами, метод вдувания адсорбента в сочетании с высокоэффекивным тканевым пылеуловителем позволяет снизить концентрацию ПХДД/ПХДФ в выбросах до менее чем 0,1 нг TEQ/нм^3. [3]

Сортированный по крупности кокс вдувается в поток отходящих газов за пылеуловителем. Кокс (либо активированный уголь) адсорбирует ПХДД/ПХДФ в отходящих газах. Для оптимального удаления ПХДД/ПХДФ важное значение имеют хорошее смешение кокса с отходящими газами и надлежащий гранулометрический состав вдуваемой фракции кокса (размер частиц кокса должен быть близок к размеру частиц пыли в газовом потоке).

Используемая фракция буроугольного кокса и активированный уголь не освобождают адсорбированные ПХДД/ПХДФ при нормальных температурах хранения и захоронения; эти вещества стойки также против выщелачивания. Применение буроугольного кокса в качестве адсорбента увеличивает на 2% объем пыли, задерживаемой пылеуловителем.

В каждом отдельном случае необходимо рассмотреть возможность и целесообразность применения систем вдувания активированного угля или сортированного по крупности кокса для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ на сталеплавильном заводе. Решение о применении этого метода может зависеть от специфики объекта (например, отсутствие свободного

пространства), конфигурации существующих систем контроля выбросов и экономических соображений.

Показано, что технология селективного каталитического восстановления, применяемая для удаления оксидов азота (NO_x) в некоторых отраслях промышленности, может снизить выбросы ПХДД/ПХДФ до значительно более низкого уровня, чем 0,1 нг I-TEQ/нм^3. Эта технология не применялась на сталеплавильных электродуговых печах, но может получить такое применение в будущем.

4.3. Основные и дополнительные меры по контролю сброса твердых отходов и сточных вод

Твердые отходы производства стали – шлак электродуговых печей и пыль, уловленная фильтрами, – подлежат утилизации в максимально возможной мере. В производстве высоколегированных сталей пыль из фильтров может подвергаться переработке для извлечения ценных металлов. Прочие твердые отходы полежат захоронению экологически чистым способом.

Что касается сточных вод, то они отсутствуют в системах водяного охлаждения замкнутого контура, обслуживающих компоненты электродуговой печи, либо их объем сводят к минимуму, направляя на рециркуляцию преобладающую часть охлаждающей воды.

На некоторых заводах могут быть применены полусухие системы очистки выбросов. Желательным оптимальным решением следует считать выбор сухих пылеуловителей, но и полусухие системы могут быть запроектированы с нулевым балансом сточных вод.

Промышленные объекты с электродуговыми печами могут быть источниками сточных вод при эксплуатации систем газоочистки с орошаемыми скрубберами. Было бы желательно заменить существующие системы сухими пылеуловителями. Если замена существующих систем контроля выбросов неосуществима, сточные воды необходимо подвергать очистке. Однако стандарты качества очищенных сточных вод с указанием допустимых уровней концентрации ПХДД/ПХДФ на выходе очистных сооружений отсутствуют.

5. Общий обзор рекомендуемых мер

В таблицах 1 и 2 дан общий обзор мер, рассмотренных в предыдущих разделах.

Таблица1. Меры, рекомендуемые для реализации на новых электродуговых печах

Меры	Описание	Соображения	Примечания
На стадии проектирования процесса	Приоритет следует отдавать новейшим, проверенным на практике технологическим решениям, ориентированным на высокую эффективность технологического процесса и контроля загрязняющих выбросов	Пример проектного решения новой электродуговой печи с внутренним дожиганием	
Эксплуатационные требования	В связи с внедрением наилучших имеющихся методов действующие ведомственные нормативные документы должны предусматривать жесткие эксплуатационные требования и требования к отчетности для новых электродуговых печей	Следует рассмотреть возможность внедрения основных и дополнительных мер, пеечисленных в табл. 2	Рекомендуются следующие реально достижимые значения предельно допустимых выбросов: < 0,1 нг TEQ/м^3 для атмосферных выбросов ПХДД/ПХДФ

Меры	Описание	Соображения	Примечания
			< 5 мг/м^3 для атмосферных выбросов твердых частиц

Таблица 2. Меры, рекомендуемые для реализации на новых и существующих электродуговых печах

Меры	Описание	Соображения	Примечания
Основные меры			
Общие правила эксплуатации	Программа предупреждения загрязнения окружающей среды промышленного объекта должна включать в себя, как неотъемлемую часть, наилучшие имеющиеся методы охраны окружающей среды, правила эксплуатации и технического обслуживания для всех операций и апектов процесса выплавки стали в электродуговой печи	Правила должны быть общеприменимыми и составлять часть единой концепции предотвращения загрязнения окружающей среды	
Качество сырья	Рассмотреть возможности выбора сырьевых материалов и выявить альтернативные виды сырья и (или) методы сокращения до минимума потребления нежелательных видов сырья. Разработать и внедрить документированные процедуры внедрения надлежащих изменений.	Правила должны быть общеприменимыми. Рекомендуемые меры включают в себя изменения технических требований к материалам, улучшение программ контроля качества, изменения типов сырья (например, отказ от использования замасленного лома) и программы предотвращения ввода загрязнителей	
Эксплуатация электродуговой печи	Минимизация длительности периода времени, когда свод печи открыт для загрузки шихты; уменьшение инфильтрации воздуха в печь; устранение или минимизация технологических простоев	Дополнительным преимуществом является уменьшение концентрации ПХДД/ПХДФ в выбросах	Уменьшается выброс прочих загрязнителей, включая ароматические органогалогенные соединения, монооксид углерода, углеводороды и газы, создающие парниковый эффект
Кондициони-рование отходящего газа	Проектирование и монтаж системы кондиционирования газа надлежащей производительности на основе оптимальных параметров	Снижение интенсивности de novo синтеза в системе кондиционирования	

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	должны предотвратить или минимизировать образование ПХДД/ПХДФ в этой системе. Разработка и внедрение документированных правил эксплуатации и технического обслуживания будут способствовать оптимизации эксплуатационного режима системы кондиционирования газа.	газа тесно связано с резким охлаждением отходящих газов печи до температур ниже 255° – 200 °C	
Непрерывный мониторинг параметров	Для обеспечения оптимального режима эксплуатации агломерационной ленты и систем кондиционирования отходящих газов следует применить систему непрерывного мониторинга параметров. Операторы должны подготовить привязанный к конкретному объекту план мониторинга для системы непрерывного мониторинга параметров и вести журнал, документирующий соответствие плану	Необходимо установить корреляции между значениями параметров и выбросами из дымовых труб (при установившемся режиме). В дальнейшем параметры должны подвергаться непрерывному мониторингу в сопоставлении с оптимальными значениями	При возникновении значительных отклонений может быть задействована аварийная сигнализация и предприняты корректирующие действия
Дополнительные меры Описываемые ниже дополнительные меры, способные эффективно уменьшить выбросы ПХДД/ПХДФ, служат иллюстрацией наилучших имеющихся технологий.			
Сбор отходящих газов	Эффективность улавливания пыли из первичных и вторичных выбросов печи необходимо повысить в максимальной мере применением комбинированной системы газоотвода с газоходами и вентиляционными укрытиями источников дымогазовыделений, или системы с газоходами и укрытием камеры загрузки шихты, или общевытяжной вентиляции здания.		Достижима 98%-ная или более высокая эффективность системы пылеулавливания
Тканевые фильтры	Правильно спроектированные тканевые фильтры существенно уменьшают выбросы пыли. Следует разработать правила эксплуатации и технического обслуживания пылеуловителя с тканевыми фильтрами для повышения и оптимизации эффективности пылеулавливания, включая оптимизацию циклов регенерации тканевых рукавов, улучшение материала тканевых рукавов и правила	Существует тесная корреляция между содержанием ПХДД/ПХДФ в уловленной пыли и концентрацией пыли а отходящих газах. Более низким уровням концентрации ПХДД/ПХДФ в выбросах соответствуют более низкие уровни	Поддержание температуры отходящих газов в рукавном пылеуловителе на уровне ниже 60 °C предовращает испарение ПХДД/ПХДФ в пылеуловителе и из собранной пыли. Устройство вентиляционных

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	профилактического обслуживания. Следует предусмотреть непрерывный мониторинг и систему сигнализации температуры отходящих газов на входе в устройство для контроля выбросов в атмосферу. Следует предусмотреть систему обнаружения течей в рукавах фильтра и разработать правила эксплуатации, технического обслуживания и быстрого реагирования на аварийные сигналы системы мониторинга	концентрации пыли	укрытий в зонах улавливания пыли фильтрами и местах перегрузки пыли резко уменьшает выброс пыли в атмосферу
Дожигание отходящего газа	Образование ПХДД/ПХДФ можно свести к минимуму дожиганием отходящего газа внутри системы отводящих газоходов или в отдельной камере дожигания. Есть основания полагать, что с точки зрения предотвращения образования ПХДД/ПХДФ внутреннее дожигание может быть предпочтительнее наружного		ПХДД/ПХДФ, образовавшиеся в технологическом процессе, подвергаются реакциям дехлорирования при сжигании отходящего газа дополнительными кислородными горелками. Этот метод в сочетании с резким охлаждением водой применялся в ранних системах ограничения выбросов ПХДД/ПХДФ из сталеплавильных электродуговых печей
Вдувание адсорбента	По данным о демонстрационных проектах, вдувание активированного угля или иного материала с аналогичными адсорбирующими свойствами в поток уходящих газов перед высокоэффективными тканевыми фильтрами в электродуговых печах европейских сталеплавильных заводов устойчиво обеспечивал низкие уровни концентрации ПХДД/ПХДФ в атмосферных выбросах		
Минимизация образования твердых отходов	Шлак электродуговых печей и пыль, улавливаемая фильтрами, подлежат утилизации в максимально возможной мере.		

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	В производстве высоколегированных сталей пыль из фильтров может модвергаться переработке для извлечения ценных металлов. Следует разработать и внедрить правила эффективного управления операциями перемещения и транспортирования пылящих твердых отходов. Неутилизуемые твердые отходы полежат захоронению экологически чистым способом.		
Минимизация технологических стоков	В системах водяного охлаждения замкнутого контура, обслуживающих компоненты электродуговой печи, сточные воды отсутствуют. Преобладающую часть образующихся стоков следует направлять на рециркуляцию. Остаточные сточные воды подлежат очистке. Возможно проектирование полусухих систем газоочистки с нулевым объемом подлежащих сбросу сточных вод. Сточные воды от систем мокрой газоочистки подлежат обработке перед сбросом в окружающую среду	Эти меры направлены скорее на общую защиту окружающей среды от загрязнения и не предполагают их специального или исключительного применения для контроля выбросов ПХДД/ПХДФ	Отсутствуют стандарты с указанием допустимых уровней концентрации ПХДД/ПХДФ в воде на выходе очистных сооружений для сточных вод от систем мокрой очистки отходящих газов

6. Достижимый уровень эксплуатационной эффективности

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности мер по ограничению выбросов ПХДД/ПХДФ от электродуговых печей для выплавки вторичной стали при использовании наилучших имеющихся методов составляет менее 0,1 нг I-TEQ/нм^3.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2002. Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category. EPA, Washington, D.C. epa.gov/waterscience/ironsteel/pdf/tdd/complete.pdf.

EPRI (Electric Power Research Institute). 1997. Understanding Electric Arc Furnace Operations. EPRI, Centre for Materials Production, Palo Alto, California.

European Commission. 2000. Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Fruehan R.J. (ed.) 1998. The Making, Shaping and Treating of Steel 11th Edition: Steelmaking and Refining Vol. AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA.

Weiss D. and Karcher A. 1996. Evaluation and Reduction of Dioxin and Furan Emissions from Thermal Processes: Investigation of the Effect of Electric Arc Furnace Charge Materials and Emission Control Technologies on the Formation of Dioxin and Furan Emissions. Prepared for BSW.

William Lemmon and Associates Ltd. 2004. Research on Technical Pollution Prevention Options for Steel Manufacturing Electric Arc Furnaces. Final Report. Prepared for the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Contract No. 283-2003. www.ccme.ca/assets/pdf/df_eaf_p2_ctxt_p2_strtgy_e.pdf .

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. Formation of PCCD/PCDF – An Overview. Draft. UNEP/POPS/EGB.1/INF/5. UNEP Chemicals, Geneva. ww.pops.int/documents/meetings/

(v) Выплавка первичных неблагородных металлов

Резюме

Под выплавкой первичных неблагородных металлов подразумевается извлечение из рудного сырья и рафинирование никеля, свинца, меди, цинка и кобальта. В большинстве случаев предприятия по выплавке первичных неблагородных металлов перерабатывают рудные концентраты. Техническое оснащение большинства плавильных печей допускает возможность восполнять подачу рудного концентрата вторичными материалами (например, утилизируемыми отходами).

К методам производства можно отнести пирометаллургические и гидрометаллургические процессы. Принято считать, что химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возникают в результате высокотемпературных пирометаллургических процессов, поэтому гидрометаллургические процессы не рассматриваются в настоящем разделе, посвященном наилучшим имеющимся методам выплавки первичных неблагородных металлов.

Доступная информация о выбросах ПХДД и ПХДФ из разнообразных источников (например, мусоросжигательных установок, электродуговых сталеплавильных печей, железорудных агломерационных установок) позволяет заключить, что технологические процессы и методы, как и связанное с ними кондиционирование отходящих газов, могут влиять на образование и последующий выброс ПХДД/ПХДФ. Рассматривая предложения о строительстве и вводе в эксплуатацию новых предприятий или внедрении новых технологических процессов выплавки неблагородных металлов, гидрометаллургические процессы в случаях, когда они технически осуществимы, следует рассматривать как альтернативы пирометаллургическим процессам.

Основные меры включают в себя применение гидрометаллургических процессов, контроль качества первичного сырья и лома для минимизации содержания в перерабатываемом сырье загрязнителей, ответственных за образование ПХДД/ПХДФ, и применение технологии плавки во взвешенном состоянии. К рассмотренным дополнительным мерам относятся высокоэффективная очистка газа и превращение диоксида серы в серную кислоту, эффективный отвод дыма и газа и высокоэффективное пылеулавливание.

Достижимый уровень эксплуатационной эффективности при использовании наилучших имеющихся методов выплавки неблагородных металлов характеризуется значениями эквивалента токсичности < 0,1 нг TEQ/нм^3.

1. 1. Описание тенологического процесса

Технологические процессы, используемые для извлечения и рафинирования неблагородных металлов (никеля, свинца, меди, цинка и кобальта), обычно взаимосвязаны, как показано на рис. 1. Основные технологии извлечения металлов, применяемые в производстве рафинированных металлов, можно классифицировать следующим образом:

- Пирометаллургические технологии используют теплоту для отделения желаемых металлов от нежелательных материалов. Эти процессы основаны на разделении компонентов по окислительному потенциалу, точке плавления, давлению паров, плотности и смешиваемости в расплавленном состоянии;
- Гидрометаллургические технологии используют для отделения желаемых металлов от нежелательных материалов различия растворимости и электрохимических свойств компонентов в водных растворах кислот;

- Парометаллургические технологии применяют карбонильный процесс Inco, в котором никелевые сплавы обрабатывают газообразным монооксидом углерода для получения карбонила никеля.

В большинстве случаев предприятия по выплавке первичных неблагородных металлов перерабатывают рудные концентраты. Техническое оснащение большинства плавильных печей допускает возможность восполнять подачу рудного концентрата вторичными материалами (например, утилизируемыми отходами).

На рис. 1 представлена типичная технологическая схема производства первичных неблагородных металлов, иллюстрирующая основные процессы первичной выплавки и рафинирования.

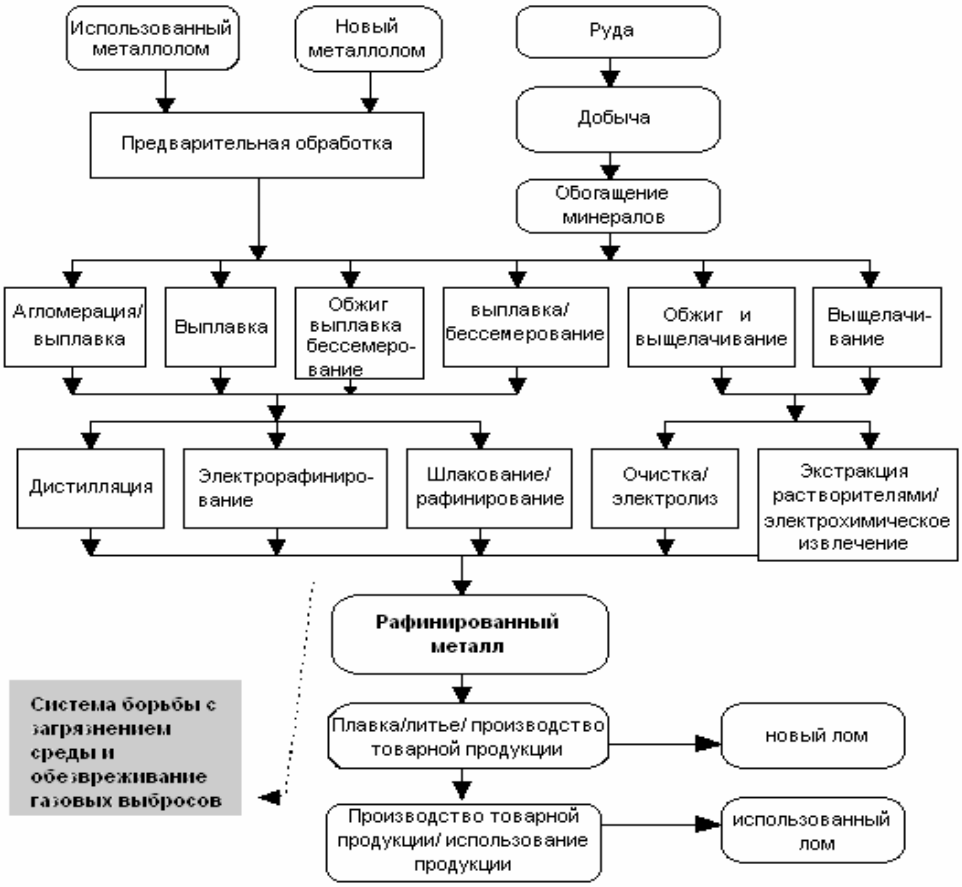


Рисунок 1. Типичная технологическая схема выплавки и рафинирования первичных неблагородных металлов

Принято считать, что химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции, возникают в результате высокотемпературных термических металлургических процессов, поэтому гидрометаллургические процессы не рассматриваются в настоящем разделе, посвященном наилучшим имеющимся методам выплавки первичных неблагородных металлов.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Печи для выплавки первичных неблагородных металлов могут быть источниками химических веществ, перечисленных в Приложении С. Механизмы образования и выброса таких химических веществ из печей первичной выплавки недостаточно исследованы, и было показано, что в операциях, использующих сходные технологические процессы, выбросы полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) могут меняться в широких пределах.

2.1. Выбросы в атмосферу

2.1.1. Общие сведения о выбросах из печей для выплавки неблагородных металлов

«Главной экологической проблемой производства большинства цветных металлов из первичных сырьевых материалов является возможный выброс в атмосферу пыли и металлов или соединений металлов и диоксида серы при обжиге и плавлении сульфидных концентратов либо использовании серусодержащих топлив или других материалов. Поэтому улавливание серы и ее преобразование или удаление представляют важный фактор в производстве цветных металлов. Пирометаллургические процессы являются потенциальным источником пыли и металлов в выбросах из печей реакторов и от операций перемещения расплавленного металла» (European Commission, 2001).

2.1.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

«Опубликованные источники дают весьма ограниченную информацию о механизме образования диоксинов и фуранов при выплавке неблагородных металлов на предприятиях цветной металлургии. Она основана главным образом на опыте европейских заводов по выплавке неблагородных металлов из вторичного сырья. В ряде источников содержатся общие утверждения о возможном наличии диоксинов и фуранов в некоторых видах сырья для выплавки вторичных неблагородных металлов и загрязненности многих видов вторичного сырья маслами и органическими примесями. В присутствии масел и других органических материалов на ломе, как и при наличии иных источников углерода (частично выгоревшие топлива и восстановители, например кокс), могут возникать мелкие частицы углерода, способные реагировать с неорганическими хлоридами или органически связанным хлором в диапазоне температур 250-500 °C с образованием диоксинов и фуранов. Этот процесс, получивший название «de novo синтез», катализируется в присутствии таких металлов, как медь или железо. Несмотря на то, что диоксины и фураны разрушаются при высоких температурах (выше 850 °C) в присутствии кислорода, процесс de novo синтеза тем не менее возможен, поскольку газы подвергаются охлаждению» (Charles E. Napier Co. Ltd., 2002).

Имеющаяся информация о выбросах ПХДД и ПХДФ от источников в различных отраслях промышленности (например, от мусоросжигательных установок, сталеплавильных электродуговых печей, железорудных агломерационных установок) позволяет заключить, что технологические процессы и методы плавки, а также связаное с ними кондиционирование отходящих газов, могут влиять на образование и последующий выброс ПХДД/ПХДФ.

Канадские предприятия по выплавке и рафинированию неблагородных металлов осуществили экспериментальные исследования выбросов ПХДД и ПХДФ. Результаты исследований показали, что уровни концентрации этих веществ в выбросах изменялись в зависимости от типа системы кондиционирования отходящих газов.

Плавильные заводы в Канаде в большинстве случаев перерабатывают сульфидные концентраты, а некоторые заводы также и вторичные материалы. Кондиционирование отходящих газов осуществляется в различном объеме, от эффективного обеспыливания с

преобразованием диоксида серы в серную кислоту до обеспыливания с применением тканевых или электростатических фильтров. Эти предприятия производят никель, медь, свинец, цинк и сопутствующие металлы. В канадской программе экспериментальных исследований участвовали 11 предприятий; было проведено приблизительно 20 проверок выбросов от 16 различных источников. Не было ни одной пары предприятий с одинаковыми сочетаниями и конфигурацией производственных процессов и систем кондиционирования отходящих газов, что осложняло всякий возможный анализ. По этой причине нижеприводимые выводы носят общий характер.

При очистке отходящих газов (например обеспыливании, промывке в скрубберах) и их обработке на кислотной станции с преобразованием газов, богатых диоксидом серы (SO_2), в серную кислоту проверка выбросов показала концентрации ниже 5 пг (0,005 нг) TEQ/м^3.[7]

При обеспыливании отходящих газов в рукавном фильтре уровни концентрации, как правило, были в диапазоне от нескольких пг TEQ/м^3 до < 30 пг TEQ/м^3.

При обеспыливании отходящих газов в электростатическом фильтре уровни концентрации были в диапазоне от приблизительно 30 пг TEQ/м^3 до приблизительно 500 пг TEQ/м^3.

2.2. Сбросы в другие среды

Информация о сбросах химических веществ, генерируемых печами для выплавки первичных неблагородных металлов и перечисленных в Приложении C, в другие среды, кроме воздуха, отсутствует.

3. Альтернативные процессы выплавки неблагородных металлов

В соответствии со Стокгольмской конвенцией, при рассмотрении предложений по строительству новой печи для выплавки неблагородных металлов приоритет следует отдавать альтернативным процессам, технологиям или методам, сопоставимым по производительности, но не создающим опасности образования и выброса указанных в этом документе химических веществ.

Как можно видеть из рис. 1, существует широкий спектр процессов, используемых для выплавки первичных неблагородных металлов. Выбор процессов для производства черновых или рафинированных неблагородных металлов из первичных исходных материалов в большой мере зависит от наличной руды или концентрата (например, латеритная руда или сульфидная руда) и целого ряда других соображений (например, свойств желаемого металла или металлов, свойств сырьевых материалов, наличного топлива и источников энергии, производственной мощности предприятия и экономических факторов).

Образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении C, является результатом высокотемпературных металлургических процессов. В случаях, когда это технически осуществимо, при рассмотрении предложений по реконструкции и вводу в эксплуатацию новых печей или применению новых технологических процессов для выплавки неблагородных металлов следует оценить целесообразность применения гидрометаллургических процессов (например, выщелачивания, электрохимического извлечения) как альтернативы пирометаллургическим процессам (например обжигу, плавке, бессемерованию, огневому рафинированию).

4. Основные и дополнительные меры

---

[4] 1 нг (нанограмм) = 1 x 10^{-12} кг (1 x 10^{-9} г); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101,3 кПа.

[5] 1 пг (пикограмм) = 1 x 10^{-15} кг (1 x 10^{-12} г); 1 нг (нанограмм) = 1 x 10^{-12} кг (1 x 10^{-9} г). Информация по измерению токсичности содержится в Подразделе 3 Раздела I.C настоящих Руководящих принципов.

Имеется недостаточное количество информации о выбросах химических веществ, генерируемых печами для выплавки первичных неблагородных металлов и перечисленных в Приложении С. В частности, отсутствует методика предотвращения или контроля непреднамеренного образования и выброса ПХДД/ПХДФ и других химических веществ, перечисленных в Приложении С, печами для выплавки первичных неблагородных металлов. Описываемые ниже меры являются мерами общего характера, которых могут дать положительный эффект снижения выбросов загрязнителей, включая ПХДД/ПХДФ, печами для выплавки первичных неблагородных металлов.

Величина снижения выбросов, возможного при внедрении одних только основных мер, трудно поддается оценке. Поэтому рекомендуется рассмотреть возможность внедрения как основных, так и дополнительных мер.

4.1. Основные меры

Основными мерами считают использование методов предотвращения загрязнения, основанных на минимизации образования и выброса определенных химических веществ, а именно ПХДД, ПХДФ, гексахлоробензола (ГХБ) и полихлорированных бифенилов (ПХБ). Часто эти меры называют мерами оптимизации или интеграции процесса. Предотвращение загрязнений определяется следующим образом: «*Применение технологий, методов, материалов, продуктов или энергии для устранения или минимизации образования загрязнителей и отходов и уменьшения общей угрозы здоровью людей или окружающей среде»* (см. Раздел Ш.В настоящих Руководящих принципов).

К числу основных мер, способных уменьшить образование и выброс загрязнителей, относятся следующие:

4.1.1. Применение гидрометаллургических процессов

Возможно более широкое применение гидрометаллургических процессов вместо пирометаллургических является эффективным средством предотвращения выбросов в атмосферу. Электролизные установки замкнутого контура также могут внести вклад в уменьшение загрязнения среды.

4.1.2. Контроль качества исходных материалов (металлолома)

Для уменьшения образования ПХДД/ПХДФ при неполном сгорании топлива или в результате de novo синтеза следует не допускать присутствия масел, пластмасс и соединений хлора во вторичных сырьевых материалах (металлоломе). Сырьевой материал надлежит классифицировать по составу и возможным загрязнителям. Выбор и сортировка сырья, осуществляемые во избежание добавления материала, загрязненного органическими веществами или веществами-предшественниками образования загрязнителей, может снизить потенциал образования ПХДД/ПХДФ. Правила хранения, обращения и предварительной обработки сырья зависят от его гранулометрического состава и загрязненности.

Надлежит рассмотреть следующие меры (European Commission, 2001, стр. 232):

- Обезжиривание сырья (например, процессы термического удаления покрытий и обезжиривания с последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящем газе);
- Применение методов измельчения и абразивной обработки сырья с эффективной вытяжкой пыли и уменьшением запыленности окружающего воздушного пространства. Получаемый при этом мелкодисперсный материал может быть переработан для регенерации ценных металлов методами плотностной или пневматической сепарации;
- Устранение пластмасс удалением изоляции кабелей (например, с применением криогенной техники для придания хрупкости и легкого отделения пластмасс);

- Эффективное смешение исходного сырья для получения однородного загружаемого материала и стабилизации технологического процесса.

4.1.3. Эффективное управление технологическим процессом

Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ, например поддерживать температуры печи на уровне выше 850 °C для разрушения ПХДД/ПХДФ. В идеальном случае для планирования мер по снижению выбросов ПХДД/ПХДФ требовался бы непрерывный мониторинг этих выбросов. Однако на практике такой мониторинг осуществляется только в отдельных случаях (например, на мусоросжигательных установках), и исследования в этой области еще продолжаются. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ обеспечение оптимальных условий эксплуатации для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации таких параметров, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также автоматического управления заслонкой дымоотводящего камина.

4.1.4. Применение технологии плавки во взвешенном состоянии

Выбор наиболее эффективного метода предотвращения загрязнения требует применения технологического процесса с низким энергопотреблением и относительно малыми выбросами в атмосферу. В случае применения пирометаллургических методов предпочтение перед старыми технологиями (напрмер обжигом, плавкой в доменной печи) следует отдать плавке во взвешенном состоянии, существенно снижающей энергопотребление и объем выбросов в атмосферу. При плавке во взвешенном состоянии достигается также высокая концентрация диоксида серы в потоке отходящих газов, что обеспечивает эффективное связывание или возможность регенерации диоксида серы перед выбросом газов в атмосферу.

4.1.5. Максимизация содержания SO_2 с целью связывания серы

Общим требованием при переработке сульфидных руд или концентратов является реализация такого режима технологических процессов, при котором достигается максимальная концентрация SO_2 в отходящих газах. Поэтому важно выбрать процесс, использующий обогащенный кислородом воздух (или чистый кислород) для повышения содержания SO_2 в потоке и уменьшения общего потока технологического газа, что необходимо для эффективного связывания SO_2.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительными мерами считают методы или способы борьбы с загрязнением, иногда описываемые как обезвреживание отходов в конце производственного процесса.

К дополнительным мерам, способствующим уменьшению образования и выброса загрязнителей в атмосферу, относятся следующие:

4.2.1. Высокоэффективная газоочистка и преобразование SO_2 в серную кислоту

Для отходящх газов с высоким содержанием SO_2 (5% или выше), образующихся при пирометаллургической переработке сульфидных руд или концентратов, наилучшим имеющимся методом для этого вида сырья следует считать высокоэффективную предварительную очистку отходящих газов с последующим преобразованием SO_2 в серную кислоту. Такое сочетание двух процесов позволяет уменьшить коцентрацию выбросов ПХДД/ПХДФ до менее чем 0,005 нг TEQ/м^3.

Наилучшим имеющимся методом преобразования SO_2 в серную кислоту признан процесс получения серной кислоты из SO_2 с двукратным повторением цикла контактного взаимодействия и абсорбционной очистки (DCDA). Выбросы завода, работающего по технологии DCDA, не превышают 0,2 кг SO_2 на тонну получаемой серной кислоты при эффективности преобразования 99,7% (World Bank, 1998).

До подачи в цех по производству серной кислоты отходящие газы плавильных печей с высоким содержанием SO_2 пропускаются через систему газоочистки (как правило, с высокоэффективным обеспыливающим оборудованием).

Дополнительным преимуществом такого сочетания методов является снижение выбросов пыли и SO_2, а не только ПХДД/ПХДФ.

Минимизации выбросов ПХДД/ПХДФ, в принципе, могут способствовать также другие методы связывания серы, которые могут требовать предварительной очистки отходящих газов до химического превращения или регенерации серы. К таким методам относятся (World Bank, 1998):

- Регенерация жидкого диоксида серы (абсорбция чистого, сухого отходящего газа в воде или химическая абсорбция бисульфитом аммония или диметиланилином);
- Регенерация элементарной серы с использованием таких восстановителей, как углеводороды, углерод или сероводород.

4.2.2. Улавливание дыма и газов

Выбросы в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях технологического процесса, от погрузочно-разгрузочных операций, плавки и операций в точках массопередачи до контроля выбросов ПХДД/ПХДФ. Герметизированные печи наиболее эффективно ограничивают выбросы летучих веществ, в то же время обеспечивая регенерацию теплоты и сбор отходящих газов для повторного использования в процессе. Правильное конструирование и расчет газовытяжных устройств и газоходов существенно влияют на эффективность улавливания отходящих газов и дыма. Может оказаться необходимым устройство внешней оболочки печи или реактора. Если непосредственный отвод дымо- и газовыделений и устройство вентиляционных укрытий неосуществимы, внешняя оболочка печи должна обеспечить возможность удаления, обработки и выброса вентиляционного воздуха. Организация сбора отходящих газов и дыма на уровне свода металлургических установок нежелательна ввиду высоких энергетических затрат. Применение микропроцессорных устройств управления заслонками газоходов может повысить эффективность улавливания дыма и газов, позволит уменьшить размеры вентиляторов и, следовательно, снизить затраты. Герметизированные загрузочные тележки или скипы, применяемые в отражательных печах, могут значительно уменьшить объем неорганизованных выбросов в атмосферу, локализуя выбросы при загрузке сырья (European Commission, 2001, стр. 187-188).

4.2.3. Высокоэффективное пылеудаление

В процессе плавки образуются большие количества дисперсного вещества с большой площадью поверхности частиц, способных адсорбировать ПХДД/ПХДФ. Эти пыли и соединения металлов следует удалять для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ. Прежде чем направлять газы в установку по производству серной кислоты, их следует подвергать предварительной очистке с применением высокоэффективного пылеулавливающего оборудования, например керамических фильтров, высокоэффективных тканевых фильтров или комплекса газоочистных устройств.

При выборе пылеулавливающего оборудования тканевым фильтрам следует отдавать предпочтение перед мокрыми скрубберами, мокрыми электростатическими фильтрами или горячими электростатическими фильтрами. Пыль, собранную пылеулавливающим оборудованием, следует возвращать в процесс. Возвращаемая или собранная пыль подлежит обработке в высокотемпературных печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов. Уловленная, но не утилизированная пыль подлежит захоронению на безопасном полигоне или ликвидации иным приемлемым способом.

Действующие тканевые фильтры должны находиться под постоянным контролем устройств, обнаруживающих отказ рукавов.

5. Новые исследования

5.1. Каталитическое окисление

Селективное каталитическое восстановление применялось в промышленности как средство борьбы с выбросами оксидов азота (NO_x) от многих технологических процессов. Показано, что модифицированная технология селективного каталитического восстановления (с расширенной активной зоной) обеспечивает разложение ПХДД и ПХДФ, содержащихся в отходящих газах, по-видимому, в результате реакций каталитического окисления. Эту технологию следует считать перспективной с потенциалом эффективного снижения выбросов стойких органических загрязнителей на предприятиях по выплавке неблагородных металлов и в других отраслях промышленности.

6. Сводная таблица рекомендуемых мер

В таблицах 1 и 2 дан обзор мер, рассмотренных в предыдущих разделах.

Таблица 1. Меры, рекомендуемые для новых предприятий первичной выплавки неблагородных металлов

Меры	Описание	Соображения	Примечания
Альтернативные процессы	Приоритет должен быть отдан рассмотрению альтернативных процессов, потенциально менее экотоксичных, чем пирометаллургическая выплавка неблагородных металлов	Гидрометаллургические процессы являются эффективным средством предотвращения выбросов. Электролизные установки замкнутого контура также могут внести вклад в уменьшение загрязнения среды	
Технико-эксплуатационные требования	Рекомендуемые к внедрению новые процессы первичной выплавки неблагородных металлов должны удовлетворять жестким эксплуатационным требованиям и требованиям к отчетности, предусмотренным наилучшими имеющимися методами	Необходимо рассмотреть возможность внедрения основных и дополнительных мер, перечисленных в табл. 2	Новые эксплуатационные требования должны учитывать достижимые значения предельно допустимых выбросов ПХДД/ПХДФ, указанные в подразделе 7

Таблица 2. Основные и дополнительные меры, рекомендуемые для предприятий первичной выплавки неблагородных металлов

Меры	Описание	Соображения	Примечания
Основные меры			
Применение гидрометал-лургических процессов	Широкое применение гидрометаллургических процессов, эффективно предотвращающих выбросы в атмосферу, вместо пирометаллургических	Применение гидрометаллургических процессов будет в значительной мере зависеть от наличия требуемых руд и концентратов (латеритных	

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	процессов. Предотвращению загрязнения среды будет способствовать внедрение электролизных установок замкнутого контура	или сульфидных)	
Контроль качества сыья (металлолома)	Выбор и сортировка сырья во избежание добавления в шихту материала, загрязненного органическими веществами или веществами-предшественниками, для уменьшения опасности образования ПХДД/ПХДФ	Рассмотреть методы: • Обезжиривание сырья (например, в процессах термического удаления покрытий и обезжиривания с последующим дожиганием для разрушения всех органических веществ в отходящих газах) • Измельчения и абразивная обработка сырья в сочетании с эффективной вытяжкой пыли и уменьшением запыленности окружающего воздушного пространства. Получаемый при этом мелкодисперсный материал может быть переработан для регенерации ценных металлов методами плотностной или пневматической сепарации • Устранение пластмасс удалением изоляции кабелей (например, с применением криогенной техники для охрупчивания и легкого отделения пластмасс) • Эффективное смешение исходного сырья для получения однородного загружаемого материала и стабилизации технологического процесса	
Эффективное управление технологи-ческим процессом	Системы управления технологическим процессом должны обеспечивать стабильность процесса и	Для разрушения ПХДД/ПХДФ температуры печи следует поддерживать на уровне выше 850 °C	

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	функционировать в диапазоне параметров, благоприятных для минимизации образования ПХДД/ПХДФ. В отсутствие непрерывного мониторинга ПХДД/ПХДФ обеспечение оптимальных условий эксплуатации для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ требует непрерывного мониторинга и стабилизации таких параметров, как температура, время пребывания реагирующих веществ в активной зоне, состав газовых выбросов, а также автоматического управления заслонкой дымоотводящего камина		
Применение технологии плавки во взвешенном состоянии	При использовании пирометаллургических методов, предпочтение перед старыми технологиями (например обжигом, плавкой в доменной печи) следует отдать плавке во взвешенном состоянии, существенно снижающей энергопотребление и выбросы в атмосферу	При плавке во взвешенном состоянии достигается высокая концентрация SO_2 в потоке отходящих газов, что обеспечивает эффективное связывание или регенерацию SO_2 перед выбросом газов в атмосферу	
Максимиза-ция содержания SO_2 для связывания серы	Общим требованием при переработке сульфидных руд или концентратов является реализация такого режима технологических процессов, при котором достигается максимальная концентрация SO_2 в отходящих газах, необходимая для регенерации или связывания серы. Предпочтение следует отдавать процессам, использующим обогащенный кислородом воздух (или чистый кислород) для повышения содержания SO_2 в потоке и уменьшения общего		

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	потока технологического газа		
Дополнительные меры Следующие дополнительные меры, способствующие уменьшению образования и выброса ПХДД/ПХДФ в атмосферу, следует считать примерами наилучших имеющихся методов.			
Высокоэф-фективная газоочистка и преобразо-вание SO_2 в серную кислоту	Для отходящх газов с высоким содержанием SO_2 наилучшим имеющимся методом является высокоэффективная предварительная очистка отходящих газов с последующим преобразованием SO_2 в серную кислоту	Такое сочетание двух процесов позволяет уменьшить выбросы не только ПХДД/ПХДФ, но также пыли и SO_2	Коцентрация выбросов ПХДД/ПХДФ при высокоэффективной газоочистке и преобразовании SO_2 в серную кислоту снижается до < 0,005 нг TEQ/м^3
Улавливание дыма и газов	Выбросы в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях технологического процесса, от погрузочно-разгрузочных операций, плавки и операций в точках массопередачи до контроля выбросов ПХДД/ПХДФ		
Высокоэф-фективное пылеудаление	Пыли и соединения металлов следует удалять из газового потока для уменьшения выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу. Газы, направляемые в установку по производству серной кислоты, подлежат предварительной очистке высокоэффективным пылеулавливающим оборудованием, например, керамическими фильтрами, высокоэффективными тканевыми фильтрами или комплексом газоочистных устройств. Пыль, собранную пылеулавливающим оборудованием, следует возвращать в процесс. Возвращаемая или собранная пыль подлежит обработке в высокотемпературных	При выборе пылеулавливающего оборудования тканевым фильтрам следует отдавать предпочтение перед мокрыми скрубберами, мокрыми электростатическими фильтрами или горячими электростатическими фильтрами. Уловленная, но не утилизированная пыль подлежит захоронению на безопасном полигоне или ликвидации иным приемлемым способом	

Меры	Описание	Соображения	Примечания
	печах для разрушения ПХДД/ПХДФ и регенерации металлов. Действующие тканевые фильтры должны находиться под постоянным контролем устройств, обнаруживающих отказ рукавов		

7. Достижимые эксплуатационные уровни

Достижимые эксплуатационные уровни на предприятиях по первичной выплавке неблагородных металлов показаны в табл. 3.

Таблица 3. Достижимые эксплуатационные уровни на предприятиях по первичной выплавке неблагородных металлов

Источники выбросов при первичной выплавке неблагородных металлов	Достижимый эксплуатационный уровень
Новые печи для выплавки первичных металлов	< 0,1 нг TEQ/нм^3
Остаточный газ установки по производству серной кислоты (с регенерацией диоксида серы из отходящих газов пирометаллургического процесса)	< 0,005 пг TEQ/м^3
Обеспыливание отходящих газов рукавным фильтром	от < 0,005 нг TEQ/м^3 до < 0,03 нг TEQ/м^3
Обеспыливание отходящих газов электростатическим фильтром	от 0,03 нг TEQ/м^3 до < 0,5 нг TEQ/м^3

Ссылки на литературу

Charles E. Napier Co. Ltd. 2002. Generic Dioxin/Furan Emission Testing Protocol for the Base Metals Smelting Sector. Prepared for Environment Canada.

European Commission. 2001. Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

World Bank. 1998. Pollution Prevention and Abatement Handbook. Chapters on copper, nickel, lead and zinc smelting. www.worldbank.org.

VI.C. Бытовые источники продуктов сгорания

Резюме

В этом разделе рассматривается сжигание дерева, угля и газа в основном для целей отопления и приготовления пищи в жилых зданиях. Сжигание осуществляется в обслуживаемых вручную печах или каминах либо, в случае крупных систем центрального отопления, в установках автоматического сжигания топлива. Исследования показывают, что из бытовых источников продуктов сгорания выбрасываются значительные количества химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, в том числе ПХДД и ПХДФ и меньшее количество ПХБ. Происходит это в результате неполного сгорания и использования топлива (в том числе бытовых отходов), которое содержит углерод и хлор. Учитывая относительно большое количество бытовых сжигающих установок, их вклад в общий выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С, весьма заметен.

Для уменьшения образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, очень важное значение имеет высокое качество и высокий КПД бытовых устройств для приготовлении пищи и отопления. Эти качества в основном зависят от температуры в камере сгорания, степени турбулентности горящих газов, времени пребывания в топке, избыточного количества кислорода и типа используемого топлива.

Методы сведения к минимуму выбросов перечисленных в Приложении С химических веществ из бытовых источников сжигания включают в себя программы образования, информирования и обучения населения в области правильного применения бытовых устройств, использования соответствующих топлив и влияния, оказываемого на здоровье людей нерегулируемым бытовым сжиганием. Технологии борьбы с выбросами, используемые обычно в промышленных установках, как правило, применимы для меньших по мощности бытовых устройств отопления и приготовления пищи. Однако эффективным механизмом уменьшения количества химических веществ, перечисленных в Приложении С, явилось бы использование более экономичных и усовершенствованных печей, при этом была бы получена дополнительная польза – улучшилось бы качество вдыхаемого в помещениях воздуха. Любая деятельность по уменьшению образования и выброса упомянутых химических веществ при бытовом сжигании должна принимать во внимание социальные и экономические факторы, влияющие на население и сообщества развивающихся стран.

Бытовые отходы всегда имеются в наличии и часто используются для бытового сжигания, что может приводить к высоким уровням образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Поэтому в мерах, принимаемых для уменьшения выбросов при бытовом сжигании, придется также учитывать общие решения по управлению отходами. Бытовые отходы никогда не следует использовать в качестве топлива (дополнительные рекомендации по открытому сжиганию содержатся в разделе VI.A настоящих руководящих принципов).

1. Выбросы химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции и другие выбросы при жилищно-бытовом сжигании

1.1. Отопление жилищ и приготовление пищи с использованием разных топлив

Кратко изложенные ниже результаты взяты из исследования выбросов стойких органических загрязнителей при жилищном сжигании в Австрии (Thanner и Moche, 2001). В этом исследовании отмечается высокая изменчивость в образовании и выбросе химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, когда при жилищном отоплении и приготовлении пищи используют различные топлива. Измеренные концентрации полихлорированных бифенилов (ПХБ) были заметно ниже, чем таковые у полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ).

Выполненные в Австрии оценки включали в себя измерения выбросов из печей, сжигающих три разных типа твердого топлива. В число применявшихся в экспериментах печей входили новая недорогая печь, пригодная для всех типов твердого топлива (тип 1), чугунная печь для кокса, прослужившая около 20 лет (тип 2) и чугунная печь, прослужившая около 10 лет (тип 3). Измерения проводились с использованием угля, кокса и дерева, при этом все эти топлива имели обычное качество продаваемого в розницу топлива. Отбираемые пробы охватывали весь цикл отопления, начиная с растопки печи и кончая остыванием печи после догорания топлива. Дымовые газы анализировали на присутствие ПХДД/ПХДФ и ПХБ. Золу и сажу из дымохода отбирали после завершения каждого цикла отопления и анализировали на присутствие ПХДД/ПХДФ и ПХБ.

Результаты, полученные в этом проекте, подтвердили высокие значения концентраций ПХДД/ПХДФ, измеренные в исследовании, проведенном в 1997 году Австрийским федеральным агентством по охране окружающей среды с целью определения выбросов из отдельных домашних отопителей, работавших на угле. Измеренные концентрации ПХБ – для которых цифры для сравнения отсутствуют – были значительно ниже концентраций ПХДД/ПХДФ. Хотя отопление на угле вызывало самый высокий выброс загрязнителей, а дерево оказалось самым низким загрязнителем из всех исследованных топлив, концентрации ПХБ составляли обычно менее 10% соответствующих значений для ПХДД/ПХДФ. Различия в концентрациях были особенно очевидны при сжигании угля. Результаты показали, что выбросы из более новых, менее дорогих печей (тип 1) имели более высокие концентрации исследовавшихся загрязнителей.

В золе и саже из дымохода обнаруживалось только небольшое количество ПХДД/ПХДФ и ПХБ, образовавшихся во время сжигания дерева и органических топлив. Свыше 90% этих загрязнителей присутствовали в газообразных и аэрозольных побочных продуктах. Остальное количество накапливалось в основном в саже, а в золе содержалось лишь незначительное их количество.

В случае сжигания угля и кокса полученные измеренные значения для конкретных типов топлив (Табл. 1 и 2) не согласуются с литературными данными по ПХДД/ПХДФ. Результаты этого проекта показывают средние выбросы 7,74 нг I-TEQ/МДж для угля и 1,47 нг I-TEQ/МДж для кокса. Эти значения примерно в десять раз больше, чем ранее опубликованные данные. Среднее значение выброса, вычисленное для случая древесного топлива, равно 0,32 нг I-TEQ/МДж и хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

Таблица 1. Концентрации ПХДД/ПХДФ и ПХБ в выбросах из небольших отопительных устройств

Топливо	ПХДД/ПХДФ TEQ (I-TEF)	ПХДД/ПХДФ TEQ (ВОЗ)	ПХБ TEQ (ВОЗ)
	нг/нм³ (0% O_2)[a]	нг/нм³ (0% O_2)	нг/нм³ (0% O_2)
Дерево	0,1–2,0	0,1–2,0	0,01–0,08
Уголь	7,5–38,7	8,0–41,8	1,7–2,4
Кокс	0,9–4,4	0,9–4,6	0,03–0,2

a. 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация об измерениях токсичности приведена в Разд. I.C, параграф 3 настоящих руководящих принципов.

Table 2. Оценка зависимости от топлива выбросов ПХДД/ПХДФ и ПХБ из исследованных отопительных устройств

		ПХДД/ПХДФ	ПХБ	
Топливо		**I-TEQ**	**ВОЗ-TEQ**	**Σ Болшмиттера**
		нг/МДж	нг/МДж	нг/МДж
Дерево	Медиан. Средн.	n=8 0,27 0,32	n=3 0,01 0,01	n=3 65,2 50,3
Уголь	Медиан. Средн.	n=8 8,80 7,74	n=2 0,51 0,51	n=2 64,0 64,0
Кокс	Медиан. Средн.	n=4 1,53 1,47	n=4 0,06 0,06	n=4 82,0 81,1

Каких-либо сопоставимых данных, касающихся выбросов ПХБ из небольших отопительных устройств, обнаружить не удалось. Исследование, выполненное Австрийским федеральным агентством по охране окружающей среды, показало, что вклад диоксиноподобных ПХБ (ПХБ WHO-TEQ) в суммарный выброс стойких органических загрязнителей в случае небольших отопительных установок не имеет большого значения.

Оценка настоящего проекта показывает, что измеренные выбросы из небольших отопительных устройств подвержены значительной изменчивости, отчасти вследствие трудности регулирования таких устройств. Проблемы, связанные с техникой отбора проб на экспериментальной установке, касаются в основном реализации изокинетического режима отбора. Скорость уходящих газов исследовавшихся устройств находилась в диапазоне от приблизительно 2 м/с во время растопки и подбрасывания топлива до 1 м/с во время фазы догорания. При сжигании кокса скорость падала ниже 0,6 м/с. В этом конкретном диапазоне определение скорости уходящих газов затруднено при любых условиях и дополнительно затрудняется присутствием большой доли сажи и других твердых частиц. Анализ опубликованных данных показывает, что даже при контролируемых условиях, преобладающих на испытательных стендах, колебания измеряемых значений поддерживаемой постоянной скорости уходящих газов могут достигать 100%.

Эксплуатационные измерения, выполняемые на обычных выпускаемых промышленностью печах в нормальных (т.е. реальных) условиях работы, могут дать существенно более

высокие колебания при использовании того же самого типа печи и одинакового типа топлива. В выполненном одним частным институтом проекте, в котором исследовались семь отдельных отопительных устройств, работавших на древесном топливе, концентрации ПДД/ПХДФ изменялись в диапазоне 0,09 – 9,0 нг I-TEQ/МДж.

1.2. Биомасса

Биомасса для жилищного отопления и приготовления пищи сжигается в широком диапазоне устройств, начиная с небольших открытых ям и каминов и кончая крупными высоко механизированными печами разного назначения.

ПХДД/ПХДФ образуются и выбрасываются в окружающую среду в результате неполного сгорания, которое типично для небольших устройств с отсутствием или небольшим количеством регуляторов горения, и в устройствах, сжигающих загрязненное топливо. Выбросы в воду и в продукты ничтожно малы. Выбросы в грунт могут происходить только если процесс сжигания ведется непосредственно на земле или если остаточные продукты горения удаляются в грунт. В исследованиях, проводившихся в Австрии, Бельгии, Дании, Германии, Нидерландах, Швеции и Великобритании, были определены две группы коэффициентов выброса. Результаты исследований приведены в Табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты выброса для жилищных отопительных и кухонных устройств, работающих на биомассе

Тип устройства	Коэффициенты выброса в воздух: мкг TEQ/ТДж сжигаемой биомассы [a]	Концентрация: мкг TEQ/ТДж остатка
Печи с сжиганием загрязненной древесины и биомассы	1500	2000
Печи с сжиганием чистой древесины и биомассы	100	20

а. ТДж= тераджоуль = 1 x 10^{12} джоулей.
Источник: UNEP, 2003.

Коэффициенты выброса для выбросов в остатки даны на основе измеренных концентраций в золе (и не связаны с теплотворной способностью топлива).

1.3. Ископаемые топлива

Ископаемое топливо широко используется для жилищного отопления особенно в развитых странах и странах с переходной экономикой. Уголь, легкое нефтяное топливо и природный газ являются основными видами ископаемого топлива, используемого для жилищного отопления. Главным переносчиком выбросов служит воздух, хотя в случае сжигания угля выбросы происходят и с твердыми остаточными продуктами горения.

Ископаемое топливо сжигается в самых разных устройствах, начиная от небольших механических слоевых топок и кончая крупными очень сложными котельными или горелочными системами для центрального теплоснабжения, установленными в больших многоблочных жилых зданиях. Тепловая мощность максимальна, когда такие установки грамотно эксплуатируются и обслуживаются. Используется два общих типа отопительных систем, различающихся способом теплопередачи и теплоотдачи. В так называемых системах центрального отопления, которые обычно работают на нефтяном или газовом топливе, используется один мощный водогрейный котел, из которого нагретая вода циркулирует по зданию, отдавая свое тепло в многочисленных отдельных радиаторах водяного отопления. Такие современные системы обычно очень экономичны и работают с достаточно чистым сжиганием топлива, оставляя небольшое (или нулевое) количество твердых остатков для удаления. Второй тип отопительной системы работает в основном на твердых топливах

(уголь) и состоит из отдельных печей, которые размещены в каждой комнате здания или внутри стены, обеспечивая прямой доступ тепла к некоторым комнатам одновременно. Такие печи имеют достаточно небольшие топки, но обеспечивают систему циркуляции воздуха вокруг топки печи. Такие системы обычно более стары, менее экономичны и сгорание в них менее полное, причем в результате содержания в топливе инертной составляющей горение приводит к образованию шлака, который необходимо удалять. Некоторые из систем этого типа могут также работать на нефтяном топливе.

В исследованиях, проводившихся в Австрии, Бельгии, Дании, Германии, Нидерландах, Швеции и Великобритании, были определены три группы коэффициентов выброса. Они приведены в Табл. 4.

Таблица 4. Коэффициенты выброса в воздух при сжигании ископаемых топлив

Тип установки	Коэффициенты выброса в воздух: мкг TEQ/ТДж сжигаемого ископаемого топлива [a]	Концентрация, мкг TEQ/ТДж в остатке
Печи, работающие на угле	70	5000
Печи, работающие на нефти	70	—
Печи, работающие на природном газе	1,5	—

— Данные отсутствуют.
a. ТДж = тераджоуль = 1 x 10^{12} джоулей.
Источник: UNEP, 2003.

1.4. Уровни ПХДД при сжигании дерева

(Lavric, Konnov и De Ruyck, 2004)

В соответствии с кадастром европейских выбросов, сжигание дерева в настоящее время служит одним из крупнейших источников выброса ПХДД. Сжиганию дерева уделяется особое внимание, так как сжигаемый материал часто содержит не только древесину в ее естественной форме, но и древесные отходы, покрытые и обработанные хлористыми органическими веществами. Древесные остатки (в отходах и промышленные) нередко содержат различного типа загрязнители (хлорированный арсенат меди, пентахлорфенол, креозот, клеи, смолы, краску и другие поверхностные покрытия).

Были проведены исследования по сжиганию жилищных древесных отходов, чтобы определить, происходит ли при этом образование ПХДД/ПХДФ. В центральных, восточных и западных регионах США были выполнены оценки состава сажи, отобранной из дымоходов печей, работающих на древесном топливе. Средние суммарные уровни ПХДД/ПХДФ в отложениях дымоходов были равны 8,3 нг/кг для восточного региона, 42,1 нг/кг для центрального региона и 10 нг/кг для западного региона. Такой широкий разброс объяснили конструктивными различиями печей и загрязнениями древесного топлива.

Измеримые уровни тетрахлородибензо-п-диоксинов (ТХДД) были обнаружены в саже из дымоходов и в шлаке использующих древесное топливо печей и каминов. Было найдено, что дымоходные отложения, полученные при жилищном сжигании дерева имеют профили конгенеров ПХДД/ПХДФ, аналогичные таковым для уходящих газов муниципальных мусоросжигающих установок. Это указывает на то, что дерево, используемое в устройствах жилищного сжигания, может быть сильно загрязненным, при этом в качестве топлива возможно используются неподходящие материалы вроде пластмасс.

Сажа из двух работающих на дереве печей в Британской Колумбии (Канада) была проанализирована на содержание ПХДД. Было найдено, что сажа из печи, сжигавшей

засоленное древесное топливо в прибрежном районе, имела уровни ПХДД в 20-90 раз выше, чем сажа в печах в удаленных от побережья районах. Концентрация ПХДД в летучей золе возрастала с увеличением концентрации хлора.

1.5. Совместное сжигание в домах бытовых отходов с деревом или ископаемым топливом

(Lassen с сотр., 2002, 2003)

Согласно данным химического анализа, выполненного в Польше, жилищные источники могут выбрасывать дымовые газы, в которых ПХБ имеет концентрацию примерно в 3 раза более высокую, чем в промышленных выбросах (исключая мануфактурные предприятия), примерно в 2 раза более высокую концентрацию гексахлорбензола (ГХБ) и в 25 раз более высокую концентрацию ПХДД/ПХДФ. Эти данные можно применить и для других стран с экономикой переходного периода. Главная причина таких высоких концентраций ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ – совместное сжигание бытовых отходов с твердыми углем или деревом, обычно осуществляемое в простых кухонных печах или отопительных печах. Однако в Польше и соседних с нею странах и особенно в домах отдыха становятся все более обычными более современные и – с энергетической точки зрения - более экономичные печи. В противоположность странам Западной Европы, доля древесного топлива, сжигаемого в каминах, невелика, но в последние годы она увеличивается.

Совместное сжигание дерева или угля с бытовыми отходами имеет место в сельских и поселковых районах, расположенных вблизи лесов, в домах отдыха, а также в жилых массивах. Полученные общественными организациями статистические данные свидетельствуют, что совместное сжигание дерева и торфа приводит к тепловыделению 95000 ТДж.. Вклад торфа был признан малым. Согласно экспертным оценкам, около 15% суммарного количества сожженных дерева или угля замещается бытовыми отходами. Суммарное количество выделения тепла загрязненным топливом составляет по оценке 9500–19000 ТДж. В Польше, где бытовые отходы сжигают совместно, концентрации ПХДД/ПХДФ в дымовых газах, выбрасываемых из дымоходов печей, изменялись в широком диапазоне от 0,32 до 77 нг I-TEQ/Нм^3. Коэффициенты выбросов для твердого угля изменялись в диапазоне 17 - 570 мкг TEQ/Мг. Суммарный годовой выброс ПХДД/ПХДФ из жилищных источников составляя в Польше по оценкам 30 - 85 г I-TEQ. Профиль массового распределения конгенера ПХДД/ПХДФ для дымовых газов был аналогичен профилю, зарегистрированному для отходящих газов мусоросжигательных печей.

Контроль над выбросами из жилищных источников очень невелик. Большинство печей и каминов эксплуатируют неудовлетворительно, с неправильными избытками кислорода и низкой степенью турбулентности горящих газов (вследствие превышения нагрузки или использования чрезмерно больших деревянных поленьев). В таких условиях сжигания выбрасываются не только газовые, но и твердые загрязнители, содержащие ПХДД и ПХДФ и удаляемые в грунт.

1.6. Жилищно-бытовое сжигание в развивающихся странах

Биомасса, вследствие своей дешевизны и доступности, широко используется в развивающихся странах частью населения с низкими доходами. В развивающемся мире 75–80% населения использует в качестве топлива для отопления жилищ и приготовления пищи дерево и биомассу, поступающую в отходы. Более того, такая зависимость мирового сельского населения от биомассы как энергетического топлива вряд ли существенно уменьшится в течение по меньшей мере столетия, а некоторые исследования показывают, что она может увеличиться. В большинстве случаев биомасса используется в качестве топлива в виде отходов сельского хозяйства и лесного валежника, но в некоторых регионах мира спрос на энергию, обусловленный потребностями бытовой техникой, оказывает сильное давление на лесные ресурсы (Karve, 2000).

Кухонные печи для сжигания биомассы обычно очень примитивны. В большинстве случаев они представляют собой простую конструкцию из трех камней. Отсутствуют дымоход или

вентиляционный канал для отвода дыма и сажи, а это значит, что все выбросы беспрепятственно вдыхаются людьми, находящимися вблизи печи. Загрязнение воздуха внутри жилищ (сажа и дым), создаваемое вследствие неэффективного сжигания биомассы в самих домах, представляет собой важную проблему общественного здравоохранения. Исследования, проведенные за последние два десятилетия, показали, что плохое качество воздуха в домах является одним из главных факторов, способствующих заболеваниям дыхательных путей и плохому состоянию здоровья сельских женщин и детей в развивающихся странах. Например, в Индии 1,5% всех смертей женщин объясняют хроническими заболеваниями системы дыхания.

Случаи возникновения слепоты и заболевания туберкулезом среди женщин, работающих у традиционных печей, более часты, чем среди других групп населения. Несколько недавно проведенных исследований показали прямую связь между смертями и болезнями младенцев и детей младшего возраста и использованием в доме дерева и биомассы в качестве топлива. (Опасения, вызванные связью приготовления пищи и отопления в развивающихся странах с качеством воздуха в жилых помещениях и с состоянием здоровья населения, привели в 2003 году к учреждению Всемирного партнерства по борьбе за чистый воздух в домах, которое поддерживает разработку чистых и недорогих технологий использования кухонных и отопительных устройств.) Кроме того, сжигаемые в качестве топлива с целью приготовления пищи и отопления бытовые отходы могут вносить вклад в образование и выброс химических веществ, перечисленных в Приложении С среди продуктов жилищного сжигания.

2. Меры по сокращению ПХДД/ПХДФ

Высококачественное эффективное сжигание в кухонных и отопительных устройствах очень важно для уменьшения образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С. Эффективность и высокое качество сжигания зависят главным образом от температуры горения в камере, турбулентности горящих газов, времени нахождения в камере, избытка воздуха при горении и типа используемого топлива. Все эти параметры зависят от следующих факторов:

- Технология сжигания (например, конструкция камеры сгорания, технология управления процессом);
- Условия эксплуатации (например, отношение количеств первичного и вторичного воздуха, компоновка воздушных шлиц);
- Условия нагрузки (полная ли частичная нагрузка);
- Характеристики топлива (форма, фракционный состав, влажность).

2.1. Наилучшие имеющиеся методы

Меры уменьшения выбросов с уходящими газами не являются обычными для домашних каминов и сжигающих устройств. Для них обычно отсутствует какое-либо специальное оборудование, уменьшающее выбросы и соединенное с печью или камином. Только крупные системы, сопоставимые с системами, используемыми в промышленных процессах, могут быть оборудованы циклонными золоуловителями или тканевыми фильтрами. Такие системы редко используются в бытовых устройствах.

2.1.1. Кухонные и отопительные устройства

В случае индивидуальных печей и топок выбросы можно уменьшить, используя оптимизированные отопительные агрегаты. Существуют различные типы установок, зависящие от принятых в стране общих технических стандартов, социальных, культурных и экономических условий и климатических особенностей.

Оптимизированная технология сжигания должна иметь следующие характеристики:

- Хорошее перемешивание газа и воздуха (высокая степень турбулентности);

- Достаточное время пребывания в зоне горящего факела;
- Минимальное нарушение раскаленного слоя и равномерное распределение первичного воздуха;
- Минимальное время нахождения в температурной зоне 180 °C - 500 °C и минимальная способность к отложениям золы;
- Дымовая труба должна поддерживаться в чистом и свободном от отложений сажи состоянии, что достигается путем полного сжигания топлива и регулярной очисткой трубы.

2.2. Наилучшие виды природоохранной деятельности

2.2.1. Устройства для сжигания и возможные проблемы

В Таблице 5 определены некоторые типичные, связанные с устройствами проблемы, вызывающие выброс загрязнителей. Многие из этих проблем самому домовладельцу определить трудно.

Таблица 5. Устройства для сжигания и возможные проблемы

Устройства	Топливо	Типичные возможные проблемы
Центральные топки Комнатные обогреватели Камины	Природный или сжиженный нефтяной газ	Треснувший теплообменник Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектный или забитый дымоход Плохо отрегулированная горелка
Центральные топки	Нефть	Треснувший теплообменник Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектный или забитый дымоход Плохо отрегулированная горелка
Центральные нагреватели Комнатные обогреватели	Дерево	Треснувший теплообменник Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектный или забитый дымоход Сырое или химически обработанное дерево
Центральные топки Печи	Уголь	Треснувший теплообменник Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектная решетка
Комнатные обогреватели Центральные нагреватели	Керосин	Неправильная регулировка Неправильное топливо (не К-1) Неподходящие фитиль или его высота Нехватка воздуха для правильного горения топлива
Водяные обогреватели	Природный или сжиженный нефтяной газ	Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектный или забитый дымоход Плохо отрегулированная горелка
Кухонные плиты Сушилки	Природный или	Нехватка воздуха для правильного горения топлива Плохо отрегулированная горелка

Устройства	Топливо	Типичные возможные проблемы
	сжиженный нефтяной газ	Неправильное использование в качестве комнатного обогревателя
Печи Камины	Дерево Уголь	Нехватка воздуха для правильного горения топлива Дефектный или забитый дымоход Сырое или химически обработанное дерево Треснувшие теплообменник или огневая коробка Непригодное топливо, например – бытовой мусор

Источник: CPSC 2004.

Вышеприведенные виды информации должен обеспечивать изготовитель или розничный торговец на месте продажи таких устройств. Хорошим инструментом распространения информации среди населения могут также служить средства массовой информации.

2.2.2. Вентиляция

Для уменьшения загрязнения воздуха внутри помещения важно организовывать движение поступление воздуха в помещение и выброс его из помещения. Снижению уровня вредных загрязнителей внутри помещения способствуют отвод загрязнителей через дымоход или печную трубу наружу. Снижению уровня загрязнителей способствует также обеспечение достаточного для полного сгорания количества воздуха.

Вентиляцию можно также улучшить с помощью следующих средств:

- Использование помогающего вентиляции вентилятора в зонте, устанавливаемом над печью;
- Обеспечение достаточного притока воздуха в помещение, когда работает дымосос (например, слегка приоткрывая дверь или окно, особенно когда работают другие устройства);
- Правильная работа большинства сжигающих устройств и их вентиляционных систем. Следует поддерживать давление воздуха в помещении выше, чем давление снаружи. Если этого не делать, вентилируемые устройства будут выбрасывать получаемые при сжигании загрязнители внутрь помещения, а не наружу;
- Обеспечение подсоединения вентиляционного канала к вентилируемому устройству и отсутствия отверстий, трещин и забиваний в этом вентиляционном канале;
- Открытие заслонки печи или отопительного устройства во время внесения древесного топлива, что способствует дополнительному подсосу воздуха в устройство. Большее количество воздуха способствует полному сгоранию дерева и предотвращает выброс загрязнителей в помещение, заставляя их направляться вверх по дымоходу. Хорошо видимый дым или постоянный дымный запах в помещении при сжигании в печи древесного топливе свидетельствуют о неправильной работе печи. Об этом же говорит отложение сажи на мебели в комнате, в которой установлена печь. Дым и сажа - это признаки того, что печь выбрасывает загрязнители в воздушную атмосферу помещения.

Использование невентилируемых отопительных устройств и печей в спальных комнатах может привести к воздействию на спящих людей окиси углерода в опасных или смертельных дозах.

2.2.3. Инспектирование и техническое обслуживание

Устройства для сжигания подлежат регулярному инспектированию и техническому обслуживанию (Таблица 6) с целью снижения воздействия на человека загрязнителей.

Важно очищать дымоходы и вентиляционные каналы, особенно при изменении отопительных систем.

Таблица 6. Графики инспектирования и технического обслуживания

Устройство	Инспектирование		Техническое обслуживание	
	Задачи	**Частота**	**Задачи**	**Частота**
Система подогрева воздуха, работающая на газе	Очистка и замена воздушных фильтров Проверка наличия ржавчины и сажи в газоходах	Ежемесячно, если это требуется Ежегодно	Квалифицированный работник проверяет и очищает дымоход, проверяет и регулирует горелки, проверяет работу теплообменника	Ежегодно (в начале отопительного сезона)
Работающие на газе или нефти системы подогрева воды или пара и подогреватели воды	Проверка наличия ржавчины и сажи в газоходах	Ежегодно	Квалифицированный работник проверяет и очищает дымоход, очищает камеру сгорания, регулирует горелки, проверяет работу	Ежегодно (в начале отопительного сезона)
Работающие на газе или нефти системы подогрева воды или пара и подогреватели воды	Проверка наличия ржавчины и сажи в газоходах	Ежегодно	Квалифицированный работник проверяет и очищает дымоход, очищает камеру сгорания, регулирует горелки, проверяет работу	Ежегодно (в начале отопительного сезона)
Керосиновые отопители помещений	Проверка правильной посадки кожуха Проверка отсутствия воды и других загрязнителей в топливном баке	Ежедневно при их работе Ежедневно или при пополнении топлива	Проверка и замена фитиля Очистка камеры сгорания Дренирование топливного бака	Ежегодно (в начале отопительного сезона) Ежегодно (в начале отопительного сезона) Ежегодно (в конце отопительного сезона)
Печи на древесном топливе и угле	Проверка наличия ржавчины и сажи в	Ежемесячно	Квалифицированный работник проверяет и очищает дымоход,	Ежегодно (в начале отопительного сезона)

	газоходах		проверяет швы и прокладки, проверяет работу	

Источник: CPSC 2004.

2.2.4. Правильное использование устройств и топлива

Важно правильно понимать указания инструкций по эксплуатации всех устройств, следовать им и использовать рекомендуемый тип топлива.

Там где это применимо, в печах для древесного топлива и каминах следует применять вместо хвойных подготовленные для сжигания лиственные породы дерева. Лиственные породы дерева горят с большим выделением тепла и образуют меньше креозота, маслянистой черной смолы, липнущей к дымоходам и дымовым трубам и представляющим собой пожарную опасность. Сжигания свежесрубленной или сырой древесины следует полностью избегать. Никогда не следует сжигать окрашенные обломки деревянных изделий или обработанную консервантами древесину, поскольку такое сжигание может приводить к выбросу очень токсичных загрязнителей, в том числе химических веществ, перечисленных в Приложении С.

Совместное сжигание отходов в установках, предназначенных для сжигания твердых видов топлива, является обычной практикой. От этой практики следует решительно отучать путем специально проводимой политики и информационных компаний (см. следующий ниже пункт 2.2.5).

Необходимо совершенно избегать сжигания бытовых отходов в печах, работающих на древесном топливе, и в других отопительных устройствах. Можно было бы внедрить правила, в которых оговорить стандартные виды топлива. Сказанное справедливо также для таких топлив как обработанное консервантами топливо, нефтяные отходы, трансформаторное масло и пластмассы.

2.2.5. Программы образования, информирования и обучения

Чтобы способствовать большему пониманию наилучших методов, касающихся борьбы с образованием химических веществ, перечисленных в Приложении С, и других вредных загрязнителей, следует разработать и внедрить программы образования, информирования и обучения населения. В развивающихся странах важно подчеркивать необходимость обучения на уровне отдельных сообществ в дополнение к просвещению и информированию общественности. К ключевым составляющим эффективных программ относятся:

- Программы для тех, кто продает и кто приобретает и эксплуатирует установки для жилищного сжигания топлив, особенно подчеркивая вопросы, затронутые в пунктах 2.2.1 - 2.2.4;
- Простая, легкая для понимания информация о влиянии перечисленных в Приложении С химических веществ на здоровье людей и окружающую среду, а также о важной роли жилищных источников выбросов;
- Просвещение и информирование о правильном использовании топлив играют очень важную роль. В число особенно важных факторов входят использование сухого, хорошо подготовленного древесного топлива, которое позволяет уменьшить выбросы ПХДД и ПХДФ и в состоянии выделить при горении на 40% больше тепла; использование таких более чисто горящих топлив, как природный газ, позволяющий снизить выбросы химических веществ, перечисленных в Приложении С; нежелательность сжигания бытовых отходов в таких установках; эффективная эксплуатация сжигающих устройств, обеспечивающая полное сгорание топлива.

2.2.6. Регулирование горения в жилищных устройствах

Полное сгорание топлив имеет важное значение для обеспечения небольших выбросов и экономичной эксплуатации устройства. Такой режим может быть достигнут, если обеспечить следующие условия:

- Достаточная температура горения;
- Достаточный подвод воздуха, обеспечивающего необходимое для горения количество кислорода;
- Достаточное перемешивание воздуха с горячими газами, образующимися в факеле.

Этих желательных результатов можно добиться с помощью следующих специальных мер:

- Высококачественное топливо;
- Обеспечение необходимого потока воздуха (например, нельзя загромождать пути поступления воздуха деревянными поленьями);
- Достаточно большое для оптимального подвода воздуха пространство в огневой коробке.

2.2.7. Сажа и зола

Сажа и зола могут содержать небольшие количества химических веществ, перечисленных в Приложении С. Поэтому их следует надежно удалять на санитарно-гигиенические свалки. В образовательных и информационных программах следует подчеркивать, что материал, оставшийся после горения, и золу нельзя использовать в качестве удобрений, хотя в настоящее время такая практика очень распространена, особенно в сельских районах.

3. Наилучшие имеющиеся методы по использованию кухонных и отопительных печей, работающих на биомассе и дереве, в развивающихся странах

Во всех рекомендациях, касающихся наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, касающихся эксплуатации устройств, сжигающих биомассу и дерево, следует учитывать, что зависимость от биомассы как топлива, используемого при приготовлении пищи и отоплении, останется всюду в сообществах с низким доходом и сельских районах развивающихся стран еще в течение многих грядущих лет. Реализация руководящих принципов, относящихся к таким устройствам, будет зависеть от широкого круга обстоятельств, включая социально-экономические факторы. Как часть своих национальных планов, развивающиеся страны должны предпринять оценки с целью определения возможных социально-экономических последствий применения любых новых стандартов или правил.

3.1. Усовершенствованные печи

Замена плохо спроектированных печей усовершенствованными печами, сжигающими топливо более чисто и экономично, может стать эффективным методом уменьшения выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, и дает дополнительную пользу, улучшая качество воздуха внутри помещений. Кроме того, некоторые исследования показывают, что печи усовершенствованной конструкции позволяют экономить 50–80% топлива по сравнению с печами традиционных конструкций. Оптимальные конструкции усовершенствованных печей позволят экономить топливо, уменьшить загрязнение воздуха, упростят изготовление, монтаж и эксплуатацию, и будут иметь цену, доступную для сельских пользователей. В дополнение ко всему, такие конструкции позволят повысить безопасность путем уменьшения прямого воздействия факела и тепла; они могут также способствовать увеличению рабочих мест в производстве, продаже и обслуживании усовершенствованных печей.

В конструкциях усовершенствованных печей следует принимать во внимание нужды и заботы потребителей. Например, исследования показывают, что пользователи

усовершенствованных печей озабочены поиском и экономией топлива, загрязняющими выбросами, стоимостью, затратами времени на приготовление пищи, удобством эксплуатации и технического обслуживания, пригодностью существующих кухонной посуды, топлива и кухонной практики, легкостью розжига и регулирования уровня тепловыделения, безопасностью эксплуатации. При проектировании усовершенствованных печей необходимо принимать во внимание социальные, культурные, научные, экономические, эргономические и здравоохранительные вопросы.

3.2. Возможные барьеры и предлагаемые варианты эффективного использования усовершенствованных печей

(Atikullah и Eusuf, 2003)

- Несогласованность между конструкциями печей и типом имеющегося и используемого топлива: конструкция печи должна отвечать конкретным нуждам сообщества. Перед началом реализации какой-либо конкретной конструкции следует предпринять подробную оценку нужд сообщества;
- Отсутствие информированности населения об усовершенствованных печах: для рекламирования и популяризации усовершенствованных печей правительства и общественность должны использовать соответствующие средства (например, средства массовой информации, информационные кампании). Для того чтобы печи использовались должным образом и было устранено возможное использование такого непригодного топлива как бытовые отходы, важно осуществлять программы обучения на уровне сообществ;
- Отсутствие на местах возможностей обслуживать и ремонтировать усовершенствованные печи: Важное значение приобретает осуществление программ, открывающих возможности обслуживать и ремонтировать печи;
- Отсутствие ресурсов для приобретения, эксплуатации и технического обслуживания печей: внимание лиц с ограниченными доходами будет привлечено к усовершенствованным печам только в том случае, если эти лица будут убеждены, что такие печи не лягут на них дополнительным финансовым бременем, а их эксплуатация и обслуживание будут рентабельными;
- Отсутствие понимания влияния на здоровье перечисленных в Приложении С химических веществ и других загрязнителей: в большинстве случаев конечные пользователи этих печей имеют минимальное понимание (или вообще не понимают) влияния на здоровье и окружающую среду химических веществ, перечисленных в Приложении С. Расширение информации об этих проблемах будет способствовать эффективной эксплуатации усовершенствованных печей и поможет избежать такой практики как использование бытовых отходов в качестве топлива. Правительства должны включать в свои программы обучения и информирования данные о влиянии выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С, из таких жилищных устройств сжигания как печи.

Дополнительную информацию об усовершенствованных конструкциях печей и обогревателей можно найти на сайтах PCIA (Партнерство (в борьбе) за чистый воздух помещений) и RWEDP (Региональная программа получения энергии из древесного топлива а Азии).

Ссылки на литературу

Atikullah S.M. and Eusuf M. 2003. “Biomass Crisis and Improved Stoves in Bangladesh.” *Renewable Energy Newsletter* 1:2. Bangladesh Centre for Advanced Studies, Dhaka.

CPSC (Consumer Product Safety Commission). 2004. *What You Should Know about Combustion Appliances and Indoor Air Pollution*. CPSC Document 452. www.cpsc.gov/CPSCPUB/PUBS/452.html.

Karve P. 2000. *International Conference on Biomass-Based Fuels and Cooking Systems (BFCS-2000): A Report*. solstice.crest.org/discussiongroups/resources/stoves/Karve_Conference/BFCSrprt.htm.

Lassen C. et al. 2002. *Inventory of Dioxin and Furan Releases in Poland*. Report by Danish Cooperation for the Environment in Eastern Europe (DANCEE) and Ministry of the Environment Poland.

Lassen C., Hansen E., Jensen A.A., Olendrzyński K., Kołsut W., Żurek J., Kargulewicz I., Dębski B., Skośkiewicz J., Holzer M., Grochowalski A., Brandte E., Poltimae H., Kallaste T. and Kapturauskas J. 2003. "Survey of Dioxin Sources in the Baltic Region." *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10:49–56.

Lavric E.D., Konnov A.A. and De Ruyck J. 2004. "Dioxin Levels in Wood Combustion: A Review." *Biomass and Bioenergy* 26:115–145.

PCIA (Partnership for Clean Indoor Air). www.pciaonline.org/.

RWEDP (Rural Wood Energy Development Programme in Asia). www.rwedp.org/p-stoves.html.

Thanner G. and Moche W. 2001. *Emissions of Dioxins, PCBs and PAHs from Domestic Heating*. Monographs Vol. 153. Federal Environmental Agency, Vienna, Austria.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Other sources

Government of Australia. 2004. *Hot Tips for Cleaner Wood Heating*. Natural Heritage Trust, Australia.

Pfeiffer F., Struschka M., Baumbach G., Hagenmaier H. and Hein K.R.G. 2000. "PCDD/PCDF Emissions from Small Firing Systems in Households." *Chemosphere* 40:225–232

VI.D. Энергетические и промышленные котлы, работающие на ископаемом топливе

Резюме

Энергетические и промышленные котлы представляют собой устройства, предназначенные для сжигания топлива с целью нагрева воды или производства пара для использования его при производстве электрической энергии либо в промышленных технологических процессах. Объемные концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, в выбросах котлов, работающих на ископаемых топливах, обычно очень низкие. Однако суммарные массовые выбросы из котельной отрасли промышленности могут быть значительными из-за масштабов сжигания ископаемого топлива на электростанциях и при производстве тепла и водяного пара (как в тоннах, так и по распространению).

В число мер, которые можно предпринять для уменьшения образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, входят: поддержание в топке котла условий эффективного горения и обеспечение времени, достаточного для завершения полного сгорания топлива; принятие мер по защите топлива от загрязнения ПХБ, ГХБ и хлором, а также по снижению концентраций этих веществ в других компонентах, о которых известно, что они действуют как катализаторы при образовании ПХДД и ПХДФ; использование соответствующих методов газоочистки с целью снижения выбросов, которые могут содержать захваченные газом загрязнители; и использование соответствующих способов удаления, хранения и продолжающейся утилизации собранной золы.

Достижимые эксплуатационные уровни значительно ниже 0,1нг TEQ/нм^3.

1. Сводка устройств и процессов

1.1. Введение в котлы

Котлы – это устройства, предназначенные сжигать топливо с целью нагрева воды или производства водяного пара. Большинство котлов работают на ископаемом топливе и служат источниками для получения электрической энергии, хотя котлы применяют также и для сжигания биомасс и отходов. Генерируемый в котле водяной пар может быть использован для производства электрической энергии либо в промышленных технологических процессах; аналогичным образом горячая вода может быть использована в промышленных процессах либо для отопления жилых зданий и промышленных предприятий. Энергетические и промышленные котлы существенно отличаются друг от друга, причем основные различия лежат в трех принципиально важных областях:

- Габариты котлов;
- Применение водяного пара и горячей воды, производимых котлами;
- Конструкция котлов.

1.1.1. Габариты котлов

Энергетические котлы очень велики по сравнению с современными промышленными котлами (иногда известными под названиями «промышленные-коммерческие-учрежденческие котлы»). Типичный мощный энергетический котел производит порядка

1600т/час пара, тогда как средний промышленный котел выдает около 45 т/час пара, хотя паропроизводительность промышленных котлов находится в диапазоне от 4,5 до 450 т/час (CIBO 2002).

1.1.2. Применение производимого водяного пара

Энергетические котлы предназначены генерировать пар с постоянной нагрузкой, при этом пар поступает на турбогенераторы, производящие электрическую энергию. По причине такого постоянного потребления пара, энергетические котлы работают обычно в непрерывном установившемся режиме, хотя колебания на рынке электроэнергии приводят к тому, что некоторые электростанции работают с переменной нагрузкой, учитывающей колебания суточного спроса на электроэнергию в стране.

В противоположность сказанному, промышленные котлы предназначены для совершенно иных целей и работают в других промышленных установках, причем спрос на их продукцию может варьироваться в зависимости от промышленной деятельности и технологических процессов, происходящих в данный момент времени, а также от потребности процессов в водяном паре. Сравните, например, производство и потребление горячей воды и пара при обработке пищевых продуктов с графиком нагрузки котла, установленного в крупной больнице. Такой сильно колеблющийся спрос на водяной пар означает, что промышленный котел обычно не работает с установившейся максимальной производительностью, хотя конструкция его оптимизирована для конкретной установки и ее эксплуатации. В общем случае промышленные котлы имеют значительно меньшие среднегодовые эксплуатационные нагрузки и коэффициенты использования, чем типичные энергетические котлы.

1.1.3. Конструкция котлов

Энергетические котлы – это обычно крупные агрегаты, сжигающие главным образом пылеугольное топливо, мазут или природный газ и работающие с высокими давлением и температурой. Отдельные типы энергетических котлов имеют обычно относительно похожие конструкцию и способ сжигания топлива. В отличие от них, промышленные котлы отличает широкий диапазон систем сжигания топлива, хотя проектируются они обычно на конкретный вид топлива. Блоки электростанций строятся вокруг котлов и турбин, и их большие габариты позволяют получить значительный масштабный экономический эффект при борьбе с выбросами. С другой стороны, конструкция промышленных котлов может быть ограничена необходимостью обеспечить гибкость в паропроизводительности, а также пространственными ограничениями, налагаемыми на установку. Это может затруднять применение эффективных методов борьбы с выбросами для установок с промышленными котлами.

1.2. Типы котлов

1.2.1. Энергетические котлы

Энергетические котлы обычно определяются конфигурацией их топок, в которых сжигается топливо:

- Топки с тангенциальными горелками: обычно используются для сжигания пылеугольного топлива, но могут быть применены и для сжигания мазута или газа; имеют зону одного факела, в который топливовоздушная смесь поступает из четырех углов топки по касательным к вписанной в топку окружности с центром на оси топки;
- Топки с настенными горелками: несколько горелок, расположенных на одной стене или двух противоположных стенах топки, могут сжигать угольную пыль, мазут или природный газ;
- Топки с циклонными предтопками: обычно работают на дробленном угле, причем топливовоздушная смесь сжигается в горизонтальных цилиндрах;

- Механические слоевые топки: старые установки, сжигающие все виды твердого топлива. Механические топки с забрасывателем подают твердое топливо на колосниковую решетку и удаляют шлак;
- Топки с кипящим слоем: имеют более низкие температуры горения, эффективное сгорание, которому способствует турбулентное перемешивание в зоне горения, подачу дробленного угля с возможностью добавки сорбентов, удаляющих загрязнители и особенно двуокись серы;
- Топки с наддувом и кипящим слоем: аналогичны топкам с кипящим слоем, но работают с давлением выше атмосферного и с более высоким к.п.д.

1.2.2. Промышленные, коммерческие, учрежденческие котлы

Промышленные, коммерческие, учрежденческие котлы определяют обычно по используемым в них способам теплообмена и системам сжигания топлива. Подробное рассмотрение различных типов таких котлов можно найти у Оланда (Oland, 2002). Вкратце, существуют следующие системы теплообмена:

- Водотрубные котлы: заполненные водой теплообменные трубы находятся в прямом контакте с горячими газовыми продуктами горения. Обычно используются в углесжигающих установках, но могут работать почти на любом горючем топливе, включая мазут, газ, биомассу, муниципальные твердые отходы и топливо, получаемое при размоле автомобильных шин;
- Котлы с дымогарными трубами: вода окружает трубы, внутри которых проходят горячие газовые продукты горения. Эта конструкция более обычна для пылеугольного топлива, газа и мазута, но котлы различного типа могут также сжигать биомассу и другие виды топлива. Обычно используются в установках низкого давления;
- Чугунные котлы: литые чугунные секции котла содержат каналы как для воды, так и для газовых продуктов горения. Используются обычно для производства пара низкого давления и горячей воды, работают как правило на мазуте или газе и редко – на угле.

К системам сжигания относятся главным образом следующие:

- Топки: Существует широкий выбор топок различных типов и с различными функциями. Топки с нижней подачей подают как топливо, так и необходимый для горения воздух снизу решетки, сбрасывая шлак сбоку или сзади. Топки с верхней подачей, которые выполняются либо с подачей навалом, либо с более популярным разбрасывателем, подают необходимый для горения воздух снизу решетки, а топливо распределяется поверх решетки. Механические топки с разбрасывателем и неподвижной решеткой широко используются в сахарной промышленности для сжигания жома сахарного тростника;
- Горелки: эта обширная группа устройств управляет подачей топливовоздушных смесей в топку, позволяя регулировать их скорость, степень турбулентности и концентрацию топлива, необходимые как для воспламенения топлива, так и для его горения.

2. Образование ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ при горении

В правильно эксплуатируемой системе горения с целью достижения равномерного и полного сгорания, необходимо для летучих компонентов топлива обеспечивать достаточное время пребывания при высокой температуре, а также достаточные количество кислорода и степень перемешивания. Когда такие условия отсутствуют, в топке могут образоваться или сохраниться в процессе горения и затем выбрасываться в атмосферу потенциально токсичные полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированые

дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ) (Van Remmen 1998; UNEP 2003).

На крупных хорошо регулируемых энергетических установках, работающих на ископаемом топливе, образование ПХДД и ПХДФ (и других стойких органических загрязнителей) невелико, так как эффективность сжигания обычно высока, процесс горения устойчив, а сжигаемые топлива как правило однородны. И все же возможны значительные массовые выбросы, так как выбрасываются огромные объемы уходящих газов хотя и с малыми концентрациями ПХДД и ПХДФ (UNEP 2003). В менее мощных и хуже регулируемых системах существует опасность выброса стойких органических загрязнителей с более высокими концентрациями, хотя и с меньшим массовым выбросом в силу меньшей суммарной производительности таких систем.

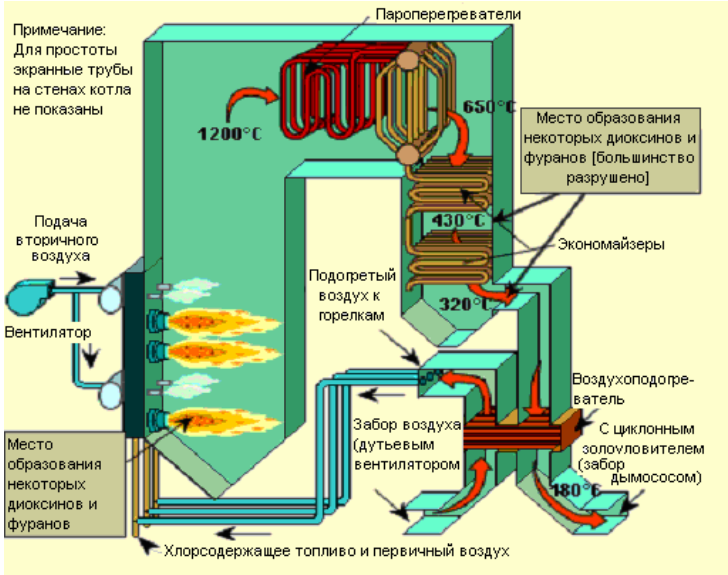
2.1. ПХДД и ПХДФ

2.1.1. Образование ПХДД и ПХДФ

Известно, что сжигание ископаемых топлив в энергетических или промышленных котлах приводит к образованию значительно меньших количеств ПХДД и ПХДФ, чем сжигание топлив, полученных из отходов (Sloss и Smith 1993; Sloss 2001; Dyke 2004). Гриффин выдвинул в 1986 гипотезу, объясняющую образование ПХДД и ПХДФ зависимостью от отношения серы к хлору в исходном топливе (Griffin, 1986). Гипотеза утверждает, что для угля отношение серы к топливу выражается как 5:1, что гораздо больше отношения, найденного для муниципальных твердых отходов. Такое избыточное содержание серы по сравнению с содержанием хлора в ископаемых топливах, например, в угле, сырой нефти и газе, обеспечивает захват молекулярного хлора, тем самым предотвращая образование хлорированных ароматических веществ, которые появляются при сжигании полученных из отходов топлив, у которых хлор преобладает над серой.

ПХДД и ПХДФ образуются по самым разным механизмам. На Рис. 1 схематически показаны возможные места образования ПХДД и ПХДФ в котле. Дополнительные подробности, касающиеся образования ПХДД и ПХДФ, представлены в Разделе III.C, подраздел 1 настоящих руководящих принципов.

Рис. 1. Места возможного образования ПХДД и ПХДФ в котле



Источник: С некоторыми изменениями из работы Ричардса (Richards, 2004).

2.1.2. Механизмы контроля ПХДД и ПХДФ

Условия горения, качество топлива, а также конструкция установки и условия эксплуатации могут оказывать большое влияние на образование ПХДД и ПХДФ. Показано (Williams 1994; Eduljee и Cains 1996), что условия горения можно улучшить и уменьшить выбросы ПХДД. Лемьё (Lemieux , 1998) обобщает работу, выполненную в Американском агентстве по охране окружающей среды и показывающую в порядке уменьшения важности параметры, которые можно регулировать для снижения выбросов ПХДД и ПХДФ:

Качество горения, о котором можно судить по:

- Окиси углерода (CO), сумме углеводородов, образованию сажи;
- Захвату и выгоранию твердых частиц;

Температурное регулирование загрязнителей воздуха;

Параметры топлива и отходов;

- Сера;
- Металлы;
- Хлор.

Требуемых параметров можно достичь с помощью следующих условий (Lemieux, 1998):

- Равномерное распределение высокой температуры горения;
- Хорошее перемешивание с достаточным количеством воздуха;
- Сведение к минимуму количества захваченных газами невыгоревших твердых частиц ;
- Равномерная скорость подачи топлива;
- Активный мониторинг и борьба с CO и суммарными углеводородами.

Наконец, выявлен ряд эксплуатационных параметров устройств, используемых для улавливания загрязнителей воздуха, которые приводят к снижению выбросов ПХДД/ПХДФ. К таким параметрам относятся:

- Низкая температура на входе в устройство для улавливания твердых частиц;
- Уменьшение до минимума времени пребывания газа и твердых частиц в температурном диапазоне 200°– 400° C.

Как уже упоминалось, присутствие серы также тормозит образование ПХДД, о чем свидетельствуют более низкие обычно выбросы из углесжигающих энергетических установок и результаты, полученные при совместном сжигании высокосернистых углей и полученного из отходов топлива (Tsai с сотр., 2002). Поэтому может оказаться выгодным поддерживать в топливе высокое содержание серы и низкое содержание хлора (Luthe, Karidio и Uloth 1997), хотя следует понимать, что использование высокосернистых топлив может привести к другому комплексу связанных с загрязнением воздуха проблем.

2.2. ПХБ и ГХБ

Выбросы ПХБ могут появиться при использовании утилизированной нефти и других полученных из отходов топлив. Сжигание угля – третий из крупнейших глобальных источников выбросов ПХБ (Bailey, 2001). Дополнительные подробности об образовании этих загрязнителей приводятся в Разделе III.C (i) настоящих руководящих принципов. Для борьбы с выбросами ПХБ и ПХБ могут быть использованы методы, аналогичные таковым для сведения к минимуму выбросов ПХДД и ПХДФ.

3. Влияние вида топлива на образование выбросов

Ископаемые топлива – уголь, мазут и газ – используются для производства пара в котлах по отдельности или совместно с калорийными топливами, получаемыми в других технологических процессах. Вид используемого топлива зависит от наличия топлива и экономических показателей технологического процесса.

3.1. Легкое дистиллятное топливо и природный газ

Легкое дистиллятное топливо и природный газ всегда сжигают в специально спроектированных горелках. Обычно считается маловероятным, что они порождают большие количества ПХДД и ПХДФ, так как являются очень калорийными, чисто сгорающими топливами, оставляющими мало золы. Возросшее потребление газа для целей получения электроэнергии (вместо нефти и угля) приведет к уменьшению выбросов ПХДД и ПХДФ в энергетической отрасли промышленности (UNECE 1998).

3.2. Мазут

Мазут (тяжелое высоковязкое топливо) используют как для получения пара, так и с целью производства электрической энергии. Обычно его сжигают в специально сконструированных горелках, установленных на стенах котельной топки. Мазут, который не содержит загрязнителей, дает обычно низкие уровни органических выбросов.

3.3. Уголь

Эффективное сжигание угля в больших энергетических установках приводит к очень низким уровням выбросов (Rentz, Gütling и Karl, 2002). Использование угля в менее эффективных отраслях промышленности может стать источником значительных местных выбросов (Sloss, 2001). Европейская экономическая комиссия ООН рекомендует (UNECE 1998) повышать энергетический к.п.д. и энергосбережение для энергетических и промышленных котлов мощностью более 50 МВт как метод уменьшения выбросов, обусловленного уменьшением расхода топлива. Однако признается, что хотя методы улавливания твердых частиц, окислов серы (SO_x) и окислов азота (NO_x) позволяют уменьшать количество или совсем удалить ПХДД и ПХДФ (и предположительно ПХБ и ГХБ), к.п.д. улавливания различен. Удаление хлора из подаваемых в топки ископаемых топлив не представляется рентабельным средством уменьшения выбросов ПХДД и ПХДФ (UNECE 1998).

3.4. Лигнит

Энергетические установки с сжиганием лигнита обычно работают вблизи мест его добычи. Поскольку лигнит имеет значительно более низкую по сравнению с углем теплотворную способность, его обычно транспортируют от шахтных мест хранения к электростанции с помощью ленточного транспортера. Сжигание лигнита в пылевидном состоянии и в кипящем слое вполне пригодно для электростанций. Вследствие более низких температур горения лигнита в топке, на котлах, работающих на лигнитоугольном топливе, можно добиться выполнения современных нормативов по выбросу NO_x с помощью основных мер. Поэтому на таких котлах обычно не используют избирательное каталитическое уменьшение концентрации компонентов.

По отчетам (Detzel с сотр., 1998)[8] выбросы ПХДД и ПХДФ из работающих на лигните энергетических установок находятся в диапазоне 0,0002 - 0.04 нг TEQ/нм^3

3.5. Совместное сжигание с другими видами топлив

Большинство энергетических установок работают на каком-либо одном виде топлива, но можно реконструировать котел и систему топливоподготовки для получения смеси других,

[8] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа измеренный при 0 °C и 101,3 кПа. Информация об измерениях токсичности приведена в Разд. I.C, параграф 3 настоящих руководящих принципов.

например альтернативных, топлив. Такой процесс совместного сжигания означает возможность одновременного использования более чем одного вида топлива.

Однако нередко котлы не могут использовать альтернативные виды топлива или топлива, полученные из отходов, из-за отсутствия на них устройств борьбы с хлористым водородом, а иногда из-за ограниченных возможностей по сжиганию или из-за опасности коррозионных повреждений на котле. Опасность выброса стойких органических загрязнителей при совместном сжигании топлив может повыситься, если не сохранить к.п.д. котла с помощью соответствующей реконструкции или введения устройств для борьбы с выбросами.

Альтернативные топлива (известные также как топлива, полученные из отходов) представляют собой материалы с высокой калорийностью, например отработавшие нефтяные отходы, автомобильные шины, древесные отходы и отработавшие растворители, которыми можно заменить ископаемые топлива в качестве источника тепловой энергии. Вопрос использования альтернативных топлив тесно связан с вопросом возможного их загрязнения нежелательными материалами или веществами, находящимися в отходах. В частности, присутствующие в альтернативном топливе ПХБ, ГХБ и хлор либо должны быть специально удалены, либо их количество должно быть ограничено. Дополнительную информацию по вопросам и последствиям использования различных альтернативных топлив можно найти в разделах, посвященных мусоросжиганию, биомассе и нефтяным отходам (разделы V.A, VI.E и VI.M настоящих руководящих принципов).

Регулирование качества топлива и хорошие условия сжигания в сочетании с эффективным золоулавливающим устройством обеспечивают, по-видимому, наиболее успешную стратегию уменьшения до минимума количества стойких органических загрязнителей, когда к топливу подмешивают материалы из отходов. В целях наиболее эффективной эксплуатации, материалы из отходов не следует использовать при пусках и остановах котла, т.е. когда условия горения менее поддаются регулированию и менее устойчивы.

4. Оценка выбросов стойких органических загрязнителей из котлов

Измерение низких уровней ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ГХБ, выбрасываемых из котлов при сжигании ископаемых топлив, представляет собой технически сложную и дорогостоящую задачу по сравнению с измерением таких служащих критериями загрязнителями, как двуокись серы, окислы азота и твердые частицы. Несмотря на то, что прямые измерения стойких органических загрязнений всячески поощряются с целью расширения нашей базы знаний в области выбросов этих токсичных компонентов, понятно конечно, что в некоторых обстоятельствах такие измерения просто невозможны, за исключением случаев эксплуатации мощных и технически совершенных установок.

При эффективном процессе сжигания уровни загрязнителей могут быть на несколько порядков величины ниже принятых нормативов (Brain et al., ссылка у Sloss, 2001). Следовательно, хотя ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ГХБ может быть и присутствуют в выбросах, их концентрации могут быть ниже пределов чувствительности имеющихся в настоящее время аналитических методов.

Альтернативой прямым измерениям служит вычисление условного выхода выбросов по известным виду топлива, производительности котла и условиям процесса горения. Коэффициенты выбросов ПХДД и ПХДФ (I-TEQ) для ряда котельных процессов даны в Таблице 1, при этом дополнительная информация о выбросах конкретных конгенеров приводится в Приложении I. В Программе ООН по охране окружающей среды разработан обширный комплекс рекомендаций по выбросам ПХДД и ПХДФ во всех отраслях промышленности, включая котельные установки, работающие на ископаемых топливах (UNEP, 2003).

Таблица 1. Коэффициенты выбросов[a] ПХДД и ПХДФ при сжигании различных топлив[b]

Котел	Топливо	Выбросы в воздух	Выбросы в воду	Твердые остатки
Энергетический	Легкое дистиллятное топливо и природный газ	0.5	n.d.	n.d.
Энергетический	Мазут	2.5	n.d.	n.d.
Энергетический	Уголь	10	n.d.	14 (летучая зола)
Энергетический	Совместное сжигание ископаемого топлива и отходов	35	n.d.	n.d.

n.d. Не определено.
a. Эти принимаемые по умолчанию коэффициенты выбросов основаны на допущении, что сожженные топлива ведут к выбросам ПХДД и ПХДФ, связанным с удалением летучей золы. Выбросы со шлаком ничтожно малы. К.п.д. улавливания твердых частиц возрастает также с улучшением качества систем борьбы с загрязнением воздуха, используемых на установке (UNEP 2003).
b. Основа энергетической производительности: мкг TEQ/ТДж потребленного топлива.

Информация по выбросам ПХДД и ПХДФ более обширна, чем по выбросам ПХБ и ГХБ. В случаях, когда топлива, полученные из отходов, составляют существенную долю подаваемого в топку топлива, может оказаться полезным воспользоваться коэффициентами выбросов для отрасли сжигания отходов (UNEP 2003). В отрасли, относящейся к сжиганию топлив в котлах, надежные данные по выбросам ПХБ и ГХБ малочисленны либо вообще отсутствуют.

5. Наилучшие виды природоохранной деятельности

Наилучшие виды природоохранной деятельности, описанные в этом разделе, представляют собой общие указания, применимые для котлов любого рода, не зависимо от их размеров или типа:

- Определить ключевые параметры процесса либо путем исследования на месте эксплуатации, либо по результатам исследования, проведенного на аналогичных установках в другом месте;
- Внедрить меры, обеспечивающие регулирование ключевых параметров процесса;
- Внедрить мониторинг ключевых параметров процесса и протоколы отчетности по ним;
- Внедрить графики планирования и следовать им, выполнять соответствующие графики проведения инспекций и технического обслуживания;
- Внедрить систему управления окружающей средой, четко определяющую ответственность на всех уровнях;
- Обеспечить наличие достаточных ресурсов для реализации и продолжения использования наилучших видов природоохранной деятельности;
- Усовершенствовать технологический процесс с целью устранения узких мест и задержек технического характера;

- Добиться, чтобы весь персонал был должным образом обучен в отношении применения наилучших видов природоохранной деятельности, связанных с его должностными обязанностями;
- Определить технические условия для ключевых параметров топлива и внедрить их мониторинг и протокол отчетности по ним;
- В случае совместного сжигания биомассы или отходов эти альтернативные топлива добавлять только после того, как условия горения в котельной топке установились и температура горения достигла рабочего значения;
- Хотя использование топлив, содержащих в качестве компонентов стойкие органические загрязнители или хлор, вполне возможно, их доля при совместном сжигании с основным топливом должна быть ограничена, чтобы обеспечить должное разрушение загрязнителей.

6. Наилучшие имеющиеся методы

Для того чтобы уменьшить выброс стойких органических загрязнителей из работающих на ископаемом топливе энергетических и промышленных котлов, необходимо в конструкции и эксплуатации максимально перекрыть пути образования и выброса таких загрязнителей. Этого можно достичь, если обратить серьезное внимание на:

- Качество топлива;
- Условия горения в топке;
- Установку наиболее подходящих устройств для борьбы с загрязнением воздуха.

6.1. Основные меры

6.1.1. Технические условия на топливо и контроль за их исполнением

Хотя у большинства топлив наблюдаются низкие уровни исходных веществ, способствующих образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции, посредством образования газа при температурах выше 500º С, необходимо, насколько это возможно, избегать непреднамеренного использования загрязненных топлив, которые могут способствовать образованию стойких органических загрязнителей. Сказанное особенно справедливо в случае совместного сжигания ископаемых топлив с топливами других видов. Должен быть внедрен должный контроль за тем, чтобы топлива удовлетворяли требованиям соответствующих технических условий.

6.1.2. Условия горения в топке

Для того чтобы достичь полного сгорания содержащихся в топливе стойких органических загрязнителей, необходимо обращать особое внимание на четыре краеугольных камня высоко эффективного разрушения: температуру, время пребывания, степень турбулентности и избыточный кислород (McKay, 2002). Соблюдение этого условия обеспечит также разрушение исходных для загрязнителей материалов и позволит уменьшить образование сажи, и тем самым создать меньше участков возможного твердого катализа в потоке уходящего охлаждающего газа. В Таблице 2 показано влияние условий горения на выброс загрязнителей при сжигании топлива, полученного из отходов. Хотя значения в Таблице 2 и выше, чем можно было бы ожидать от сжигания ископаемых топлив, они иллюстрируют большое влияние условий горения в топке (Environment Canada, ссылка у Dyke 2004).

Таблица 2. Следовые концентрации органических веществ (нг/Нм^3 при 12% CO_2) при сжигании топлив, полученных из отходов

Вещества	Хорошее горение	Плохое горение
ПХДД (сумма)	70–230	200–600

Вещества	Хорошее горение	Плохое горение
ПХДФ (сумма)	220–600	700–1300
Cl_{3-6} бензолы[a]	4000–6000	7000–16000

a. Включают в себя все три-, тетра-, пента- а также полностью замещенные гекса-конгенеры.

Общепринято, что температура, превышающая 900º С (McKay, 2002) и время пребывания газа, равное 2 сек, достаточны для достижения полного окисления ПХДД, если только поток газа достаточно турбулентный и имеется избыток O_2 . МакКей (McKay, 2002) считает, что для окисления всех стойких органических загрязнителей следует поддерживать температуру в топке выше 1000º С.

К другим важным факторам относятся избыток воздуха и турбулентный режим в топке. Высокая степень турбулентности позволяет избежать существования холодных карманов, в которых температуры окисления не достигаются. Кроме того, высокая степень турбулентности обеспечивает равномерное распределение кислорода, необходимое для полного сгорания топлива, и позволяет избежать зон с субстехиометрическими условиями (при условии наличия избыточного воздуха). Для оценки эффективности горения может оказаться полезным мониторинг СО в реальном масштабе времени. Высокие уровни содержания СО свидетельствуют о неполном сгорании и об условиях, в которых могут сохраниться или образоваться стойкие органические загрязнители.

Для того чтобы максимально увеличить степень перемешивания и улучшить условия горения при использовании угольного топлива, это топливо предпочтительнее сжигать в виде угольной пыли низкой влажности, а не в виде дробленного или кускового угля. Испарение – эндотермическая реакция, и когда влага попадает в топку, температура горения падает. Подача в топку пылевидного топлива обеспечивает, при условии хорошей турбулентности, изотермическое горение по всей топке и оптимальное перемешивание с кислородом.

6.2. Дополнительные меры: устройства для борьбы с загрязнением воздуха

Для дополнительного контроля и ограничения выбросов могут быть установлены устройства для борьбы с загрязнением воздуха, хотя в случае энергетических и промышленных котлов, работающих на органических топливах, эти устройства относят к дополнительным мерам. Более подробно об устройствах для борьбы с загрязнением воздуха говорится в Разделе III.C (iii) настоящих руководящих принципов.

6.3. Другие вопросы

Следует отметить, что образование ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ГХБ имеет сложный характер, и улавливание твердых частиц в уходящих газах котла еще не означает, что не будет выброса стойких органических загрязнителей. Методы очистки уходящих газов, хотя они и имеют большое значение для охраны окружающей среды, не следует считать единственным решением. Как упоминалось ранее, наиболее важными шагами в направлении минимизации выбросов стойких органических загрязнителей являются качество топлива и регулирование процесса горения.

Улавливание твердых частиц в уходящих газах может приводить к накоплению некоторого количества загрязненных пылевидных отходов, обращаться с которыми следует осторожно как с продуктом, который возможно содержит стойкие органические загрязнители (UNECE 1998). В общем случае, такие продукты горения как летучая зола и топочный шлак, образующиеся при сжигании пылеугольного топлива, содержат очень низкие остаточные уровни стойких органических загрязнителей - концентрация ПХДД менее 1 пг I-TEQ/г (Meij и Winkel, 2001). Поэтому вполне вероятно, что методы удаления диктуются желанием предотвратить выброс других возможных загрязнителей, находящихся в уловленном

материале, а не присутствующими в нем какими-либо стойкими органическими загрязнителями. Для остаточных материалов, содержащих более высокие уровни загрязнителей, рекомендуется несколько методов уменьшения количества стойких органических загрязнителей перед удалением остаточных материалов. В число этих методов входят каталитическая обработка при низких температурах и пониженных концентрациях кислорода, экстрагирование тяжелых металлов и сжигание с целью разрушения органического вещества, а также стеклование и плазменная обработка (UNECE 1998).

Сводка мер, охватывающих наилучшие виды природоохранной деятельности и наилучшие имеющиеся методы, дана в Таблице 3.

Таблица 3. Сводка рекомендуемых мер для работающих на ископаемых топливах энергетических и промышленных котлов

Область применения	**Наилучшие виды природоохранной деятельности**	**Наилучшие имеющиеся методы**	**Экологическая польза**
Топливо	Выбор топлива Мониторинг топлива Технические условия на топливо	Регулирование поступающего в топку топлива в соответствии с ТУ путем отбраковки, замены, очистки или смешения	Сведение к минимуму стойких органических загрязнителей, попадающих в систему горения
Условия горения	Правильное проектирование топки для заданного топлива Контроль условий горения, в частности: • Температуры • (> 900º C) • Времени (> 1 сек) • Турбулентности (высокая) • Кислорода (избыток) Эксплуатация и обслуживание с целью достижения расчетных условий Разработка специальных условий и инструкций по эксплуатации для совместного сжигания, особенно при пуске и останове котла	Автоматизированная или компьютеризованная система регулирования горения с целью поддержания идеальных условий горения Максимальное окисление путем поддержания в топке идеального отношения топливо/кислород	Разрушение веществ, содержащих стойкие органические загрязнители и присутствующих в топливе Сведение к минимуму образования стойких органических загрязнителей в процессе горения
Улавливание частиц	Эксплуатация и обслуживание существующих устройств по борьбе с загрязнением воздуха	Оценка возможности улучшения окружающей среды с помощью устройств для борьбы с загрязнением воздуха Установить устройство для борьбы с загрязнением воздуха, если может быть доказана экологическая польза такого устройства	Сведение к минимуму содержания стойких органических загрязнителей в газах

Область применения	Наилучшие виды природоохранной деятельности	Наилучшие имеющиеся методы	Экологическая польза
Удаление отходов	Сбор твердых и жидких отходов в процессе горения и устройство борьбы с загрязнением воздуха Должное обращение с отходами и их хранение, сводящие к минимуму выбросы в окружающую среду	Оценка возможности уменьшения и рециркуляции объема отходов Безопасное удаление	Сведение к минимуму и регулирование выброса в окружающую среду

7. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов

Имеющиеся данные позволяют предположить, что для эффективно работающей котельной системы, сжигающей только ископаемое топливо, например, уголь, мазут или газ, достижимый в эксплуатации уровень объемных выбросов ПХДД и ПХДФ из энергетических и промышленных котлов составляет менее 0,1 нг I-TEQ/нм^3. Фактические выбросы, по-видимому, гораздо ниже этой величины.

Приложение I. Коэффициенты выбросов [a] ПХДД и ПХДФ в регулируемом процессе сжигания каменных и полукаменных углей (нг/кг[b])

Конгенер	Распылительный сушильный абсорбер для десульфуризации уходящих газов и тканевый фильтр[c]	Электрофильтр или тканевый фильтр[d]
2,3,7,8-ТХДД	n.d.	0,0072
Сумма ТХДД	0,197	0,046
Сумма пента-ХДД	0,353	0,022
Сумма гекса-ХДД	1,50	0,014
Сумма гепта-ХДД	5,00	0,042
Сумма окта-ХДД	14,4	0,208
Сумма ПХДД[e]	**21,4**	**0,333**
2,3,7,8-ТХДФ	n.d.	0,026
Сумма ТХДФ	1,25	0.202
Сумма пента-ХДФ	2,42	0,177
Сумма гекса-ХДФ	6,35	0,096
Сумма гепта-ХДФ	22,0	0,038
Сумма окта-ХДФ	68,5	0,033
Сумма ПХДФ[e]	**101**	**0,545**
Сумма ПХДД и ПХДФ	**122**	**0,880**

n.d. Не определено.
a. Данные EPA (1998) , преобразованные из фунт/(т сожженного угля) в нг/кг
b. Коэффициенты выбросов следует применять для подаваемого в топку угля в расчете на рабочую массу. Выбросы рассчитывают в нг загрязнителя на кг сожженного угля.
c. Коэффициенты применимы для котлов, оборудованных как распылительным сушильным абсорбером для десульфуризации уходящих газов, так и тканевым фильтром.. SCCs = котлы с пылеугольным сжиганием и холодной воронкой 1-01-002-02/22, 1-02-002-02/22 и 1-03-002-06/22.
d. Коэффициенты применимы для котлов, оборудованных электрофильтрами или тканевыми фильтрами. SCCs = котлы с пылеугольным сжиганием и холодной воронкой 1-01-002-02/22, 1-02-002-02/22 и 1-03-002-06/22; а также котлы с циклонными предтопками 1-01-002-03/23, 1-02-002-03/23 и 1-03-002-03/23.
e. Суммарные ПХДД – это сумма суммарных ТХДД и суммарных ОХДД. Суммарные ПХДФ – это сумма суммарных ТХДФ и суммарных ОХДФ.

Ссылки на литературу

Bailey R.E. 2001. “Global Hexachlorobenzene Emissions.” *Chemosphere* 43:2.

CIBO (Council of Industrial Boiler Owners). 2002. *Submission to USEPA by Council of Industrial Boiler Owners*. www.epa.gov/airmarkets/fednox/mar99/bessette.pdf.

Detzel A., Patyk A., Fehrenbach H., Franke B., Gingrich J., Lell M. and Vogt R. 1998. *Investigation of Emissions and Abatement Measures for Persistent Organic Pollutants in the Federal Republic of Germany*. UBA-Texte 75/98. IFEU, Heidelberg.

Dyke P. 2004. *PCB and PAH Releases from Incineration and Power Generation Processes*. R&D Technical Report P4-052. Environment Agency, Bristol, UK. www.pops.int/documents/implementation/nips/guidance/en/techrep.pdf.

Eduljee G.H. and Cains P. 1996. "Control of PCDD and PCDF Emissions from Waste Combustors." In: *Chlorinated Organic Micropollutants* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Environment Canada. 2004. *Controlling PCBs: The Options Available*. Canadian Council of Resource and Environment Ministers. www.ec.gc.ca/pcb/ccme_fs4/eng/pcb33_e.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *External Combustion Sources: Bituminous and Subbituminous Coal Combustion*. Background Report AP-42, 5th Edition, Vol. I.

Griffin R.D. 1986. "A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion." *Chemosphere* 15:1987–1990.

Lemieux P.M. 1998. *Polychlorinated Dioxins and Furans: Sources, Emissions, Formation and Control*. Presented at UNEP Regional Awareness Raising Workshop on POPs, Puerto Iguazu, Argentina, 1–3 April 1998.

Luthe C., Karidio I. and Uloth V. 1997. "Towards Controlling Dioxins Emissions from Power Boilers Fuelled with Salt-Laden Wood Waste." *Chemosphere* 35:3.

McKay G. 2002. "Dioxin Characterization, Formation and Minimization during Municipal Solid Waste (MSW) Incineration: Review." *Chemical Engineering Journal* 86:343–368.

Meij R. and te Winkel H. 2001. *Health Aspects of Coal Fly Ash*. Paper No. 21, 2001 International Ash Utilization Symposium, Kentucky, USA.

Oland C.B. 2002. *Guide to Low-Emission Boiler and Combustion Equipment Selection*. Report No. ORNL/TM-2002/19. United States Department of Energy, Office of Industrial Technologies. www.oit.doe.gov/cfm/fullarticle.cfm/id=653.

Rentz O., Gütling K. and Karl U. 2002. *Exemplary Investigation into the State of Practical Realization of Integrated Environmental Protection with Regard to Large Combustion Plants in Germany*. Project 200 46 317. German Federal Environment Agency. www.umweltdaten.de/nfp-bat-e/feuerungsanlagen-e.pdf.

Richards J. 2004. *Basic Concepts in Environmental Sciences*. www.epin.ncsu.edu/apti/ol_2000/module6/dioxins/control/contfram1.htm.

Sloss L.L. and Smith I.M. 1993. *Organic Compounds from Coal Utilization*. International Energy Agency Coal Resources Report IEACR/63. London.

Sloss L.L. 2001. *Organic Compounds from Coal Utilisation*. International Energy Agency Coal Research, London. www.enel.it/ambiente/directory/iea_VOC_pf01-08.pdf.

Tsai M.-Y., Wu K.-T., Huang C.-C. and Lee H.-T. 2002. "Co-firing of Paper Mill Sludge and Coal in an Industrial Circulating Fluidized Bed Boiler." *Waste Management* 22:4.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 1998. *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. New York and Geneva. www.unece.org/env/lrtap/full%20text/1998.POPs.e.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Van Remmen T. 1998. "Evaluation of the Available Air Pollution Control Technologies for the Achievement of the MACT Requirements in the Newly Implemented New Source Performance Standards (NSPS) and Emission Guidelines (EG) for Hospital and Medical/Infectious Waste Incinerators." *Waste Management* 18:393–402.

Williams P.T. 1994. "Pollutants from Incineration: An Overview." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Другие источники

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2004. www.atsdr.cdc.gov/.

BREDL (Blue Ridge Environmental Defence League). 2000. *Clean Air Campaign*. www.bredl.org/air/riverbend-danriver.htm.

Buekens A. and Huang H. 1998. "Comparative Evaluation of Techniques for Controlling the Formation and Emission of Chlorinated Dioxins/Furans in Municipal Waste Incineration." *Journal of Hazardous Materials* 62:1–33.

Eduljee G.H. 1994. "Organic Micropollutant Emissions from Waste." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Egyptian Environmental Affairs Agency. 2004. *National Implementation Plan Project of POPs Convention*. www.eeaa.gov.eg/English/NIPP/NIPP_conv.asp.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene/benz_c1.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *The Inventory of Sources of Dioxin in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ttnchie1/le/dioxin.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. *Exposure and Health Assessment for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds*. Draft. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part2/fm-chap9.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2003. *PCDD and PCDF: Sources and Regulations Addendum.* EPA, Washington, D.C. epa.gov/bns/dioxin/PCDD_DF_regs.PDF.

EPRI (Electric Power Research Institute). 1994. *Electric Utility Trace Substances Synthesis Report*. TR-104614. EPRI, Palo Alto, California.

Hagenmaier H., Kraft M., Haag R. and Brunner H. 1988. In: *Energy Recovery through Waste Combustion* (eds. Brown A., Evemy P. and Ferrero G.L.) Elsevier Applied Science.

Harrad S. 1996. "Sources and Fates of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls: The Budget and Source Inventory Approach." In: *Chlorinated Organic Micropollutants* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

IPEN (International POPs Elimination Network). 2003. *Information Relevant to the Basel Convention's Hazardous Characteristic H11*. www.ciel.org/Publications/POPs_Basel_Sep03.pdf.

Kreisz S., Hunsinger H. and Seifert H. 2000. "Polypropylene as Regenerable Absorber for PCDD/F Emission Control." *Chemosphere* 40:1029–1031.

Lohmann R. and Jones K.C. 1998. "Dioxins and Furans in Air and Deposition: A Review of Levels, Behaviour and Processes." *The Science of the Total Environment* 219:53–81.

Magasiner N. 1996. "Bagasse-Fired Boiler Design with Reference to Co-generation." *International Sugar Journal* 98:100.

Magasiner N., van Alphen C., Inkson M.B. et al. 2002. “Characterising Fuels for Biomass: Coal-Fired Cogeneration.” *International Sugar Journal* 104:251.

Manno J., Riedel D. and Trembley N. 1995. *Effects of Great Lakes Basin Environmental Contaminants on Human Health*. SOLEC Working Paper presented at State of the Great Lakes Ecosystem Conference. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/grtlakes/solec/94/health.

New Zealand Ministry for the Environment. 2000. *New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources*. www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-emissions-inventory-mar00.pdf.

Oberg T. and Bergstrom J. 1985. “Hexachlorobenzene as an Indicator of Dioxin Production from Combustion.” *Chemosphere* 14:1081–1086.

Olsen A. 2001. *Co-burning Biomass Opportunities in Wisconsin: A Strategic Assessment*. Final Report. Contract No. 80081, Division of Energy. www.doa.state.wi.us/docs_view2.asp?docid=56.

Rigo H.G., Chandler A.J. and Lanier W.S. 1995. *The Relationship between Chlorine in Waste Streams and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks*. American Society of Mechanical Engineers. www.heartland.org/pdf/23143b.pdf.

Ruuskanen J., Vartiainen T. et al. 1994. “Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Co-combustion of Mixed Plastics with Coal: Exploratory Principal Component Analysis.” *Chemosphere* 28:11.

Tillman D.A. 2000. “Biomass Co-firing: The Technology, the Experience, the Combustion Consequences.” *Biomass and Bioenergy* 19:6.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Guidelines on BAT and BEP for Municipal Waste Incineration*. Draft. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/inf10/EGB2_INF10_munwaste_incineration.pdf.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld B.T.C., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X.R., Liem A.K.D., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F. and Zacharewski T. 1998. “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife.” *Environmental Health Perspectives* 106:775–792.

WHO (World Health Organization). 1998. *Assessment of the Health Risks of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI).* Executive Summary of the WHO Consultation, 25–29 May 1998. WHO, Geneva.

Yan J.Y., Alvfors P., Eidensten L. and Svedberg G. 1997. “A Future for Biomass.” *Mechanical Engineering* 119:10.

Zevenhoven R. and Kilpinen P. 2001. *Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases*. www.hut.fi/~rzevenho/gasbook

VI.E. Установки для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс

Резюме

Главная цель установок для сжигания древесного топлива и других топливных биомасс – преобразование энергии. **В к**рупных установках сжигания древесного топлива и других топливных биомасс в основном используются топки с кипящим слоем и слоевые топки. В установках небольших размеров применяются слоевые топки с нижней подачей топлива и циклонные топки с горением топлива во взвешенном состоянии. В котлах-утилизаторах, используемых в целлюлозной и бумажной промышленности, применяют специальные условия горения. Выбор технологического процесса сжигания связан со свойствами топлива и требуемой тепловой мощностью.

При сжигании древесного топлива и других топливных биомасс, особенно загрязненных топлив, могут образовываться химические вещества, перечисленные в Приложении C. В наилучших имеющихся методах и наилучших видах природоохранной деятельности с целью достижения эксплуатационного уровня выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении C, ниже 0,1 нг TEQ/нм^3 , используют сочетание основных и дополнительных мер. Среди основных мер ключевой является регулирование качества топлива (в частности исключение химически обработанного дерева из разрешенных топлив). Меры по регулированию процесса сжигания незагрязненных биомасс включают в себя методы оптимизации горения и улавливание мелких твердых частиц. Сжигание загрязненной биомассы (например, древесных отходов) требует дополнительных мер, например вдувания сорбентов.

К другим экологическим выгодам, которые приносит применение наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, относятся сохранение ресурсов и отсутствие выбросов двуокиси углерода, появляющейся при сжигании ископаемых топлив (в случае замены топлив).

1. Введение

В настоящее время около 12% мировой потребности в энергии обеспечивается сжиганием топливной биомассы, начиная с дерева и древесных отходов (получаемых при строительстве или сносе деревянных сооружений) и кончая зерновыми культурами и черным щелоком. Для преобразования такой биомассы в полезную энергию применяются самые разные установки. В развивающихся странах около 35% используемой энергии получается в результате сжигания биомассы, но большая ее часть используется не для промышленных целей, а в традиционных устройствах вроде кухонных печей (см. Раздел VI.C настоящих руководящих принципов). В такой стране как Непал свыше 90% первичной энергии производится путем сжигания традиционных топливных биомасс.

В промышленных странах суммарный вклад биомасс в вырабатываемую первичную энергию составляет всего 3%. При этом главным образом происходит сжигание промышленных топливных биомасс в современных устройствах (например, древесную щепу сжигают на электростанциях для совместной выработки тепловой и электрической энергии). К другим применениям относятся бытовые установки для отопления и приготовления пищи, снабжение теплом промышленных предприятий и мощные энергетические установки с углесжигающими котлами (IEA Bioenergy 2004).

В этом разделе рассматриваются только мощные установки, применяемые в промышленности, на электростанциях и в системах районного отопления (включая установки для сжигания торфа).

2. Технологические процессы сжигания биомассы

2.1. Выбор технологии и типа топки

При выборе технологии важное значение имеют суммарное тепловыделение и количество древесного топлива. В случае крупномасштабных установок наиболее пригодны сжигание в кипящем слое и топки со слоевым сжиганием. В установках небольших размеров применяются слоевые топки с нижней подачей топлива и циклонные топки с горением топлива во взвешенном состоянии. В Таблице 1 приведены типичные тепловые мощности и требуемые свойства топлива для различных типов устройств, работающих на древесном топливе.

Таблица 1. Типы работающих на биомассе топок с типичными особенностями и топливами

Особенности установки	Тип	Типичный диапазон мощности[a]	Топливо	Зола	Влажность
Ручное управление	Древесные печи	2–10 кВт	Сухие поленья	< 2%	5–20%
	Котлы, работающие на поленьях	5–50 кВт	Поленья, липкие древесные остатки	< 2%	5–30%
Гранулы	Печи и котлы, работающие на гранулах	2 кВт–25 МВт	Древесные гранулы	< 2%	8–10%
Автомати-ческое управление	Топки с нижней подачей топлива	20 кВт–2,5 МВт	Древесная щепа, древесные остатки	< 2%	5–50%
	Топка с движущейся решеткой	150 кВт–15 МВт	Все древесные топлива и большинство биомасс	< 50%	5–60%
	Предварительная сушилка с решеткой	20 кВт–1,5 МВт	Сухая древесина (остатки)	< 5%	5–35%
	Топка с нижней подачей топлива и вращающейся решеткой	2–5 МВт	Древесная щепа с высокой влажностью	< 50%	40–65%
	Поджиговая горелка	3–5 МВт	Соломенные кипы	< 5%	20%
	Топки, работающие на целых кипах	3–5 МВт	Целые кипы	< 5%	20%

Особенности установки	Тип	Типичный диапазон мощности[a]	Топливо	Зола	Влажность
	Топки, работающие на соломе	100 кВт–5 МВт	Соломенные кипы с резаками	< 5%	20%
	Неподвижный кипящий слой	5–15 МВт	Различная биомасса d < 10 мм	< 50%	5–60%
	Циркулирующий кипящий слой	15–100 МВт	Различная биомасса d < 10 мм	< 50%	5–60%
	Камера сгорания на пылевидном топливе, несущий поток	5–10 МВт	Различная биомасса d < 5 мм	< 5%	< 20%
Совместное сжигание[b]	Неподвижный кипящий слой	Суммарно 50–150 МВт	Различная биомасса d < 10 мм	< 50%	5–60%
	Циркулирующий кипящий слой	Суммарно 100–300 МВт	Различная биомасса d < 10 мм	< 50%	5–60%
	Поджиговая горелка	Солома 5 –20 МВт	Соломенные кипы	< 5%	20%
	Пылеугольные котельные топки	Суммарно 100 МВт – 1 ГВт	Различная биомасса d < 2–5 мм	< 5%	< 20%

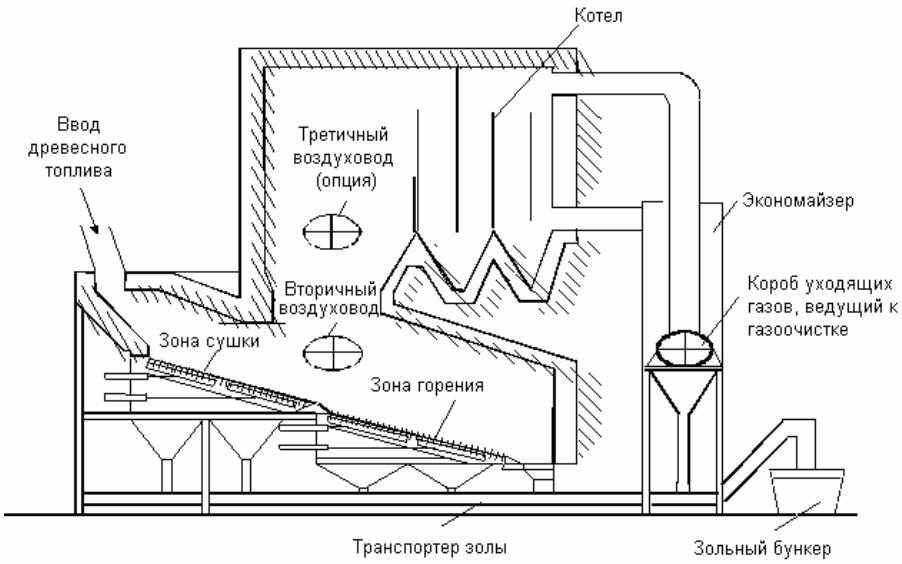
a. кВт = киловатт; МВт = мегаватт; ГВт = гигаватт.
b. На биомассу приходится обычно менее 10% суммарной подачи топлива.
Источник: Nussbaumer 2003.

2.2. Слоевые топки

Системы со слоевыми топками в настоящее время наиболее широко используются при сжигании древесных отходов и древесных остатков. В соответствии с технологией сжигания в слое, древесное топливо движется по камере сгорания, в которой могут быть использованы неподвижные наклонные решетки, цепные колосниковые решетки, вибрирующие решетки (Рис. 1) или движущиеся колосниковые решетки. Системы со слоевыми топками пригодны для всех типов древесных остатков и древесных отходов с размером кусков в диапазоне 20 – 300 мм. С другой стороны, мелкие древесные частицы в виде древесной пыли могут вдуваться через дополнительные шлицы. Главное влияние на эффективность горения, как на цепных, так и на вибрирующих решетках оказывает направление движения топлива и воздуха. Что касается производства водяного пара, конструкция слоевой топки предлагает различные варианты снижения первичных выбросов, включая ступенчатое сжигание и рециркуляцию уходящих газов. Капитальные затраты для систем со слоевыми топками сильно зависят от используемых технологии сжигания на решетке и технологии очистки уходящих газов, По сравнению с установками сжигания

топлива в кипящем слое (особенно при малых мощностях), удельные по отношению к суммарному тепловыделению капитальные затраты значительно ниже (CSTB 2000).

Рис. 1. Общая схема топки с вибрирующей решеткой



2.3. Сжигание в кипящем слое

Сжигание в кипящем слое используется для различных типов твердых топлив. В типичном котле с сжиганием в кипящем слое твердое топливо с помощью вдуваемого воздуха поддерживается в псевдоожиженном состоянии вместе с инертным материалом слоя, состоящим в основном из известняка или песка и золы топлива. При сжигании дерева главным образом используются две основные технологии сжигания в кипящем слое – атмосферное сжигание в барботирующем кипящем слое и атмосферное сжигание в циркулирующем кипящем слое (Рис. 2). Сжигание в кипящем слое пригодно даже для топлива самого низкого качества и для самых разных топлив. В случае сжигания дерева можно использовать почти все виды древесных остатков и древесных отходов. Возможно даже сжигание при влажности дерева, достигающей 40% . Системы с кипящим слоем пригодны даже для работы с низкими нагрузками. В общем случае возможна работа с колебаниями нагрузки между низкой и высокой без помощи другого топлива и с большей скоростью изменения нагрузки, чем при других технологиях сжигания.

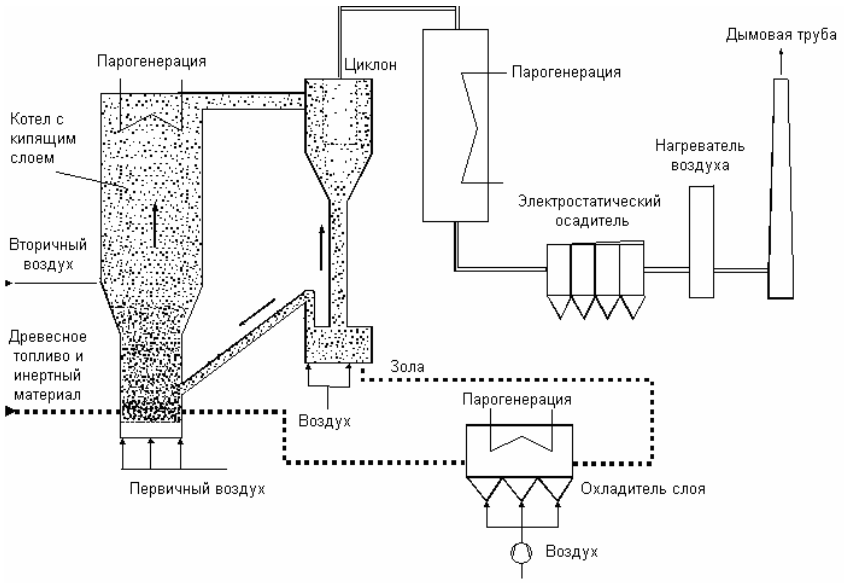
Высокотемпературную хлористую коррозию можно подавить, разместив последнюю ступень пароперегревателя в слое. Низкая температура горения в системах с кипящим слоем в сравнении со многими другими технологиями сжигания дает несколько эксплуатационных преимуществ в части борьбы с выбросами. На капитальные затраты для установок с сжиганием в кипящем слое в основном влияет используемая технология сжигания и тип установленных устройств очистки уходящих газов. В случае котлоагрегатов с тепловой работой ниже 30 МВтч сжигание с циркулирующим кипящим слоем требует значительно более высоких удельных капитальных затрат, чем сжигание в барботирующем кипящем слое (CSTB 2000).

2.4. Другие технологии сжигания древесного топлива

В число других технологий сжигания древесного топлива входят топки с нижней подачей топлива, циклонные топки с горением топлива во взвешенном состоянии (муфельные топки), вращающиеся топки, топки с турбулентной холодной воронкой, топки с дутьевым вентилятором и горелки, работающие на пылевидном топливе. Топки с нижней подачей топлива особенно пригодны для сжигания сухих и не особенно крупных кусков дерева с низким содержанием золы. Эта технология сжигания используется для суммарной

тепловой работы до 5 МВтч. В сравнении с топкой, оборудованной обычной решеткой, удельные капитальные затраты обычно ниже. Поскольку циклонные топки с горением топлива во взвешенном состоянии требуют, чтобы содержание пылевидного топлива составляло минимум 50%, их применение ограничивается в основном деревообрабатывающей промышленностью. Горелки, работающие на пылевидном топливе, используются для древесной пыли с размером частиц до 1 мм. Установки с такого типа горелками включают в себя сушилки древесной щепы и вдувание древесной пыли в цементные печи (CSTB 2000).

Рис. 2. Общая схема топки с сжиганием в циркулирующем кипящем слое



2.5. Методы преобразования энергии

В случаях преобразования энергии за работающими на древесном топливе топками, нужно различать теплообменные системы (котлы) и следующие за ними системы для комбинированного производства тепла и электричества (например, паровые турбины, паровые двигатели). Тип используемого котла зависит от теплоносителя, мощности установки и требуемого качества энергии. Котлы с дымогарными трубами используют для производства горячей воды или водяного пара и они оборудуются небольшими или среднего размера топками, работающими на древесном топливе. Тепло в котле передается только путем конвекции. Водотрубные котлы используют в крупных и средних установках для сжигания древесных отходов. Вода, подлежащая испарению, проходит по трубам, омываемым снаружи горячими топочными газами. Тепло передается воде главным образом радиацией. По сравнению с котлами с дымогарными трубами в водотрубных котлах возможны значительно более высокие давления, достигающие 100 бар. В установках, следующих за топками, работающими на древесном топливе, обычно вырабатывается только тепло либо тепло совместно с электричеством. По этой причине конденсационные электростанции можно не принимать во внимание. Тем не менее, установки для совместной выработки тепловой и электрической энергии тоже нуждаются в конденсационном оборудовании на случай, когда тепловая энергия не используется (CSTB 2000).

2.6. Совместное сжигание

Совместное сжигание означает сжигание древесных отходов и древесных остатков одновременно с ископаемыми топливами. Цель заключается в получении синергического эффекта при взаимодействии двух технологических процессов сжигания. Получаемая при

этом польза включает в себя экономию эксплуатационных расходов в результате использования более дешевых дополнительных топлив и более эффективное горение в комбинированном процессе по сравнению с двумя процессами, осуществляемыми по отдельности. В отношении древесных отходов и древесных остатков соответствующие практические методы включают в себя совместное сжигание в цементных печах, совместное сжигание в работающих на угле энергетических установках, совместную газификацию с ископаемыми топливами и отходами и совместное уничтожение в мусоросжигающих установках (CSTB 2000). Дополнительную информацию можно найти в разделах V.A, V.B, and VI.D настоящих руководящих принципов.

2.7. Газификация дерева

Газификация дерева и древесных остатков представляет собой превращение твердых и жидких остатков, полученных при термохимическом разложении органического вещества, находящегося в дереве, в условиях высокой температуры в газообразное топливо в результате введения в процесс окислительных реагентов. Главная цель газификации дерева – перевести как можно большее количество содержащейся в древесном сырье химической энергии в газовую фракцию (генераторный газ), состоящую в основном из горючих газовых продуктов низкого молекулярного веса.

Имеющиеся методы газификации в общем связаны с типом реактора. Двумя основными имеющимися методами газификации являются газификация в неподвижном слое и газификация в кипящем слое. В случае газификации дерева газогенераторы с неподвижным слоем применяют предпочтительно при малых суммарных тепловыделениях, не превышающих 5 МВтч. При более высоких тепловыделениях в основном используют газогенераторы с кипящим слоем.

Энергию, содержащуюся в полученном при газификации генераторном газе, можно использовать либо в качестве тепловой энергии при сжигании газа в котельной топке, либо для другого теплового процесса (отдельно или при совместном сжигании, например в существующем энергетическом котле или в цементной печи), либо для получения механической энергии с целью выработки электроэнергии в газовых двигателях или газовых турбинах. Возможно также применение генераторного газа в процессе синтеза метана или в топливных элементах.

Тип системы, необходимой для очистки генераторного газа, определяется концентрацией загрязнений и требованиями, налагаемыми методом использования этого газа. В зависимости от метода использования газа, газоочистка требуется для предотвращения эрозии, коррозии и нежелательных отложений, а также для обеспечения допускаемых нормативами предельные выбросов. Можно выделить две разные концепции газоочистки – холодную (или влажную) газоочистку и горячую газоочистку. Горячая газоочистка считается выгодной для передовых высоко эффективных систем благодаря их более высоким достижимым электрическим и общим к.п.д. и благодаря отсутствию в них загрязненной отработавшей воды или конденсата. Несмотря на то, что газификация является проверенным и надежным процессом, на всех электрогенераторных установках (будь то газовая турбина или газовый двигатель) газоочистка все ещё остается ограничивающим работу узлом. Проблемы, связанные с процессом очистки газа, включают в себя регулирование процесса, затраты на удаление газификационных остатков, а также высокие капитальные и эксплуатационные расходы на самом агрегате очистки газа (CSTB 2000).

2.8. Сжигание других биомасс

В число других топливных биомасс входят другие биоматериалы вроде соломы или отходов сельскохозяйственных культур, а также такие жидкие топлива как рапсовое масло. При сжигании соломы требуются методы, не чувствительные к ошлакованию золы. Поскольку в этом случае по сравнению со сжиганием дерева увеличивается образование минеральных веществ и хлора, растут и выбросы золы, хлористого водорода (HCl), полихлорированных

дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) (LfU, 2002). Примерные результаты испытаний на выбросы приведены ниже, в подразделе 4.

2.9. Котлы-утилизаторы в целлюлозной и бумажной промышленности

В производстве целлюлозы используют механические, термомеханические, химико-механические и химические методы (см. Раздел V.C настоящих руководящих принципов). При химической варке целлюлозы волокна разрушают химическим способом. Химические вещества используются в процессе варки с тем, чтобы войти в полость волокна и растворить лигнин в клеточных стенках, получив доступ к срединным пластинкам. Чтобы освободить волокна, лигнин необходимо удалить из пластинок. Таким образом лигнин и многие другие органические вещества переводятся в раствор. Химические вещества, используемые в сульфатном процессе производства целлюлозы (процесс Крафта) и в сульфитном процессе извлекаются из раствора путем сжигания в котлах, что позволяет также утилизировать энергию.

Котлы-утилизаторы в сульфатном процессе (Крафта) работают на первой ступени с восстановительной средой, что ведет к образованию сульфида натрия. Расплавленный остаток состоит из сульфида натрия и карбоната натрия. На второй и третьей ступенях процесса сжигания для обеспечения полного выгорания осуществляется ступенчатая подача необходимого для горения воздуха. Здесь могут подаваться собранные пахучие газы.

Котлы-утилизаторы в сульфитном процессе не работают со ступенчатым сжиганием. Сжигание происходит в окислительной среде с малым избытком воздуха.

2.10. Сжигание торфа

В рамках Европейского Союза торф как топливо имеет важное значение в Ирландии и Финляндии. Процесс сжигания торфа аналогичен процессу сжигания угля (раздел VI.D настоящих руководящих принципов). В настоящее время торф в основном сжигают в котлах с кипящим слоем (горение в барботажных и циркулирующих слоях). Такие котлоагрегаты обычно имеют тепловую мощность менее 200 МВт и производят как электричество, так и электричество для нужд местной промышленности или районной системы теплоснабжения. Работающие на торфе котлы обычно рассчитывают и на сжигание других низкокалорийных топлив, а иногда на сжигание угля. Мазут обычно используют в качестве подсвечивающего топлива при растопках котлов.

Благодаря своим характеристикам торф применим для совместного сжигания с древесным топливом. С технической точки зрения, использовать в существующих установках только древесное топливо было бы труднее по причинам коррозии и золового заноса. Способность сжигать торф обеспечивает также непрерывное снабжение топливом в районах с недостаточным для удовлетворения спроса количеством древесного топлива (European Commission 2003).

3. Меры борьбы с выбросами

3.1. Основные и дополнительные меры

Уменьшение выбросов ПХДД/ПХДФ включает в себя основные и дополнительные меры, сведенные в Таблицу 2 (Baumbach и Zuberbühler, 2002; CSTB, 2000; LfU, 2002).

Касающиеся биомасс основные и дополнительные меры аналогичны таковым, используемым в отрасли сжигания древесных отходов. В случае необработанной биомассы дополнительные меры ограничены удалением летучей золы. В небольших топках для достижения концентрации золы в очищенных уходящих газах в диапазоне 100 – 150 мг/нм^3 используют мультициклоны. Тканевые фильтры или электрофильтры позволяют понизить концентрацию золы намного ниже 50 мг/нм^3 (см. Раздел III.C (iii) настоящих руководящих принципов в качестве общих указаний по очистке уходящих газов).

На выходе из топок для сжигания древесных отходов можно выполнить дополнительную очистку уходящих газов с помощью процессов абсорбции или адсорбции. Обычно используют только процессы адсорбции, так как они связаны с меньшими затратами. Наибольшее применение на выходе из топок, сжигающих древесное топливо, приобрело вдувание сухого сорбента (реактор с захватывающим потоком) благодаря его технической простоте и низкой стоимости. В качестве адсорбционного агента используется обычно смесь известкового вещества и активированного углерода или лигнитного активированного углерода (активированный углерод, получаемый из лигнита). Возможными известковыми реагентами являются известняк ($CaCO_3$), известь (CaO) и гашеная известь ($Ca(OH)_2$). В то время как известковые реагенты удаляют двуокись серы (SO_2), хлористый водород (HCl) и фтористый водород (HF), различные виды активированного углерода сводят к минимуму выбросы тяжелых металлов (ртути, кадмия и мышьяка), а также выбросы ПХДД/ЛХДФ и полициклических ароматических углеводородов. Типичная смесь, используемая в реакторе с захватывающим потоком состоит из 85–95% известкового реагента и 5–15% активированного углерода. В качестве вспомогательной меры по уменьшению выброса окислов азота (NO_x), особенно на выходе крупных топок, сжигающих древесные отходы, можно использовать избирательное некаталитическое восстановление, однако применимо и избирательное каталитическое восстановление.

Таблица 2. Меры борьбы с выбросами ПХДД/ПХДФ в топках для сжигания биомассы

Меры	**Уровень выброса (%)**	**Сметные затраты**	**Риски, связанные с мерами**
Основные меры			
Регулирование качества топлива	Результирующий уровень выброса численно не определен	Более высокая стоимость топлива	Высокая влажность увеличивает образование ПХДД/ПХДФ
Оптимизированное выгорание (например, уменьшение избытка воздуха)		Никаких дополнительных затрат для новых установок	
Достаточное время пребывания топочных газов в горячей зоне топки			
Дополнительные меры			
Эффективное удаление пыли	Средняя эффективность		Температура фильтра < 200° C
Вдувание сухого сорбента Избирательное каталитическое восстановление	Высокая эффективность	Дополнительные капитальные затраты:[a] избирательное каталитическое восстановление 110–180 %	Необходимо удаление использованного сорбента, что не имеет места в установках, сжигающих необработанную биомассу

a. Проценты взяты по отношению к капитальным затратам для топки, котла и золоуловителя установок для сжигания древесного топлива с тепловой мощностью 1^{-10} МВт. .

3.2. Характеристики топлива

Качество топлива играет одну из главных ролей в образовании ПХДД/ПХДФ во время сжигания биомассы. ПХДД/ПХДФ всегда образуются во время сжигания дерева в результате присутствия таких исходных материалов как фенолы и лигнин либо путем de novo реакций в присутствии твердых частиц углерода и хлора. Высоких уровней выбросов можно ожидать от сжигания химически обработанного дерева (в древесных отходах). Древесные остатки (промышленные и в отходах) нередко содержат загрязнители различного вида (хлорированный арсенат меди, пентахлорфенол, креозот, клеи, смолы, краски и другие поверхностные покрытия). Еще одним крупным источником ПХДД могут служить пропитанные солью древесные остатки, сжигаемые в энергетических котлах целлюлозно-бумажных комбинатов (Lavric, Konnov и De Ruyck, 2004).

Сжигание загрязненного дерева (например, городских древесных отходов и отходов, полученных при сносе деревянных сооружений) следует строго ограничить установками, оборудованными эффективными устройствами очистки уходящих газов (Nussbaumer, 2003).

Влажность биомасс может достигать высоких значений. Поэтому перед их сжиганием можно использовать сушилки. Безопасными считаются паровые сушилки, они оказывают малое влияние на окружающую среду. Другой метод сушки основан на использовании уходящих газов, которые затем направляются в дымовую трубу. В этом случае возможно образование выбросов таких органических веществ как парафины или ароматические соединения (European Commission, 2003).

4. Продукты процессов

4.1. Образование ПХДД и ПХДФ в процессах сжигания

Преобладающей реакцией образования ПХДД/ПХДФ в процессах горения является de novo синтез. В разделе III.C (i) приводится общая информация о механизмах образования ПХДД/ПХДФ. Ниже рассматриваются конкретные вопросы, относящиеся к сжиганию биомасс.

ПХДД может образовываться в отсутствие хлорированных органических соединений. Достаточным оказывается присутствие частиц углерода и источника хлора. Исследования, проведенные на слоевой топке с неподвижной решеткой, показали, что суммарное количество образующихся ПХДД/ПХДФ и плоских полихлорированных бифенилов (ПХБ) было пропорционально содержанию хлора в пробах продуктов горения, когда температура в камере горения была ниже 700° C. С другой стороны, когда температура решетки камеры горения была выше 800° C, образование ПХДД/ПХДФ и копланарных ПХБ было незначительным, независимо от содержания хлора в топливе (Yasuhara, Katami и Shibamoto, 2003).

Улучшенные условия горения в более крупных топках обычно влияют на концентрацию ПХДД/ПХДФ. Эксперименты показали, что даже при сжигании материалов с высоким содержанием галогенов, концентрации этих загрязнителей оставались ниже полученных в небольших топках, сжигающих природное дерево. Когда в сжигаемое топливо добавляли галогенированные материалы, наблюдалась очень четкая зависимость между концентрациями окиси углерода (CO) и ПХДД/ПХДФ . Преобладающее влияние качества процесса горения на концентрации ПХДД/ПХДФ в выбросах можно было видеть при увеличении концентрации CO и одновременном уменьшении температуры уходящих газов (Lavric, Konnov и De Ruyck, 2004).

4.2. Выбросы ПХДД/ПХДФ

4.2.1. Сжигание дерева или древесных отходов

Влияние качества топлива и условий горения на выбросы ПХДД/ПХДФ иллюстрируется в Таблицах 3 и 4. В Таблице 3 дается обзор значений выбросов, наблюдавшихся для различных видов древесного топлива, сжигавшегося в промышленных топках.

Таблица 3. Концентрации ПХДД/ПХДФ для различных видов древесного топлива

Вид древесного топлива	ПХДД/ПХДФ мин. нг I-TEQ/м³ (при 11% O_2)[a]	ПХДД/ПХДФ макс. нг I-TEQ/м³ (при 11% O_2)
Куски дерева (природного)	0,02	0,13
Древесная щепа (природная)	0,004	0,88
Древесные отходы	0,03	18,0
Древесностружечная плита, не содержащая хлора и тяжелых металлов	0,03	0,10
Древесностружечная плита с ПВХ или хлоридом аммиака (NH_4Cl)	0,05	12,28
Древесностружечная плита с пентахлофенолом	0,21	5,14

a. 1 нг (нанаграмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм). Информация об измерениях токсичности приведена в Разд. I.C, параграф 3 настоящих руководящих принципов.
Источник: Nussbaumer, 2004.

Опыты, проведенные на установке с керамическим фильтром и избирательной каталитической реакцией, показали значительное образование ПХДД в фильтре при температуре 300 °C , а также степень разрушения ПХДД в установленном далее по потоку катализаторе (Таблица 4). Эти опыты показывают, что сжигание древесных отходов может привести к 20-кратному увеличению выбросов из той же самой установки по сравнению с сжиганием химически необработанного дерева (Nussbaumer, 2004).

Таблица 4. Результаты опытов, проведенных на установке с керамическим фильтром и избирательной каталитической реакцией

	Единица измерения (при 11% O_2)	Дерево	Древесно-стружечная плита	Древесные отходы
ПХДД/ПХДФ в газовом топливе	нг TE/нм^3	0,083	0,095	17,76
ПХДД/ПХДФ после фильтра	нг TE/нм^3	0,836	2,947	78,25
ПХДД/ПХДФ в очищенном газе	нг TE/нм^3	0,052	0,189	8,18
Температура керамического фильтра	°C	330	300	300
Температура	°C	240	230	230

катализатора				

Обширный обзор результатов опытов с определением ПХДД/ПХДФ на установках, сжигающих древесное топливо, приведен в работе (Lavric, Konnov и De Ruyck 2004).

4.2.2. Сжигание других видов биомассы

Лонхардт (Launhardt) и Тома (Thoma) испытывали различные травянистые биотоплива (солому, хлебные злаки целиком и скирдованное сено), а также дерево ели на их способность образовывать во время сгорания ПХДД/ПХДФ, полихлорированные фенолы, полихлорированные бензолы и полициклические ароматические углеводороды. Опыты проводились в автоматически загружаемой многотопливной топке, используемой для бытовых установок с тепловыделением 50 кВтч. Об относительно однородных условиях горения судили по измеряемым выбросам CO. Проводились анализы уходящих газов и различных фракций золы. При 13%-ном содержании кислорода концентрация ПХДД находилась в диапазоне 0,052–0,891 нг I-TEQ/нм^3 (Таблица 5). Все выбросы при сжигании дерева были на относительно низком уровне. При сжигании травянистых топлив были определены увеличенные (в 10-25 раз) выбросы ПХДД/ПХДФ, полихлорированных фенолов и полихлорированных бензолов (Lavric, Konnov и De Ruyck 2004).

Таблица 5. Выбросы ПХДД/ПХДФ при сжигании различных видов биомассы

Тип топлива	ПХДД/ПХДФ нг I-TEQ/м^3
Дерево (ель)	0,052
Солома (пшеницы)	0,656
Сено	0,891
Тритикале	0,052
Гранулы рапса	0,245

Источник: LfU 2002.

Данные по выбросам ПХДД/ПХДФ при сжигании жидких биомасс встречаются редко. Опыты, проведенные на двигателе с рапсовым маслом, используемом для комбинированного производства тепла и электричества, показали концентрации ПХДД/ПХДФ, равные 4–7 пг TEQ/м^3. Концентрации ПХБ достигали 40–81 нг/м^3 (LfU, 2002).

4.2.3. Сжигание черного щелока

В Таблице 6 показаны коэффициенты выбросов для котлов, используемых при утилизации черного щелока в процессе Крафта.

Таблица 6. Выбросы ПХДД/ПХДФ из котлов, утилизирующих черный щелок в процессе Крафта

Топливо	Коэффициент выбросов (I-TEQ)	Коэффициент выбросов (TEQ-WHO)	Публикация
Твердые остатки черного щелока	0,10–0,15 нг/кг	0,10–0,16 нг/кг	EPA 2000
	0,029–0,065 нг/кг	0,028–0,072 нг/кг	EPA 2000
	0,07 нг/кг		UNEP 2003

4.2.4. Сжигание торфа

В отчете Европейской комиссии (European Commission, 2003) сообщается о выбросах ПХДД из котельных топок атмосферного типа с кипящим слоем, оборудованных тканевым фильтром и сжигающих 50% торфа и 50% древесной коры. Выбросы ПХДД/ПХДФ достигали 0,008 нг TEQ/нм^3 (уровень выброса золы: 10 мг/нм^3).

4.2.5. Другие выбросы ПХДД/ПХДФ при сжигании биомассы

ПХДД/ПХДФ выбрасываются с такими твердыми остатками горения как шлаки и летучая зола. В общем случае, концентрации ПХДД/ПХДФ возрастают с уменьшением размера твердых частиц (LfU, 2002). Поэтому концентрации загрязнителей в летучей золе обычно выше, чем в топочном шлаке.

Поландт (Pohlandt) и Маруцки (Marutzky) проводили анализы в топке, котле и летучей золе. Пробы отбирались в различных установках, используемых в деревообрабатывающей промышленности, начиная от коптилен и кончая сжиганием дерева, пропитанного неорганическими антисептиками, состоящими из бора, хрома и меди, в двухступенчатой лабораторной топке. Они обнаружили, что в летучей золе концентрации ПХДД/ПХДФ имели наибольшие уровни. Концентрации ПХДД/ПХДФ в золе, оставшейся после сжигания пропитанного дерева, были выше, чем ее концентрации после сжигания обессоленного в воде дерева, но ниже концентраций, определенных для летучей золы из промышленных установок, работающих на древесном топливе. Концентрация ПХДД/ПХДФ в летучей золе была вышее, чем в топочном шлаке. Этот результат был подтвержден Вандерли с сотр. и Ямамура с сотр. (Lavric, Konnov и De Ruyck 2004).

В частности, в случае сжигания древесных отходов уловленную летучую золу приходилось удалять безопасным для окружающей среды образом.

Летучую золу, получаемую в установках, сжигающих солому, удаляют в основном из-за высокого содержания в ней кадмия. Топочный шлак обычно возвращают на поля или используют при дорожном строительстве (European Commission, 2003).

5. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

5.1. Основные меры и оптимизация процесса для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ

(Nussbaumer и Hasler, 1998)

1. Предотвращение незаконного сжигания;
2. Сжигание загрязненного дерева, например, городских древесных отходов и отходов, получаемых при сносе деревянных сооружений, следует строго ограничивать установками, оборудованных эффективными устройствами очистки уходящих газов;
3. Оптимизированная технология сжигания: улучшенное выгорание газов и летучей золы и уменьшение количества летучей золы:

- Уменьшение коэффициента избытка воздуха до < 1,5–2;
- Хорошее качество перемешивания газа и воздуха (высокая степень турбулентности);
- Достаточное время пребывания в горячей зоне;
- Минимальное нарушение раскаленного слоя и равномерное распределение первичного воздуха;

- Факультативное введение избирательного некаталитического восстановления с целью уменьшения количества NO_x.

4. Меры, принимаемые в котле:

- Минимальное время пребывания в температурном диапазоне 180° - 500 °C и организация минимального отложения золы;

5. Оптимизированная эксплуатация установки:

- Применение усовершенствованных технологий регулирования процесса горения с целью обеспечения оптимального выгорания;
- Установившийся режим работы без частых пусков и остановов и предотвращение резких изменений тепловой и электрической нагрузки;
- Регулярная очистка камеры горения от отложений из уходящих газов.
-

5.2. Дополнительные меры

1. Оптимизированная очистка газа:
   - Быстрое охлаждение топочных газов (< 200° C) перед подачей их в фильтры, что позволит избежать температурного диапазона, в котором происходит de novo синтез (т.е. повторное образование);
   - Улавливание ПХДД/ПХДФ в золоуловителях (электрофильтрах, тканевых фильтрах) в сочетании с вдуванием сорбента (при необходимости);
2. Факультативное разрушение ПХДД/ПХДФ с помощью каталитического окисления, т.е. в сочетании с избирательным каталитическим восстановлением с целью уменьшения количества NO_x.

6. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов

В случае установок, сжигающих биомассу (в частности, установок, работающих на древесном топливе), уровни выбросов ниже 0,1 нг I-TEQ/м^3 считаются обычно достижимыми.

7. Эксплуатационный мониторинг и отчетность

Выбросы ПХДД/ПХДФ должны контролироваться в соответствии с международными стандартными методами.

Для того, чтобы обеспечить полное сгорание, топки следует оснастить измерительными приборами, которые непрерывно определяют массовые концентрации в выбросах окиси углерода.

Для того, чтобы обеспечить работу оборудования, предназначенного для борьбы с выбросами, топки следует оснастить измерительными приборами, непрерывно определяющими массовые концентрации в выбросах золы как качественно, так и количественно (в соответствии с требованиями, налагаемыми установками различных мощностей).

Кроме того, следует выполнять инструкции по контролю качества в отношении состава топлива.

Ссылки на литературу

Baumbach G. and Zuberbühler U. 2002. Entwicklung eines Feuerungskonzeptes zur Verbesserung des Ausbrandes bei gleichzeitiger NO_x-Minderung bei der Holzverbrennung im gewerblichen

Bereich. Report BWPLUS 3 96 007. Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, University of Stuttgart.

CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment). 2000. Energy-Efficient Technologies from Demolition, Packaging and Industrial Wood Waste. Final Report. Programme THERMIE, Type B Action (STR-1965-98-FR), Phase I. CSTB with Quasco, CTBA, La Calade and DFIU/IFARE.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2000. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds Vol. 2: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States. Draft Final Report. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/volume2.pdf.

European Commission. 2003. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.

IEA Bioenergy. 2004. Biomass Combustion and Co-firing: An Overview. IEA Bioenergy Task 32. www.ieabioenergy-task32.com.

Lavric E.D., Konnov A.A. and De Ruyck J. 2004. "Dioxin Levels in Wood Combustion: A Review." Biomass and Bioenergy 26:115–145.

LfU (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz). 2002. Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Zusammenfassender Bericht zu 15 Teilprojekten.

Nussbaumer T. and Hasler P. 1998. Emissions of PCDD/F from Biomass Combustion. Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition, 8–11 June 1998, Würzburg (Germany).

Nussbaumer T. 2003. "Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction." Energy and Fuels 17:1510–1521.

Nussbaumer T. 2004. Dioxin- und PAK-Emissionen der privaten Abfallverbrennung. Umwelt-Materialien Nr. 172. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Yasuhara A., Katami T. and Shibamoto T. 2003. "Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Incineration of Various Woods in the Presence of Chlorides." Environ. Sci. Technol. 37:1563–1567

VI.F. Конкретные процессы производства химических веществ, сопряженные с выбросом химических веществ, перечисленных в Приложении С

Резюме

В этом разделе рассматриваются процессы производства промышленных химических веществ, которые теоретически могут приводить к образованию стойких органических загрязнителей (в частности и тех, которые перечислены в Приложении С Стокгольмской конвенции). В большинстве из описанных процессов используются общие для них всех операции, в том числе хлорирование органических или неорганических сырьевых материалов, очистка полученных продуктов, разделение потоков продуктов (обычно путем дистилляции), разрушение побочных продуктов с высоким молекулярным весом и рециркуляция или продажа хлористого водорода. Эффективное разделение и разрушение хлорированных органических побочных продуктов, которые могут включать в себя стойкие органические загрязнители, является ключевым условием для наилучших имеющихся методов, применимых к этим процессам, как и соответствующие указания для всех встроенных процессов сжигания. Для некоторых продуктов представлены также модернизированные технологические процессы, которые позволяют уменьшить образование стойких органических загрязнителей.

1. Описание процессов

1.1. Введение в процессы органической химии

В этом разделе рассматриваются процессы производства промышленных химических веществ, которые теоретически могут приводить к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции. Процессы хлорирования используются при синтезе сотен промышленных и специальных химических веществ (Издание Wiley Interscience, 2000; Всемирный совет по хлору, 2002). Химия хлора используется также в процессах, в которых конечный продукт не содержит атомов хлора. Однако при современных условиях работы все эти процессы обычно не являются крупным источником выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С (UNEP, 2003; EPA, 2001).

Многие из разработанных здесь общих принципов – включая более эффективное использование сырьевых материалов и сведение к минимуму образования побочных продуктов и отходов – являются принципами, помогающими получить более высокие экономические и экологические показатели, согласующиеся с современными принципами так называемой «зеленой химии и техники». Эти принципы можно также применить к гораздо большему количеству технологических процессов, используемых для производства широкого ассортимента тонко измельченных (специальных малообъемных) химических веществ, включая пестициды и фармацевтические продукты. Производство таких химических веществ зависит от уникальных свойств хлора, которые делают его ценным инструментом синтеза.

Перечень некоторых процессов, ведущих к получению промышленных химических веществ, включен в Приложение I к этому разделу (Издание Wiley Interscience, 2000). Попытки определить наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности для каждого из этих процессов в отдельности выходят за рамки настоящего раздела. Вместо этого указанные процессы будут проанализированы с целью определить, что у них имеется общего и как общие практические методы могут быть применены для уменьшения образования (и особенно – выброса) химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции.

Большинство из рассматриваемых процессов связано с использованием какого-либо углеводорода, насыщенного или ненасыщенного, обработанного элементарным хлором и в большинстве процессов еще и с катализатором. Реакции могут представлять собой электрофильное присоединение к олефинам, хлорирование ароматических соединений или гомолитическое расщепление углеродоводородных связей с последующим образованием алифатического хлора. Во многих случаях в конечном продукте присутствуют атомы хлора. С другой стороны, в некоторых процессах (присоединение спирта или амина к фосгену с образованием, например, поликарбоната или полиуретановых пластмасс) атомы хлора в конечном продукте отсутствуют. Кроме того, большинство процессов включает в себя хлорид водорода (HCl) в качестве сопутствующего продукта, образующегося путем дегидрогалогенирования или реакции свободного радикала хлора с алифатическим водородом (Рис. 1 и 2).

Сырые продукты этих реакций получаются с разными выходами и чистотой, поэтому как практически и во всех промышленных химических процессах, требуется очистка конечного продукта перед его продажей или дальнейшим внутренним потреблением. Очистка может представлять собой разделение находящихся в смеси товарных продуктов – во многих случаях в результате обработки с помощью единственной реакции получают целый спектр полезных продуктов – либо отделение товарных продуктов при неизбежном образовании высокомолекулярных побочных продуктов. Для большинства органических и некоторых неорганических веществ такая операция очистки представляет собой дистилляцию.

В общем случае высокомолекулярные побочные продукты сами по себе не являются коммерчески привлекательными. В некоторых случаях их подвергают термическому окислению и получают в результате такие продукты как HCl, окись углерода (CO) и двуокись углерода (CO_2). HCl извлекают и повторно используют в качестве неотъемлемого компонента процесса. В некоторых случаях побочные продукты считают отходами производства, которые подлежат уничтожению обычно по технологии сжигания опасных отходов, хотя обычным является рециркуляция HCl.

Рис 1. Общий обзор процессов

1.2. Хлористый водород как сопутствующий продукт

С хлористым водородом (HCl) обращаются следующим образом. Его можно просто нейтрализовать и удалить в виде соли (хлористый натрий). Однако в некоторых процессах HCl может служить источником большого количества полезно используемого хлора, а поэтому нейтрализация и удаление хлористого водорода – это упущенная выгода в виде потери потенциального сырьевого материала.

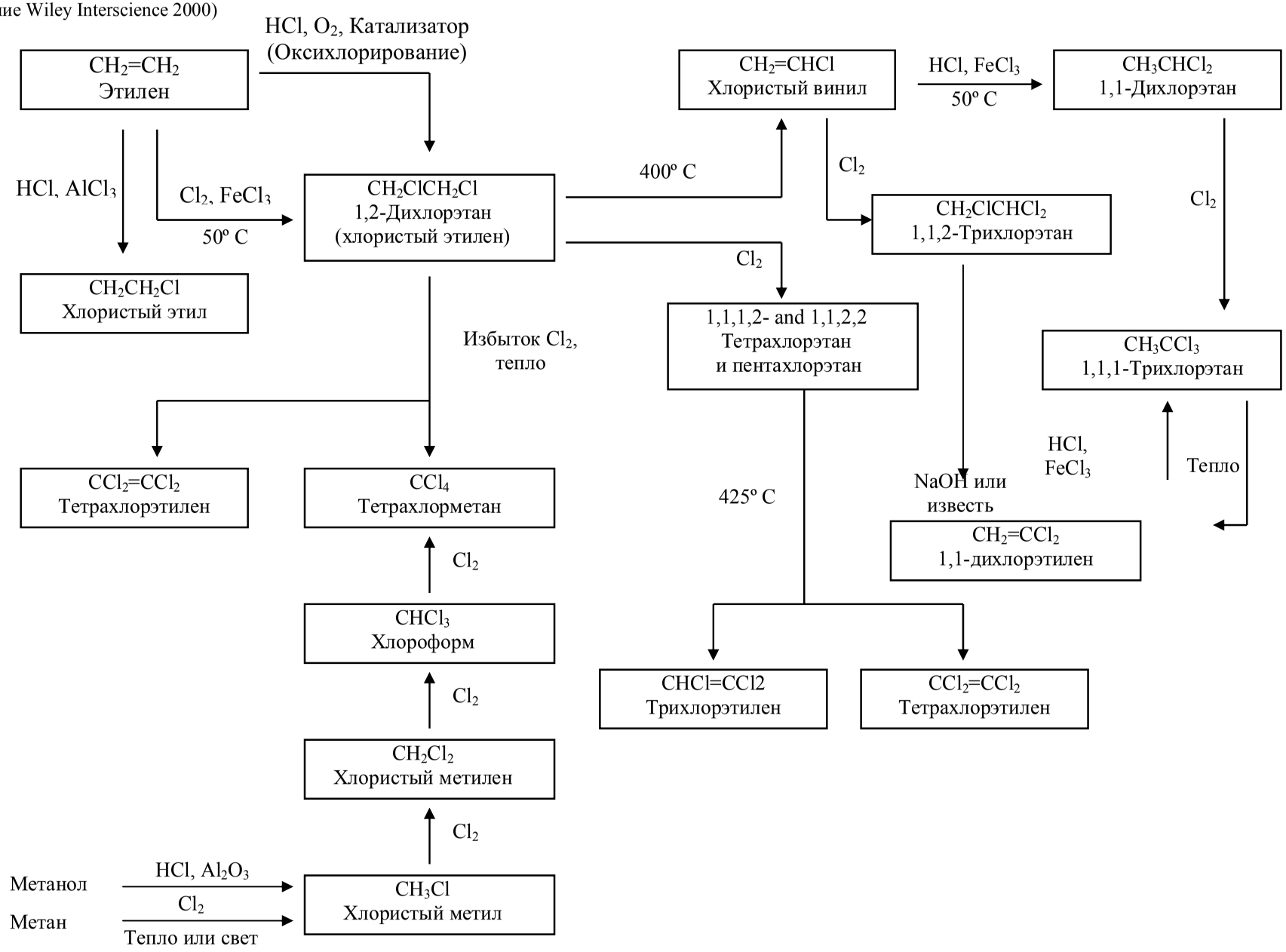
HCl может быть извлечен, гидрирован и затем отправлен на продажу в виде промышленного продукта – соляной кислоты либо может быть использован для регулирования pH в

электролизерах для получения хлора и каустической соды. Таким образом, имеется некоторая электролитическая рециркуляция HCl в хлор. В США соляную кислоту проанализировали на содержание полихлордибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и полихлордибензофуранов (ПХДФ) и обнаружили, что она содержит около 20 пг I-TEQ/л (0,004 г I-TEQ/год для производства в США) (Carroll с сотр., 1997).[9]

HCl можно также высушить, окислить каталитически и, в присутствии органического сырьевого материала, ввести в реакцию в качестве элементарного хлора для образования большего количества желаемого продукта. Процесс, который позволяет достичь такого результата, называют «оксихлорированием»; он часто обеспечивает получение ценного рециркулирующего вещества внутри какого-либо процесса, позволяя избежать потерь такого ценного сырья как хлор.

[9] Информацию о измерениях токсичности можно найти в Разделе I.C, параграф 3 настоящих руководящих принципов.

Рис 2. Процессы C_1 и C_2
(Издание Wiley Interscience 2000)



1.3. Прямое хлорирование

Присоединение свободного радикала хлора к алифатическим углеводородам (обычно к метану) и прямое электрофильное присоединение галогена к алкену хорошо известны из основных начал органической химии. В применении к промышленному производству первая реакция катализируется светом, а вторая реакция представляет собой обычно низкотемпературную технологическую операцию, в качестве катализатора в которой используется хлорид железа ($FeCl_3$) (Web-сайт OxyVinyls). В первой реакции желательно использовать механизм свободно-радикального присоединения. С другой стороны, во второй реакции свободные радикалы приводят к непродуктивным побочным реакциям, которые можно ингибировать с помощью низкой концентрации кислорода.

Вероятность образования побочных стойких органических загрязнителей в процессах прямого хлорирования алифатических углеводородов мала (если она вообще существует). Ароматические сырьевые материалы можно также подвергать прямому хлорированию при посредничестве кислоты Льюиса в качестве катализатора. В некоторых условиях присутствие ароматических хлоридов как получаемых в процессе продуктов открывает возможность образования стойких органических загрязнителей.

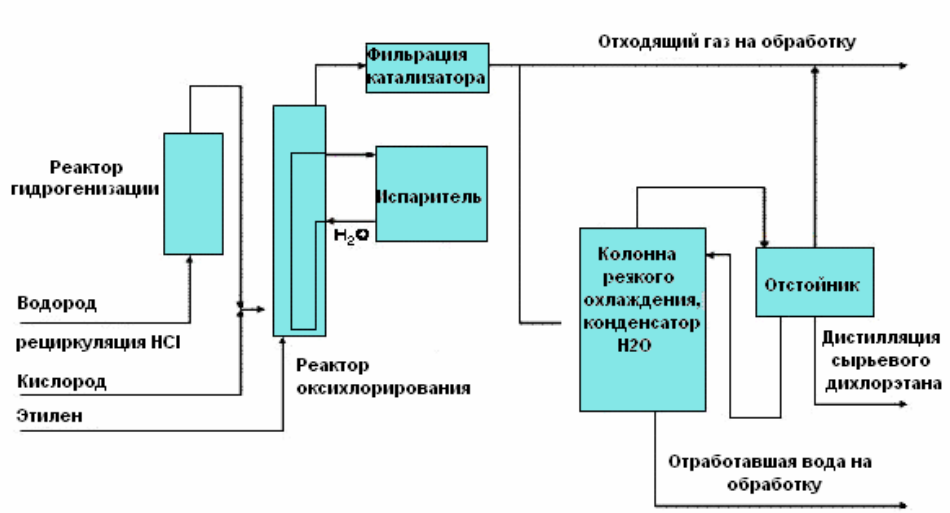
1.4. Оксихлорирование

При оксихлорировании какое-либо органическое вещество, например, этилен взаимодействует с сухим HCl и либо воздухом, либо чистым кислородом в гетерогенной каталитической реакции (Рис. 3). Примером может служить реакция с участием HCl, кислорода и этилена с образованием дихлорэтана и воды:

$$C_2H_4 + 2HCl + ½O_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O.$$

Хотя существует множество различных промышленных процессов оксихлорирования, в каждом случае реакция осуществляется в паровой фазе над модифицированным катализатором Дикэна. В отличие от процесса Дикэна (в котором воздух или кислород используется для окисления HCl в Cl_2 и H_2O под воздействием тепла и катализа) оксихлорирование этилена легко происходит при температурах значительно более низких, чем те, которые требуются для окисления самого HCl. Катализатор содержит обычно хлористую медь ($CuCl_2$) в качестве главного активного ингредиента, пропитывающего пористую опору (например, из окиси алюминия), и может также содержать многочисленные другие добавки.

Рис. 3. Технологическая схема оксихлорирования



Источник: Web-сайт Vinnolit.

В реакции оксихлорирования выделяется тепло и поэтому для регулирования температуры требуется охлаждение, что очень важно для эффективного производства дихлорэтана. В то время как для таких реакций имеется эффективная минимальная температура, значительно более высокие температуры в реакторе ведут к большему количеству побочных продуктов в основном из-за повышенного окисления этилена до окислов углерода и возросшего крекинга дихлорэтана. Крекинг дихлорэтана дает мономер винилхлорида, и последующие ступени оксихлорирования и крекинга ведут ко все большему появлению высокомолекулярных побочных продуктов с более высокими уровнями замещения хлором. Очень высокие температуры (> 300° C) могут также дезактивировать катализатор путем повышенной сублимации $CuCl_2$. Существует сильная промышленная мотивация избегать таких условий в реакторе (перегрева), которые могут приводить к получению полихлорированных побочных продуктов.

При оксихлорировании используют два типа каталитических систем: неподвижный слой и кипящий слой. Обе эти системы можно отнести к наилучшим имеющимся методам (European Commission, 2003b).

1.4.1. Оксихлорирование в неподвижном слое

Реакторы с неподвижным слоем напоминают трубные теплообменники, при этом катализатор заполняет вертикальные трубы, закрепленные в верхней и нижней трубных досках. Чтобы обеспечить равномерное распределение перепада давления по трубам, расхода и времени пребывания, важно равномерно заполнить трубы катализатором. Выделяемое в реакции тепло отводится путем генерирования водяного пара в межтрубном пространстве реактора или путем прокачки через это пространство какого-либо иного теплоносителя.

Регулирование температуры в этих реакциях имеет очень важное значение. Тенденцию появления в неподвижном слое перегретых участков можно свести к минимуму, заполняя трубы реактора смесью активного катализатора и инертного разбавителя в пропорции, которая изменяется по длине труб – активность катализатора мала на входе в трубы и непрерывно возрастает дл максимума на выходе из труб.

Как вариант, трубы можно заполнить катализатором, состав которого обеспечивает градиент активности по длине труб. При оксихлорировании в неподвижном слое можно также применять несколько последовательно включенных реакторов, обеспечивая тем самым аналогичный градиент активности катализатора. Используя в качестве сырьевого продукта чистый кислород вместо воздуха позволяет поддерживать более низкие температуры и тем самым уменьшать образование хлорированных побочных продуктов. Однако выбирая этот вариант, необходимо учитывать затраты на энергию, потребляемую при производстве чистого кислорода. Ступенчатая подача воздуха или кислорода и обеспечение градиента активности катализатора делают температурный профиль более плоским и позволяют улучшить регулирование температуры (Web-сайт OxyVinyls).

1.4.2. Оксихлорирование в кипящем слое

Обычно реакторы для оксихлорирования в кипящем слое представляют собой вертикальные цилиндрические сосуды, оборудованные опорной решеткой и разбрызгивающим питателем, предназначенными обеспечивать хорошие псевдоожижение и распределение питания. Эти реакторы снабжены внутренними охлаждающими змеевиками, а также внутренними либо внешними циклонами, предназначенными минимизировать унос катализатора из реактора. Псевдоожижение катализатора обеспечивает тесный контакт между парами подаваемого сырья и получаемого продукта, а также между катализатором и теплообменными поверхностями, в результате чего внутри реактора устанавливается минимальная температура. Выделяемое при реакции тепло удаляется с водяным паром, образующимся внутри охлаждающих змеевиков либо с помощью иного пропускаемого внутри них теплоносителя.

Для реактора, осуществляющего оксихлорирование в кипящем слое, типичны рабочие температуры в диапазоне 220°–245 °C и манометрические давления 150–500 кПа (22–73 фунт/кв. дюйм). В число хлорированных побочных продуктов оксихлорирования этилена входят обычно 1,1,2-трихлорэтан, хлороформ, тетрахлорметан, хлористый этил, хлораль, 2-этиленхлоргидрин, все конгенеры хлористого этилена и вещества с высокой температурой кипения (Web-сайт OxyVinyls).

1.5. Отделение основных продуктов

Еще одной общей особенностью рассматриваемых процессов является необходимость очистки продуктов, которые либо поступают на рынок, либо используются в последующих технологических операциях. Практически во всех случаях органические продукты реакций подвергают дистилляции. При фракционной перегонке происходит разделение потоков целевых продуктов и, кроме того, целевые продукты отделяются от нецелевых высокомолекулярных материалов, называемых «тяжелыми фракциями» или «смолами».

В Европейском Союзе директивы Комплексного предотвращение загрязнения и контроля (IPPC) требуют при получении разрешения на эксплуатацию установки использовать наилучшие имеющиеся методы. Чтобы облегчить этот процесс, в соответствии с директивой Европейского бюро IPPC готовятся справочные документы по наилучшим имеющимся методам (BREFs). Некоторые из этих документов имеют отношение к применению наилучших имеющихся методов в технологических процессах хлорирования. Например, BREFs, относящиеся к крупномасштабным химическим процессам с участием органических веществ и разработанные по директиве IPPC, содержат обсуждение процесса дистилляции (European Commission, 2003b).

Дистилляция представляет собой стандартную техническую элементарную операцию. Она основана на последовательно происходящих испарении и конденсации жидкости в некой колонне, которая обычно оборудована насадкой или тарелками, позволяющими максимально увеличить площадь ее внутренней поверхности. Пар, достигающий верхней части колонны, обогащен присутствующим в дистиллируемой смеси материалом с наименьшей температурой кипения.

Конструкция и работа дистилляционных установок получили полное понимание как в теории сепарации, так и на практике. В случае неазеотропных материалов с широко отстоящими точками кипения (например, винилхлорид и ПХДД/ПХДФ) в хорошо спроектированной и эксплуатируемой колонне можно достичь практически полного разделения продуктов. (Web-сайт ChEResources).

Целевые продукты отделяют и транспортируют в виде жидкостей. Для материалов с температурой кипения выше окружающей температуры (например, для дихлорэтана) используются закрытые, но не находящиеся под давлением контейнеры. Для материалов с температурой кипения ниже окружающей температуры (например, для винилхлорида, хлора) применяются герметичные контейнеры под давлением.

Некоторые продукты невозможно разделить с помощью дистилляции. В принципе, для конкретных продуктов могут быть разработаны аналогичные полезные и точные методы (например, рекристаллизация). При условии, что такие практические методы в состоянии продемонстрировать аналогичный результат (например, выделение побочных продуктов в отдельный поток), их в некоторых обстоятельствах можно также классифицировать как наилучшие имеющиеся методы.

1.6. Разрушение побочных продуктов

Нецелевые продукты (в том числе тяжелые фракции) обычно разрушают в термических процессах в присутствии кислорода или без него. На Рис. 4 изображен опытно-промышленный агрегат для разрушения тяжелых фракций с утилизацией HCl.

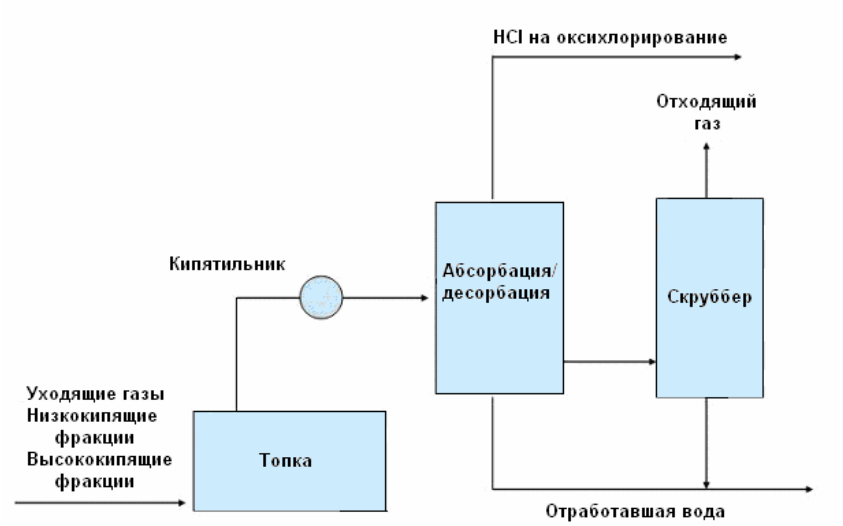
Когда в этих процессах имеются выбросы воздуха, воды и твердых частиц, эти выбросы подвергают анализу и очищают от загрязнителей с помощью химических веществ,

перечисленных в Приложении С. Во многих странах системы такой обработки хорошо определены в регламентирующих правилах. Дополнительная информация о крупномасштабных химических процессах с участием органических веществ и об обработке водяных и газовых выбросов в химической отрасли промышленности содержится в BREFs.

В общем случае наилучшие имеющиеся методы обработки загрязненных воздушных потоков могут включать в себя утилизацию и рециркуляцию HCl, сжигание следов летучих компонентов, скрубберную очистку выходных потоков сжигающей печи с помощью воды, щелочные растворы или сухие щелочи, добавление активированного углерода и мешочные фильтры для улавливания твердых частиц. Все эти средства могут быть использованы в отдельности либо в комбинации. Обработка потоков отработавшей воды может включать в себя выпаривание и утилизацию (путем конденсации или абсорбции) находящихся в воде летучих веществ.

Последующая биологическая очистка водяных потоков с удалением из них твердых веществ производится в специальных системах водоподготовки. При выдаче разрешений на эксплуатацию установок, сжигающих тяжелые фракции, для обоих указанных потоков учитывают использование наилучших имеющихся методов.

Рис. 4. Разрушение побочных продуктов



1.7. Резюме: Что общего у органических процессов

Рис. 5 суммирует в общем виде многие из описанных процессов, включая хлорирование органических и неорганических сырьевых материалов, очистку продуктов, разделение потоков с целью рециркуляции (HCl, среднекипящие фракции), разрушение побочных продуктов (органические высококипящие фракции), продажа продуктов (низкокипящие фракции, HCl, конечные продукты).

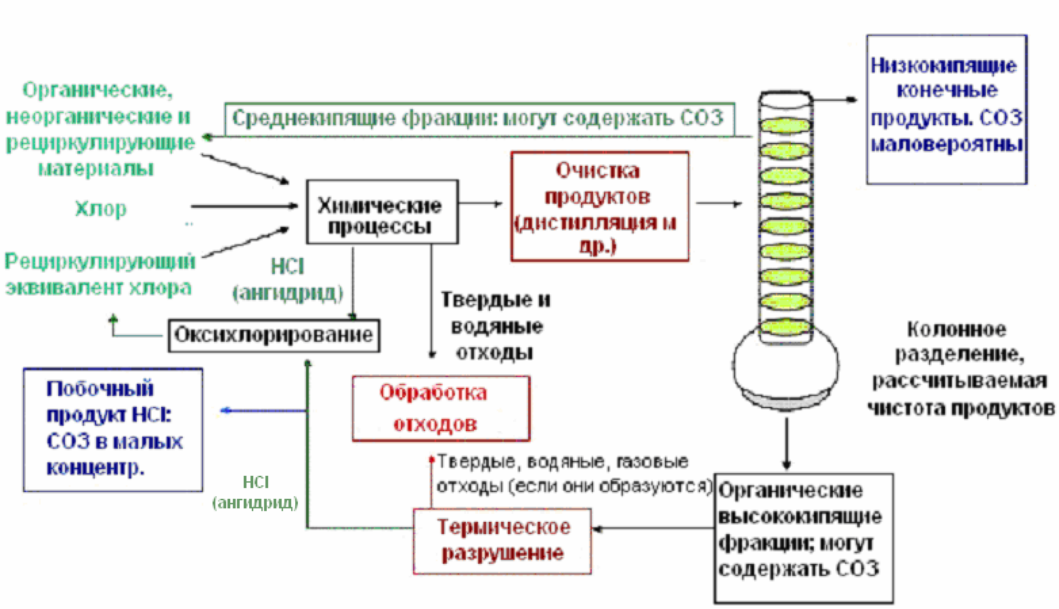
Агентство США по охране окружающей среды отмечает: «Постулируются четыре главных механизма образования галогенированных диоксинов и фуранов при производстве галогенированных органических химических веществ: (1) прямое галогенирование диоксинов или фуранов …; (2) реакция какого-либо ортогалогена с фенатом; (3) потеря галогена (например, хлора или брома) в галогенированном фенате с образованием галогенированных фуранов …; и (4) реакции между орто- и метазамещенными галогенами .» (EPA, 1997).

Механизм (1) допускает существование предварительно образованной кольцевой структуры ПХДД или ПХДФ; возможно негалогенированной. Механизмы 2–4 описывают реакции ароматических галогенидов или галогенированных фенолов. На количество ПХДД и ПХДФ, которые могут образоваться в данном технологическом процессе, влияет ряд

факторов, включая температуру, pH, катализатор и кинетику реакции (EPA, 1997). Влияние этих факторов можно изменять с помощью специфических химических условий, например, присутствием в реакции ароматических или алифатических органических материалов.

Аналогично, Фидлер (Fiedler с сотр., 2000) отмечает, что вероятность образования ПХДД/ПХДФ в химических процессах производства хлорсодержащих материалов уменьшается обычно в следующем порядке: хлорфенолы > хлорбензолы > алифатические хлориды > неорганические хлориды. Этот порядок также можно изменить созданием других условий реакции.

Рис. 5. Общая блок-схема органического процесса



1.8. Введение в неорганические химические процессы

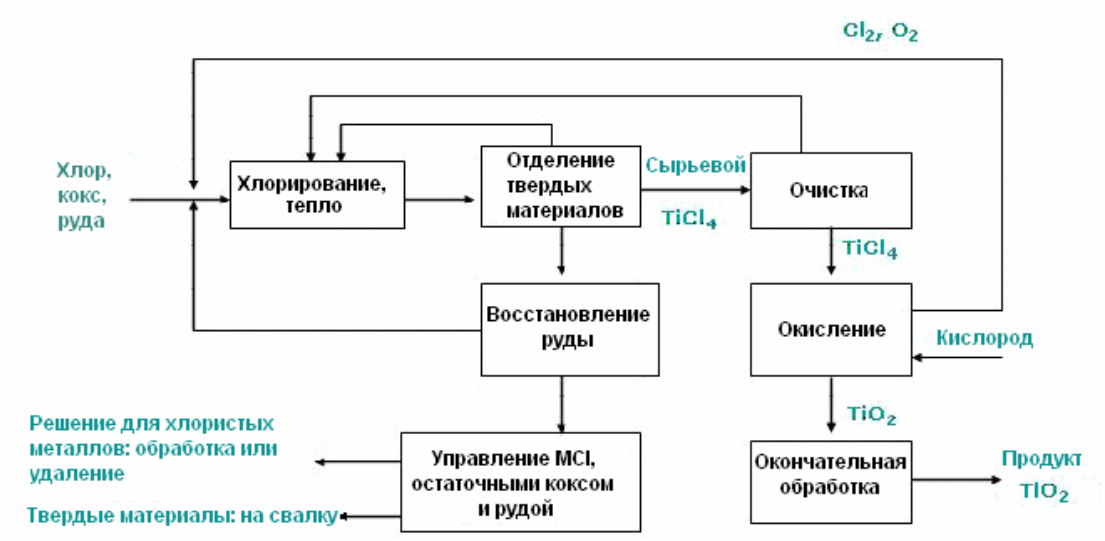
Хлор используют для образования неорганических веществ, при этом он или остается в конечном продукте ($NaOCl$, ClO_2, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, и т.д.) или просто участвует в процессе (TiO_2, Si). Указанные неорганические вещества могут использоваться или стехиометрически ($NaOCl$, ClO_2), или в качестве катализаторов ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, и т.д.). Имеется два технологических процесса с участием неорганических химических веществ, которые идентифицированы как процессы с образованием некоторых химических веществ, перечисленных в Приложении С: хлоридный процесс производства двуокиси титана (TiO_2) некоторыми изготовителями и производство безводного хлористого магния ($MgCl_2$), промежуточного продукта в производстве металлического магния. Другие процессы карбохлорирования металлов с целью очистки руд могут включать в себя аналогичные условия.

1.9. Двуокись титана

Существуют два процесса производства двуокиси титана (TiO_2): хлоридный процесс и сульфатный процесс. Они представляют собой интересный для изучения случай: первый процесс производит гораздо меньше отходов, но в некоторых обстоятельствах может приводить к стойким органическим загрязнителям. Второй процесс отличают гораздо большие количества отходов других категорий.

За последние 30 лет хлоридный процесс приобретает все большее значение благодаря его относительной компактности, рециркуляции участвующих в нем материалов, более высокому качеству продукта и значительно меньшему образованию отходов. Руда TiO_2 (например, рутил или ильменит), содержащая окислы других металлов, хлорируется при высокой температуре с образованием $TiCl_4$, стабильной дистиллируемой жидкостью. Галогениды других металлов удаляются после охлаждения. Затем $TiCl_4$ проходит очистку и окисляется с помощью O_2, высвобождая хлор, который рециркулирует в процессе. Этот окислительный процесс с термодинамической точки зрения предпочтительнее проводить при температурах выше 600° С. Обобщенная схема хлоридного процесса показана на Рис. 6, а более полное описание конкурирующего сульфатного процесса дается в следующем далее параграфе 3.1.

Рис. 6. Хлоридный процесс производства двуокиси титана



1.10. Безводный хлористый магний

Хлористый магний ($MgCl_2$) может быть получен путем реакции окиси магния (MgO) и кокса с элементарным хлором при 700–800° С. Подробности, касающиеся этого процесса и образующихся в нем выбросов, приведены в Разделе VI.B (iii) настоящих руководящих принципов (производство магния).

2. Возможные источники химических веществ, перечисленных в Приложении С

Главным для образования основной структуры ПХДД/ПХДФ является присутствие или генерация ароматических соединений. Эти материалы в некоторый момент времени должны быть хлорированы. В ЮНЕР (UNEP, 2003) отмечается, что образованию ПХДД/ПХДФ способствуют те химические процессы, в которых используются по отдельности или совместно элементарный хлор, высокие температуры, щелочная среда и какой-либо источник свободных радикалов.

2.1. Процесс оксихлорирования

Присутствие тепла, элементарного хлора, хлористой меди в качестве катализатора и органического материала делает процесс оксихлорирования потенциальным источником химических веществ, перечисленных в Приложении С. Ароматические соединения могут генерироваться в высокотемпературных процессах и могут также присутствовать в сырьевых питающих материалах, включая HCl или воздух. Условия в реакторе для оксихлорирования в некоторых отношениях аналогичны условиям на участках

мусоросжигающего устройства за зоной факела, но могут содержать (а могут и не содержать) аналогичные количества сажеподобного элементарного углерода или полициклических ароматических углеводородов, которые могут способствовать de novo синтезу ПХДФ (Lenoir с сотр., 2001; Web-сайт OxyVinyls). Однако создаваемые в этом процессе химические вещества, перечисленные в Приложении С, можно практически полностью удалить из продукта и изолировать их в высококипящих материалах (тяжелые фракции) с помощью процесса дистилляции.

Некоторые химические вещества, перечисленные в Приложении С, прилипают к частицам катализатора. В случае оксихлорирования в неподвижном слое они могут составлять часть отработавшего катализатора, который удаляется из эксплуатации. Этот материал можно обрабатывать термическим способом, разрушая абсорбированные органические вещества, либо отправлять на надежную закрытую свалку. В реакторах с кипящим слоем частицы катализатора претерпевают истирание и мелкие частицы могут захватываться потоком паров. В конечном счете эти частицы оказываются в твердых отходах или в биологических твердых остатках, удаленных в конце обработки воды.

2.1.1. Ацетиленовый процесс получения винилхлорида

В последние 50 лет использование сбалансированного процесса производства дихлорэтана с последующим крекингом его до винилхлорида в основном (но не полностью) заменило производство винилхлорида в ацетиленовом процессе. В ацетиленовом процессе окись кальция и углерод претерпевают совместное сильное нагревание с образованием карбида кальция (CaC_2). Когда CaC_2 реагирует с водой, образуется ацетилен. Винилхлорид получается в результате каталитической реакции добавления HCl к ацетилену. Благодаря все меньшему использованию этого процесса в наше время, когда существуют хорошо определенные аналитические методы обнаружения стойких органических загрязнителей, мало что известно о генерировании и концентрации таких веществ в продуктах и отходах этого процесса.

2.2. Другие технологические контакты с элементарным хлором

Существует анекдотическое свидетельство того, что контакт элементарного хлора с оборудованием, используемым в процессах с органическими веществами (уплотнения, прокладки, устройства из стекловолокна), которые могут содержать ароматические соединения, полициклические ароматические углеводороды или элементарный углерод, приводит к образованию химических веществ, перечисленных в Приложении С (обычно это ПХДФ). В некоторых процессах, в которых высококипящий материал или конденсат отделяется от производимого элементарного хлора и не рециркулирует в процессе, перечисленные в Приложении С химические вещества можно обнаружить в твердых или жидких сбросах.

2.3. Хлоридный процесс получения двуокиси титана

Присутствие кокса, хлора, металлов и высокой температуры может приводить к появлению ПХДД и ПХДФ, аналогичным получаемым при оксихлорировании. Можно ожидать, что в случае образования ПХДД и ПХДФ, они отделяются с потоками, содержащими остаточный кокс.

2.4. Уничтожение побочных продуктов

Существует три типа обработки отходов: сжигание, термическое окисление и каталитическое окисление опасных отходов. Некоторые подробности по каждому из этих типов представлены в главе, посвященной дихлорэтану и винилхлориду и приведенной в Европейской комиссии (2003b). Когда сжигают тяжелые фракции, образуются некоторые из химических веществ, перечисленных в Приложении С, как и при сжигании любых опасных отходов. Европейское бюро IPPC занимается в настоящее время составлением BREF по процессам сжигания отходов. Однако уже сейчас в США, Европейском Союзе и

Японии, помимо других стран, разработаны соответствующие юридические требования и наилучшие имеющиеся методы.

Процесс Catoxid® представляет собой каталитическое окисление органических веществ в кипящем слое. В этом процессе образуется поток HCl и CO_2, который отправляется целиком в реактор для оксихлорирования с целью внутренней рециркуляции (Рэндл, 1994).

2.5. Продукты

Многие продукты этих процессов проанализированы на присутствие химических веществ, перечисленных в Приложении С, и особенно ПХДД и ПХДФ. В общем случае продукты, получаемые в цепи хлор - каустическая сода - через – винилхлорид, имеют низкие концентрации таких загрязнителей; однако для этих и других продуктов концентрация стойких органических загрязнителей может зависеть от эффективности дистилляции или другого способа очистки.

3. Альтернативные процессы, позволяющие избежать образования химических веществ, перечисленных в Приложении С

Во многих случаях имеются альтернативные процессы, с помощью которых могут быть получены целевые продукты. Для процессов, в которых образуются химические вещества, перечисленные в Приложении С, могут быть найдены альтернативные варианты, не приводящие к образованию таких загрязнителей. В соответствии с Конвенцией (указания по альтернативным методам, приведенные в настоящем документе) и с проверенной производственной практикой, перед началом строительства новых производственных установок или существенной их реконструкцией, следует тщательно рассмотреть альтернативные процессы и технологии.

3.1. Сульфатный процесс получения двуокиси титана

Для получения TiO_2 имеется альтернативный промышленный процесс с использованием серной кислоты вместо хлора.

В сульфатном процессе получения TiO_2 руда высушивается, измельчается и сортируется с целью обеспечения эффективной сульфатации путем перемешивания с концентрированной серной кислотой в периодической или непрерывно протекающей экзотермической реакции варки. Контролируемые условия позволяют при минимальном использовании кислоты максимально увеличить превращение TiO_2 в растворимый в воде сернокислый титанил. Получаемую в результате сухую зелено-коричневую лепешку сульфатов металлов растворяют в воде или слабой кислоте, и раствор обрабатывают, добиваясь присутствия только железа в двухвалентном состоянии. Температуру раствора понижают, чтобы предотвратить преждевременный гидролиз, и раствор осветляют путем осаждения и химического хлопьеобразования. Затем очищенный раствор дополнительно охлаждают для кристаллизации крупнозернистого гептагидрата сульфата железа (известного под названием «мелатерит», $FeSO_4.7H_2O$), который изолируется в процессе и продается как побочный продукт.

Нерастворимую “грязь” промывают для утилизации щелока сернокислого титанила. Чтобы удалить конечные нерастворимые загрязнители, эту жидкость фильтруют, затем испаряют до получения точного состава. После этого осуществляется гидролиз с получением некой суспензии («пульпы»), состоящей преимущественно из кластеров коллоидной водной двуокиси титана.

Чтобы достичь необходимого размера частиц, тщательно регулируют процесс осаждения, для чего обычно пользуются внесением затравок либо образованием зародышей кристаллизации. Затем пульпу отделяют от материнского щелока и энергично промывают для удаления следов металлических загрязнений, используя при необходимости вещество, вызывающее образование хелатных соединений. Промытая пульпа обрабатывается

химическими веществами, которые регулируют физическую текстуру и действуют в качестве катализаторов на ступени кальцинирования. В зависимости от присадок, используемых перед кальцинированием, этот процесс может давать либо анатазные, либо рутильные кристаллические формы (Web-сайт Millennium Chemical Corporation).

Хлоридный процесс производит гораздо меньше отходов, но может привести к образованию небольших количеств химических веществ, перечисленных в Приложении С. Образование отходов в сульфатном процессе (включая серную кислоту и другие минеральные отходы) может быть в 10-20 раз больше, но для этого процесса отсутствуют данные об образовании химических веществ, перечисленных в Приложении С. Обмен ликвидации небольшого количества таких загрязнителей на образование больших количеств других поступающих в отходы материалов, возможно, и не оптимальный подход к решению экологических задач. Наилучшие имеющиеся методы могут зависеть от конкретной установки, поэтому их нужно рассматривать для каждого случая отдельно.

4. Основные и дополнительные меры

4.1. Наиболее важные основные меры

4.1.1. Дистилляция и внутренняя рециркуляция побочных продуктов

Дистилляция в основном используется для того, чтобы обеспечить чистоту продукта, достаточную для последующей обработки. Например, винилхлорид изготавливают путем оксихлорирования и очищают путем дистилляции. Дистилляцию проводят тщательно, чтобы предотвратить возможность разрушения последующего процесса полимеризации загрязняющими веществами. Ненасыщенные материалы, которые могут действовать как сомономеры, конкурирующие в процессе полимеризации, и насыщенные или ароматические материалы, склонные к реакциям со свободными радикалами, отличным от реакций полимеризации, могут отрицательно сказываться на кинетике реакций полимеризации.

Дистилляция и высокая степень чистоты важны для хорошего производства. Дистилляционные системы могут быть спроектированы для реализации сепарации материалов с близкими либо далеко отстоящими друг от друга точками кипения. Точки кипения химических продуктов прямого процесса хлорирования и точки кипения конкурирующих загрязняющих веществ позволяют на практике разделять эти вещества. Кроме того, их точки кипения отличаются от точек кипения химических веществ, перечисленных в Приложении С, вполне достаточно для того, чтобы можно было достичь практически полного разделения потоков. В документе Европейской комиссии (European Commission, 2003b) отмечается, что очищенный дихлорэтан не содержит значительных количеств ПХДД/ПХДФ.

В процессе разрушения хлорированных побочных продуктов учитывается сбор и повторное использование HCl (Web-сайт Vinnolit). Это представляется даже более важным, потому что небольшие изменения в образовании стойких органических загрязнителей перед ступенью дистилляции не отражаются на качестве целевых продуктов после дистилляции.

Дистилляция является средством отделения целевого продукта от непреднамеренных побочных продуктов и используется в химической промышленности всюду, начиная от производства потребительских товаров и кончая пестицидами. Освоение конструкции и эксплуатации дистилляционной аппаратуры в принципе относительно простое дело. Количество остаточного побочного продукта, содержащегося в промышленном продукте, может быть сведено к минимуму с помощью соответствующей конструкции и эксплуатации дистилляционной аппаратуры. Реализация более полного разделения материалов с точками кипения, которые не так далеко отстоят друг от друга, как например, у винилхлорида и у различных побочных продуктов с меньшим молекулярным весом, является большей частью делом правильного выбора конструкции, а также строительных и эксплуатационных расходов. Различия в концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении С

и содержащихся в промышленном продукте, могут быть объяснены различиями в местном регламентировании продуктов.

4.1.2. Устранение углеродных электродов в производстве хлора и каустической соды

В старой технологии при производстве хлора и каустической соды использовались графитовые аноды. Остаточные материалы, обнаруживаемые в этих элементах, содержали значительные количества ПХДД и особенно ПХДФ (UNEP, 2003). Эту проблему устранили в большинстве стран мира после изобретения Г.Б. Беэром (H.B. Beer) в 1965 году покрытого титанового анода и последующей замены графитовых анодов в этих процессах (European Commission, 2003a). Учитывая, что старая технология все еще используется, ее нельзя признать наилучшим имеющимся методом.

4.1.3. Устранение щелочной обработки 1,2,4,5-тетрахлорфкенола и 2,4,5-трихлорфенол

Производство 2,4,5-трихлорфенола осуществляли с помощью щелочной обработки 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Этот хлорированный фенол в присутствии избытка щелочи мог образовывать значительные количества такого побочного продукта как тетрахлордибензо-п-дилксин (ТХДД). Этот процесс не является наилучшим имеющимся методом.

4.1.4. Устранение фенольного пути получения хлоранила

Этот процесс описан в документе ЮНЕП (UNEP, 2003). Хлоранил (2,3,5,6-тетрахлор-2,5-парахинон) является промежуточным продуктом для производства диоксазиновых красителей. Когда он готовится путем хлорирования фенола или анилина с помощью элементарного хлора, в качестве побочных продуктов образуются значительные количества ПХДД/ПХДФ. Этот процесс не является наилучшим имеющимся методом. Хлорирование гидрохинона с помощью HCl дает гораздо более чистый продукт.

4.1.5. Модифицированное производство пентахлорфенола и пентахлорфената натрия

Нижеследующие процессы также описаны в документе ЮНЕП (UNEP, 2003). В промышленности известны три пути получения пентахлорфенола: хлорирование фенола с помощью Cl_2 над поверхностью катализатора; гидролиз гексахлорбензола (ГХБ) с помощью едкого натра; и термолиз ГХБ. Первый из них наиболее общепринят в настоящее время. Пентахлорфенат натрия можно получить с помощью гидролиза ГХБ или, что является более обычным, обработкой пентахлорфенола едким натром.

В случае обоих продуктов тщательное регулирование условий реакции (например, температуры, скорости подачи хлора и чистоты катализатора) приводит к значительному уменьшению микрозагрязнителей ПХДД. В США выброс этих материалов был уменьшен с приблизительно 3–4 мг I-TEQ/кг в середине и конце 80-х до приблизительно 1 мг I-TEQ/кг после 1988 г. (EPA, 2001).

Кроме того, технологические установки, использующие продукты, изготовленные в названных выше процессах, должны исследовать необходимость проведения своих собственных дополнительных мер, особенно практических методов удаления отходов, применяя наилучшие имеющиеся методы.

4.2. Менее важные основные меры

4.2.1. Использование водорода при оксихлорировании

Чистота сырья в процессе оксихлорирования может внести свой вклад в образование побочных продуктов, хотя проблема как правило заключается в присутствии низких уровней ацетилена, который обычно присутствует в HCl, получаемой в процессе крекинга дихлорэтана. Ацетилен, подаваемый в реактор для оксихлорирования, можно было бы в принципе преобразовать в сильно хлорированные продукты C_2, а хлорированные продукты

C_2 могут приводить к образованию хлорированных ароматических соединений путем циклотримеризации (Web-сайт OxyVinyls, страницы по технологии оксихлорирования и технологии гидрогенизации). Избирательная гидрогенизация этого ацетилена в этилен и этан в реакторе до проведения реакции оксихлорирования широко используется в качестве меры, позволяющей избежать синтез побочных продуктов и особенно полихлорированных алифатических соединений. (См. Рис. 2).

4.2.2. Техническое обслуживание катализаторов и регулирование равномерности температурного распределения

Реакторы с кипящим слоем обычно имеют лучшее распределение температуры и более равномерную работу, хотя упоминавшееся ранее прилипание частиц катализатора может вызвать унос катализатора в другие потоки технологической установки. В случае реакторов оксихлорирования в неподвижном слое правильное заполнение и обслуживание катализатора позволяет уменьшить перегретые участки и загрязнение каталитического слоя, потерю производительности и возможность образования высокомолекулярных продуктов. Чтобы поддерживать эффективность работы катализатора, слой катализатора меняют на регулярной основе.

4.2.3. Уменьшение ароматических углеводородов в сырье, поступающее в реакторы оксихлорирования

В двух патентах указывается предварительная обработка воздуха или HCl, используемых в процессе оксихлорирования для удаления ароматических соединений, которые по-видимому являются исходными материалами для образования различных стойких органических загрязнителей (Cowfer, Johnston и Popiel 1998, 2001). Эта запатентованная технология является собственностью фирмы и как таковая не может быть пригодна для осуществления в качестве наилучшего имеющегося метода, но она указывает на еще один основной подход.

4.3. Дополнительные меры

4.3.1. Наилучшие имеющиеся методы для использования в практике обработки отходов

Назначение дистилляции или иной ступени очистки состоит в отделении целевого продукта от побочных продуктов и в концентрации химических веществ, перечисленных в Приложении C, в потоке побочных продуктов. Существует ряд процессов, которые в состоянии обрабатывать потоки побочных продуктов, многие из которых описаны в разделе V.A настоящих руководящих принципов. В этой связи альтернативы процессу сжигания, описанные в этом разделе, могут быть также пригодны для решения задачи разрушения перечисленных в Приложении C химических веществ.

5. Выводы по принимаемым мерам

Следует: Изменить процессы так, чтобы уменьшить образование химических веществ, перечисленных в Приложении C. Внедрить технологические ступени, на которых обрабатываются загрязнения, присутствующие в сырьевых материалах, и проводить тщательное техническое обслуживание в условиях эксплуатации. Там где позволяют физические свойства, очищать продукты путем дистилляции. Сделать рециркуляцию непреднамеренно образованных высокомолекулярных побочных продуктов неотъемлемой частью технологического процесса.

6. Эксплуатационные нормативы допустимого загрязнения и меры

6.1. Эксплуатационные нормативы допустимого загрязнения

Эксплуатационные нормативы могут быть установлены на местах в разрешениях, выданных отдельным заводам, и они варьируются. Выброс такого побочного продукта как ПХДД/ПХДФ упоминается в Уставе Европейского Совета производителей винила и

отражен в процессе OSPAR (Осло-Парижская конвенция о защите морской окружающей среды северо-восточной Атлантики) в виде Решения 98/4 и принятия наилучшего имеющегося метода в виде Рекомендации 96/2 PARCOM (Парижская комиссия). Эта норма составляет 1 мкг TEQ/тонну оксихлорированного выброса в воду. Предельные выбросы в атмосферу, приведенные в Уставе Европейского Совета производителей винила, составляют 0,1 нг TEQ/нм^3 (Web-сайт ECVM).[1] Этот предел соответствует установленному Европейским Союзом пределу для выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу из мусоросжигающих печей.

В Японии выбросы в атмосферу из сжигающих устройств регулируются в соответствии с величиной технологической установки и тем, является ли она новой или реконструированной. Мощные новые мусоросжигающие печи должны удовлетворять норме 0,1 нг TEQ/нм^3. Выбросы в воду из таких процессов ограничиваются нормой 10 пг TEQ/л стока. Предельные нормы в других регионах и странах обычно согласуются с правилами, установленными на местах для установок, сжигающих опасные отходы.

6.2. Эксплуатационные меры

Эти меры могут включать в себя проведение химических анализов для выбрасываемых потоков и в некоторых районах отчетность по стойким органическим загрязнителям перед канцелярией по вопросам выброса и передачи загрязнителей, например перед Управлением по токсичным выбросам в США (EPA 2004; Интернет-сайт CCC).

[1] 1 ng (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); нм^3 = нормальный кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C and 101,.3 кПа. Информация по измерениям токсичности приведена в Разделе I.C, параграф 3 настоящих руководящих принципов.

Приложение I. Синтез потребительских химических веществ

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
Хлор, едкий натр	$NaCl + H_2O \rightarrow Cl_2 + NaOH + H_2$ См. Европейская комиссия, 2003a, 2003b; презентация экспертной группы	Более обычен	
Органические вещества			
Хлористый аллил	Прямое хлорирование пропилена > 300° C Пиролиз 1,2-дихлорпропана	Более обычен Менее обычен	HCl Хлорированные олефины, HCl
Хлораниловый краситель	См. ЮНЕП 2003		
Хлоропрен (2-хлор-1,3-бутадиен)	$C_2H_2 + CuCl/NH_4Cl \rightarrow$ винил ацетилен + HCl → хлоропрен Паровая фаза: бутадиен + $Cl_2 \rightarrow$ 1,4 и 3,4 дихлор; изомеризованный (катализатор Cu) до 3,4 дихлор; HCl через NaOH; дистиллированный для отделения низкокипящих моно-Cls; 3,4-ди; 1,4-di; тяжелые фракции	Менее обычен Более обычен	 NaCl; перехлорированные продуты
Хлорированные бензолы	Паровая фаза: бензол + хлор + HCl Жидкая фаза: $Cl_2/FeCl_3$ для получения смеси; регулируется количеством хлорирующего агента (мономеры); некоторые другие специальные процессы для определенных изомеров ; материалы с высоким содержанием Cl могут выпадать в осадок.	Менее обычен Более обычен	Смешанный продукт HCl

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	Очищаются дистилляцией и кристаллизацией; разделение затруднено		
Эпихлоргидрин	Хлористый аллил + HOCl (хлористая вода) → хлоргидрины глицерина + $NaOH/(CaOH)_2$ → эпихлоргидрин Десорбированный паром затем дистиллированный Кроме того: пропилен + O_2 (промотированный катализатор) → аллилацетат → аллиловый спирт + Cl_2 → хлористый аллил	Более обычен	Гидролизованный продукт; полимеры
Изоцеануратовые дезинфицирующие средства	Изоцеануровая кислота + NaOH + Cl_2		
Фосген	CO + Cl_2 используемые практически немедленно для производства поликарбоната и полиуретана		
Хлорированные фенолы	Мало хлорированные фенолы; фенол + Cl_2; различные катализаторы кислоты Льюиса; $FeCl_3$, $ZnCl_2$	Более обычен	
Пентахлорфенол (ПХФ)	Фенол + Cl_2; $AlCl_3$ в качестве основного промышленного катализатора; 100–180° C Гексахлорбензол (ГХБ) + NaOH	Более обычен Менее обычен	HCl NaCl
Пентахлорфенолят натрия	ПХФ + NaOH	Более обычен	NaCl

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	ГХБ + NaOH	Менее обычен	NaCl
Дихлорэтилен ($ViCl_2$)	1,1,2-трихлорэтан + NaOH или $Ca(OH)_2$; может также быть сопутствующим продуктом высокотемпературного хлорирования материалов C_2	Более обычен	NaCl or $CaCl_2$
Винилхлорид (ВХ)	Ацетилен + HCl → винилхлорид; катализатор Hg Этилен + Cl_2 → ЭДХ (прямой; катализатор Fe); HCl + O_2 + этилен → ЭДХ (оксихлорирование; катализатор Cu) См. Европейская комиссия, 2003a, 2003b; презентация экспертной группы	Менее обычен Более обычен	
Продукты C_1			
Хлористый метил	CH_4 + Cl_2 с помощью тепла или света CH_3OH + HCl → CH_3Cl	Более обычен Более обычен	
Другие хлорированные метаны	CH_3Cl + Cl_2 с помощью тепла или света → CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 CS_2 + Cl_2 → S_2Cl_2 + CCl_4 CS_2 + S_2Cl_2 → S + CCl_4	Более обычен Менее обычен	
Продукты C_2			
Хлорированные этаны			
1,1-di	ВХ + HCl/$FeCl_3$	Более обычен	
1,2-ди (ЭДХ)	Этилен + Cl_2 → ЭДХ (катализатор Fe) (прямое хлорирование)	Более обычен	

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
	Этилен + HCl + O_2 (катализатор Cu) → ЭДХ (оксихлорирование)		
1,1,1-три	1,1-ди + Cl_2 (фотохимический)	Более обычен	HCl
	1,1,2-tri → 1,1,1-три Этан + Cl_2	Более обычен Менее обычен	
1,1,2-три	ВХ + Cl_2 ЭДХ + Cl_2	Более обычен Более обычен	 HCl
1,1,1,2-тетра, 1,1,2,2-тетра	ЭДХ + Cl_2 (может включать оксихлорирование) C_2H_2 + Cl_2 C_2H_4 + Cl_2	Более обычен Более обычен	HCl HCl
1,1,1,2,2-пента	ТХЭ + Cl_2 → пента		
Хлорированные этилены			
Трихлорэтилен (ТХЭ) и перхлорэтилен (тетрахлорэтилен) (ПХЭ)	ЭДХ + Cl_2 → ТХЭ + ПХЭ ЭДХ + Cl_2 → ПХЭ +CCl_4 2 CCl_4 → ПХЭ ЭДХ +Cl_2 +O_2 → ПХЭ/ТХЭ Тетрахлорэтаны + тепло → ТХЭ Пентахлорэтан + тепло → ПХЭ	Более обычен Более обычен Более обычен Более обычен Более обычен Менее обычен	HCl HCl HCl HCl
Неорганические вещества			
HCl	Побочный продукт; соль + серная кислота; водород + хлор; восстановлен из сожженных хлорированных органических веществ	Более обычен	

Вещество	Процесс	Использование процесса	Сопутствующие продукты
TiO_2	C, Cl_2, руда TiO_2 → $TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2$ Руда $TiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Ti(SO_4)_2 \rightarrow TiO_2$	Более обычен Менее обычен	Cl_2, recycle sulphates
$FeCl_3$	Железо или окись железа + HCl → $FeCl_3$		
Гипохлориты	Na: $2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl$ Ca: $Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2$ также с использованием NaOCl , помогающего удалить хлор; регенерированы, затем высушены		NaCl $CaCl_2$
$ZnCl_2$	$Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2$		
ClO_2	Образуется из $HClO_2$ или $NaClO_3$		

Ссылки на литературу

Carroll W.F., Borrelli F.E., Jacobs R.A., Lewis J.W., McCreedy R.L., Tuhovak D.R. and Weston A.F. 1997. “Characterization of Emissions of Dioxins and Furans from Ethylene Dichloride (EDC), Vinyl Chloride (VCM) and Polyvinyl Chloride (PVC) Facilities in the United States: II, IIa Wastewater Treatment Solids and Aqueous Hydrochloric Acid.” *Organohalogen Compd.* 32:447–450.

CCC (Chlorine Chemistry Council). *Total Releases (of PCDD/F) for 2000 and 2001*. www.trifacts.org/table.html.

ChEResources. *Distillation – ChE Links*. www.cheresources.com/l_distillation.shtml.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 1998. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Air Oxychlorination of C_1-C_3 Hydrocarbons*. US Patent 5,750,812.

Cowfer J.A., Johnston V.J. and Popiel L. 2001. *Method for Reducing Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds during Oxychlorination of C_1-C_3 Hydrocarbons*. US Patent 6,177,599.

ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers). *Industry Charter for the Production of VCM and PVC*. www.ecvm.org/img/db/SPVCcharter.pdf.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA-454/R-97-003. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, Washington, D.C.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2001. *Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ncea/dioxindb.htm.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. *TRI Explorer*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/triexplorer/.

European Commission. 2003a. *Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. ippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

European Commission. 2003b. *Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es/pages/BActivities.cfm.

Fiedler H., Hutzinger O., Welsch-Paulsch K. and Schmiedinger A. 2000. *Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchain.* Final Report. Study on behalf of the European Commission, DG Environment. University of Bayreuth.

Lenoir D., Wehrmeier A., Sidhu S.S. and Taylor P.H. 2001. "Formation and Inhibition of Chloroaromatic Micropollutants Formed in Incineration Processes." *Chemosphere* 43:107–114.

Millennium Chemical Corporation. *Titanium Dioxide Manufacturing Processes*. www.millenniumchem.com/.

OxyVinyls. *Direct Chlorination*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/DirectChlorination.html.

OxyVinyls. *Hydrogenation Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Hydrogenation.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination – Fixed Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFixedBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination – Fluid Bed Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/OxyFluidBed.html.

OxyVinyls. *Oxychlorination Technology*. www.oxyvinyls.com/tech_licensing/Oxychlorination.html.

Randall P.M. 1994. "Pollution Prevention Strategies for Minimization of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry." *Environmental Progress* 13:269–277.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Vinnolit. *VinTec By-product Recovery Process*. www.vinnolit.de/lizenz/recover.htm.

Vinnolit. *VinTec EDC Oxychlorination Process*. www.vinnolit.de/lizenz/oxy.htm.

Wiley Interscience. 2000. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York.

World Chlorine Council. 2002. *Products of the Chlorine Tree*. worldchlorine.com/publications/pdf/chlorine.pdf

VI.G. Крематории

Резюме

С давних пор и по настоящее время кремация являлась важной и принятой в обществе религиозной и культурной практикой, применяемой во многих культурах и странах при смерти людей. Во многих случаях кремация является неотъемлемой частью религиозной практики и похоронного ритуала определенной страны или культуры, в других случаях – это добровольная альтернатива захоронению. Данные руководящие принципы не являются попыткой изменить такую практику или приуменьшить ее значение для придерживающихся ее людей. Напротив, для тех стран, где кремация практикуется в соответствии с положениями Стокгольмской конвенции, данные руководящие принципы могут предложить подходы, позволяющие свести к минимуму или устранить образование и выбросы в процессе кремации химических веществ, перечисленных в Приложении С.

Образование и выбросы ПХДД, ПХДФ, ГХБ и ПХБ из крематориев возможны вследствие присутствия этих хлорированных материалов, предшественников и хлора на трупах и некоторых сжигаемых вместе с трупами изделиях из пластика. Меры по минимизации образования и выброса химических веществ, перечисленных в Приложении С, включают устранение хлорированных материалов, конструкцию крематориев, предусматривающую температуру печи в 850° С, двухсекундное время удержания дымовых газов в зоне горения и достаточное количество воздуха для обеспечения сгорания. Крупные новые крематории должны также оборудоваться воздухоочистными устройствами для минимизации выбросов сернистого газа, хлористого водорода, угарного газа, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей. Применительно к ПХДД/ПХДФ может быть эксплуатационный уровень < 0.1 нг TEQ/нм^3.

1. Описание процесса

Кремация – это уничтожение трупа путем сжигания. Такой процесс может быть либо неконтролируемым открытым сжиганием на погребальных кострах, либо контролируемым сжиганием в кремационной печи, установленной в крематории. Применительно к целям настоящего документа рассматриваются только кремационные установки в связи с задачей предотвращения выбросов стойких органических загрязнителей, и не рассматривается открытое сжигание. Однако отмечается, что в некоторых странах культурная и общественная практика может определять, какие процессы будут использоваться для устранения трупов. Поэтому рассмотрение и учет этих вопросов является важным.

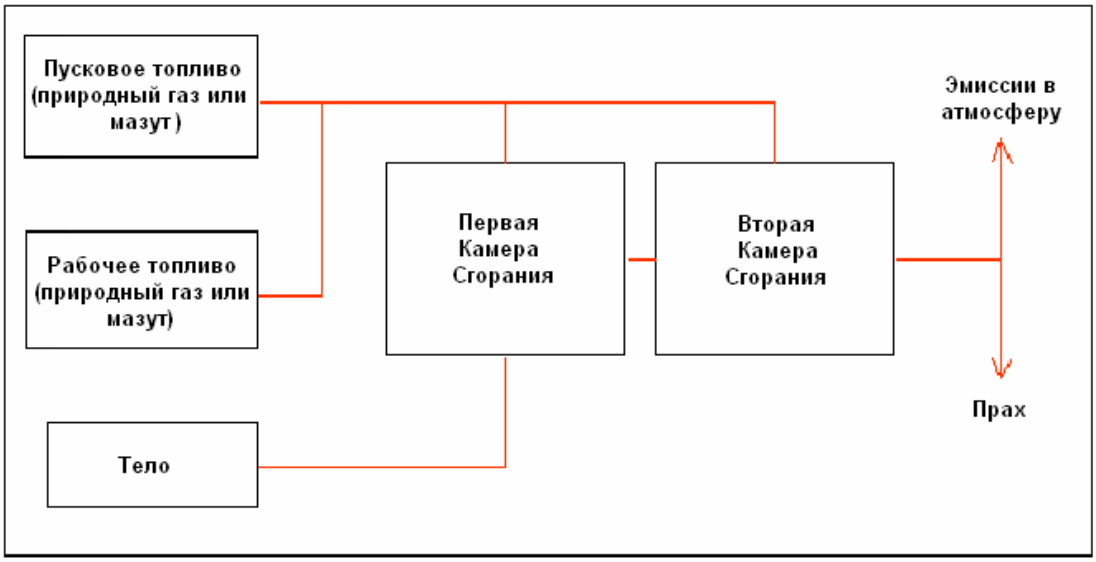
Крематории обычно состоят из двух камер сгорания (Рисунок 1). В первой, или основной, находится печь, в которую поступает гроб. Печь снабжена вентиляторной воздушной продувкой и одной или двумя вспомогательными сжигателями (обычно в 200–300 kW). Печи обычно работают на газе, хотя в некоторых местностях топливом может служить нефть. Есть также несколько конструкций крематориев с электропечами. Основные камеры обычно имеют объем в 1.5 - 2.5 м^3. Сжигание гроба и трупа происходит на стационарном поде, и газы горения, продукты неполного сгорания и увлеченные взвешенные частицы, образуемые в данном процессе, далее поступают во вторую камеру сгорания.

Во второй камере может подаваться дополнительный воздух для сгорания и имеется система дожигателя для обеспечения полного сгорания. Вторая камера иногда также используется для предварительного подогрева воздуха, подаваемого в первую камеру.

Дымовые газы выводятся из крематория либо посредством эксгаустера, либо эжекторной системы. Очень в немногих странах требуется инсталлировать воздухоочистное

оборудование на выходе крематория, но в тех случаях, когда оно устанавливается, это обычно система сухой инжекции/фильтрации. В этой системе соответствующий абсорбент, например смесь известкового порошка и активированного угля, впрыскивается в поток охлажденного газа, после чего с помощью эффективного мешочного фильтра улавливается впрыснутый порошок вместе с захваченными им частицами. В типичном случае, например в Великобритании, дымовые газы выбрасываются прямо в атмосферу через трубу без каких-либо воздухоочистных установок.

Рисунок 1. Схема типичного процесса кремирования



Многие крематории по всему миру имеют устаревшую конструкцию с меньшей по размеру второй камерой, с кратким временем удержания газа и, зачастую, без дожигателя. Старые крематории часто управляются вручную, и оператор принимает решение относительно длительности сжигания и подачи воздуха.

Чрезвычайно важно помнить, что в любых дискуссиях по вопросу конструкции и эксплуатации крематориев обсуждается процесс, связанный с устранением человеческих останков. Поэтому такие дискуссии должны проводиться достойно, с пониманием того, что иногда может возникнуть конфликт между этическими и культурными требованиями с одной стороны, и экологическими пожеланиями, с другой.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование и выбросы полихлорированных дибензо-п-диохинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и гексахлорбензола (ГХБ) из крематориев возможны вследствие присутствия этих материалов, предшественников и хлора на трупах и некоторых сжигаемых вместе с трупами изделиях из пластика (например, материалы для отделки гроба, которые в некоторых странах более не используются). Однако, хотя проводились измерения выбросов ПХДД/ПХДФ из крематориев, имеется крайне мало данных по эмиссиям ПХБ и ГХБ. Поэтому об уровнях выбросов ПХБ и ГХБ из таких источников можно судить с гораздо меньшей уверенностью, чем в отношении выбросов ПХДД/ПХДФ.

2.1. Общая информация по эмиссиям крематориев

Образование и выбросы ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ из крематориев возможны вследствие присутствия этих материалов, предшественников и хлора на трупах и в некоторых сжигаемых вместе с трупами изделиях из пластика. Выбросы в атмосферу состоят из

оксидов азота (NO_x), угарного газа (CO), сернистого газа (SO_2), взвешенных частиц, металлических соединений, органических соединений и ПХДД/ПХДФ.

Как отмечалось выше, некоторые крематории оборудованы воздухоочистными установками, например, с блоком инжекции извести и активированного угля и тканевыми фильтрами. Однако, у большинства крематориев оборудование либо минимальное (камера сжигания и труба) либо более усовершенствованное, со второй камерой сжигания и дожигателями.

2.2. Выбросы в атмосферу ПХДД/ПХДФ

ПХДД/ПХДФ образуются при неполном сгорании либо при синтезе de novo, когда в поступающих материалах или отходящих газах присутствуют органические вещества и соединения хлора.

Хотя считается, что ПХДД/ПХДФ, ПХБ и ГХБ разрушаются при высоких температурах (выше 850° C) в присутствии кислорода, синтез ПХДД/ПХДФ de novo возможен при охлаждении газов горения в течение увеличенного периода времени в пределах температурного окна, способствующего их повторному образованию (между 200° и 400° C). Такое окно может присутствовать в системах очистки, оборудовании для рекуперации энергии и в менее нагретых участках печи, например, во впускной зоне. Для предотвращения синтеза de novo, при конструировании охлаждающих систем предусматривается минимальное время удержания в вышеозначенном температурном диапазоне.

Во многих странах оборудование для кремации устанавливается в старых, не предназначенных для этого сооружениях. Поэтому там часто прокладывают длинные горизонтальные трубы, где эксплутационная температура приходится на окно повторного образования. В таких системах также осаждаются взвешенные частицы, часто содержащие адсорбированные прекурсоры, что дополнительно способствует реакциям повторного образования.

Например, в Великобритании общее требование по крематориям составляет показатель концентрации ПХДД/ПХДФ в выбросах менее 0.1 нг TEQ/м^3 стандартизованного при 11% кислорода, сухом газе, и при стандартных температуре и давлении (0º C, 101.3 кПа).[2] Однако, для подтверждения соответствия требуется только выполнение технических требований по сгоранию в отношении минимального времени удержания, температуры и кислорода во второй камере.

В ходе обсуждения обновленного руководства по регуляторным нормам был представлен обзор по выбросам типичных крематориев. В этом обзоре приводились показатели ПХДД/ПХДФ от 0.01 до 0.12 нг I-TEQ/м^3, концентрации ПХБ были низкими, хотя значимую роль при оценке выбросов играет предел обнаружения.

2.3. Выбросы в другие сектора окружающей среды

В соответствии с предназначением данного процесса, обращение с прахом рассматривается с этических позиций и зачастую не подлежит контролю. Однако, внутри камер крематория и дымовых путей часто образуются отложения, которые удаляются в процессе технического обслуживания. В Великобритании такие материалы закапываются на территории крематория (так же, как металлы, извлеченные из печи и золы). Федерацией Британских организаций контроля за кремированием и Обществом кремирования Великобритании было проведено небольшое исследование по замеру уровней ПХДД/ПХДФ в золе и прахе (Edwards 2001). Обнаруженные уровни были достаточно низкими и не представляют значительного потенциального риска.

---

[2] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм). Информация по измерениям токсичности приводится в разделе I.C, параграф 3 настоящего руководства.

3. Рекомендуемые процессы

3.1. Общий обзор

Конструкция крематориев должна быть рассчитана на температуру в печи в 850º С, двухсекундное время удержания газов горения и достаточный избыточный объем воздуха для обеспечения горения. Конструкции, не отвечающие данным критериям, не должны сооружаться, за исключением тех случаев, когда доказано, что они могут функционировать без значительных выбросов стойких органических загрязнителей.

К более крупным сооружениям, подпадающим под Директиву ЕС по комплексному предотвращению загрязнения и контролю, могут также предъявляться требования по системам контроля загрязнения воздуха, обеспечивающим нормативы по выбросам в атмосферу прочих загрязняющих веществ. Такие системы могут, например, включать установки селективного некаталитического восстановления для контроля уровня NO_x, инжекции извести для улавливания кислых газов (SO_2 и HCl), инжекции углерода для улавливания ртути и ПХДД/ПХДФ, и тканевой фильтрации для улавливания взвешенных частиц.

3.2. Наилучшие имеющиеся методы

Наилучшие имеющиеся методы – это методы, учитывающие как технические, так и управленческие аспекты. Контроль уровня стойких органических загрязнителей включает:

- Крематорий, отвечающий требованиям по показателям минимальной температуры, времени удержания и подачи кислорода, и в отношении которого такое соответствие требованиям подтверждено на практике;
- Адекватное оборудование воздухоочистки (для контроля за стойкими органическими загрязнителями такое оборудование должно будет включать управление температурными режимами для регулирования времени удержания в окне повторного образования, блок инжекции угольного порошка и тканевую или равноценную фильтрацию);
- Камеры сгорания и кожухи должны выполняться максимально герметично и работать при сниженном давлении для минимизации выбросов дымовых газов;
- Температура газов должна контролироваться для обеспечения соответствия систем минимальным температурным критериям (посредством использования дополнительных топливных горелок) и наличия внутренней блокировки загрузки при падении температуры ниже минимального уровня;
- Должен проводиться мониторинг уровней кислорода и угарного газа в отходящих газах, связанный с системой контроля для обеспечения адекватной воздухоподачи и решения каких-либо возникающих проблем горения;
- Механизированная загрузка и подача гробов с целью минимизации риска воздействия вредных веществ на операторов;
- Сооружения для хранения гробов, снабженные охлаждающими установками, замками, защитой от грызунов и птиц, а также системой устранения запахов;
- Гробы и фурнитура должны изготовляться из горючих материалов. Необходимо устранить использование или размещение в гробах предметов, содержащих ПВХ, металлы и хлорсодержащие вещества;
- Эффективное операционное управление, техосмотры и профилактические обслуживание блоков, выход из строя которых может оказать воздействие на окружающую среду посредством выброса стойких органических загрязнителей;

- Должны быть определены должностные обязанности операторов и предоставлена соответствующая подготовка;
- Применение нормативов по предельно допустимым выбросам и мониторинг выбросов для подтверждения соответствия нормативам по выбросам стойких органических загрязнителей.

Наилучшие имеющиеся методы по прочим видам загрязняющих веществ в данном перечне не рассматривались. Необходимо также признать возможные значения иных факторов при определении наилучших имеющихся методов в отношении того или иного сооружения (например, соображения водо- и энергопотребления).

3.3. Наилучшие виды природоохранной деятельности

С точки зрения наилучших видов природоохранной деятельности, страны должны прежде всего стремиться создавать сооружения, соответствующие требованиям по минимальной температуре в печи, времени удержания и потребности в кислороде. Следует отметить, что для соблюдения местных регуляторных норм в отношении эмиссий и качества атмосферного воздуха может потребоваться установка воздухоочистного оборудования для улавливания веществ, отличных от стойких органических загрязнителей.

В случае, когда установлено воздухоочистное оборудование и оборудование термо-рекуперации, конструкция такого оборудования должна учитывать риск de novo образования ПХДД/ПХДФ посредством минимизации времени удержания материала в температурном окне повторного образования. Необходимо подтвердить безопасность эмиссии таких сооружений в отношении стойких органических загрязнителей путем проведения соответствующих замеров при введении установки в эксплуатацию.

4. Основные и дополнительные меры

4.1. Основные меры

Основные меры – это меры по предотвращению загрязнений, позволяющие сократить или устранить образование и выбросы стойких органических загрязнителей. Такие меры включают:

4.1.1. Конструкция кремационных печей

Конструкция кремационной печи должна обеспечивать поддержание минимальной температуры в 850º С в процессе загрузки, сжигания и извлечения золы трупа и гроба, при времени удержания газа в 2 секунды и достаточном количестве кислорода для обеспечения деструкции остаточных загрязнителей.

Для обеспечения названных требований конструкция должна включать вторую камеру сгорания с дожигателями или воздушной инжекцией. Особое внимание должно уделяться обеспечению достаточного размера второй камеры и обеспечению необходимого объема (объем потока после последней инжекции горючего или воздуха при минимальной температуре газа в 850º С по всему объему).

4.1.2. Подготовка к кремации

Необходимо избегать присутствия ПВХ, металлов и других загрязнителей (особенно соединений хлора) в материале гроба и отделки для снижения образования стойких органических загрязнителей в ходе неполного сгорания или синтеза de novo. Адекватный подбор материалов может способствовать эффективному сокращению выбросов загрязнителей.

4.1.3. Топливо

Необходимо свести к минимуму использование регенерированного из отходов топлива и иных видов топлива, потенциально загрязненного стойкими органическими загрязнителями.

Такое топливо не должно использоваться при запуске печи, когда температуры ниже 850º С и условия в печи могут быть нестабильными. Более крупные крематории должны быть рассчитаны на самоподдерживающееся горение в печи и минимальное использование топлива.

4.1.4. Эффективный контроль за сгоранием

Три принципа лежат в основе эффективного контроля за сгоранием в крематории:

- Поддержание температуры на входе и выходе второй камеры на уровне, превышающем 850° С;
- Поддержание концентрации кислорода (и, следовательно, избыточного воздуха) в пределах второй камеры на уровне большем, чем 6% от объема;
- Удержание газов горения в пределах второй камеры по меньшей мере в течение 2 секунд.

4.1.5. Эффективное управление процессом

Необходимо использовать системы управления процессом для поддержания стабильности процесса и работы печи при таких параметрах, которые обеспечат минимизацию образования стойких органических загрязнителей, например, поддержание температуры печи выше 850° С. Необходимо осуществлять постоянный контроль таких параметров, как температура, время удержания, уровни CO, содержание летучих органических соединений и других газообразных веществ, и поддерживать эти параметры на уровне, обеспечивающем оптимальные операционные условия.

4.1.6. Компетентность оператора

Работа операторов кремационной установки является ключевым фактором обеспечения безопасной и экологически дружественной эксплуатации. Весь персонал по управлению таким сооружением должен быть компетентным в своих профессиональных обязанностях, в частности, в отношении эксплуатационного управления, технического обслуживания, условий запуска процесса и местных законодательных норм в области экологии. Компетентность операторов должна обеспечиваться адекватной подготовкой на уровне, необходимом для операций данного сооружения.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры связаны с методами контроля загрязнения окружающей среды. Эти методы не устраняют образования загрязнителей, но способствуют ограничению и предотвращению эмиссий.

4.2.1. Сбор дыма и газов

Эмиссии в атмосферу должны контролироваться на всех стадиях процесса, включая стадии погрузочно-разгрузочных операций, сжигания и перемещения материалов, с целью снижения выбросов стойких органических загрязнителей. Важно обеспечить герметизацию печей для предотвращения утечки газов, обеспечения рекуперации теплоты и сбора отходящих газов для обработки или удаления. Для минимизации утечки газов из системы необходимо использовать соответствующие конструкции вытяжных систем и трубопроводов.

4.2.2. Воздухоочистное оборудование

На крупных сооружениях должно устанавливаться воздухоочистное оборудование для обеспечения очистки всех значимых выбросов в атмосферу. Тщательный выбор типа, конструкции и применения воздухоочистного оборудования для улавливания прочих загрязнителей будет также способствовать сокращению эмиссий стойких органических загрязнителей. В конструкции должна учитываться потенциальная возможность образования de novo определенных стойких органических загрязнителей, с тем, чтобы

свести ее к минимуму. Для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу должны удаляться взвешенные частицы (хотя они позднее будут захоронены на свалке). Тканевые фильтры являются эффективным методом, но в основном это низкотемпературные устройства (до 200º С).

Работа воздухоочистного оборудования должна постоянно контролироваться при помощи специальных устройств для обнаружения сбоев. Среди новых разработок есть также методы очистки в оперативном режиме и использования каталитических покрытий для уничтожения ПХДД/ПХДФ.

Необходимо также рассмотреть уместность обработки активированным углем для удаления стойких органических загрязнителей из отходящих газов. Активированный уголь обладает большой площадью поверхности, на которой может адсорбироваться ПХДД/ПХДФ. Обработка отходящих газов активированным углем может производиться при помощи реакторов со стационарным или подвижным слоем, либо путем инжекции в поток газа порошкового активированного угля, который далее подлежит удалению как фильтруемая пыль при помощи высокоэффективных систем пылеудаления, таких, например, как тканевые фильтры.

5. Сводный перечень мер

Таблица 1. Меры в отношении процессов, рекомендуемых для крематориев

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
Рекомендуемые процессы	Крупные новые сооружения в развивающихся странах	Минимум 850º С, 2-х секундное время удержания в необходимом объеме при достаточной подаче воздуха для обеспечения деструкции стойких органических загрязнителей. Оснащается воздухоочистным оборудованием для минимизации выбросов SO_2, HCl, CO, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей.	Считаются наилучшими имеющимися методами. Также необходимо иметь системы управления, возможности подтверждения соответствия данного сооружения стандартам по предельно допустимым выбросам, а также систему постоянного мониторинга для обеспечения такого соответствия
	Малые сооружения	Минимум 850º С, 2-х секундное время удержания в необходимом объеме при достаточной подаче воздуха для обеспечения деструкции стойких органических загрязнителей.	Для малых сооружений эти условия должны быть минимально достаточными для решения вопросов удаления стойких органических загрязнителей. Они могут приниматься на основе типового механизма утверждения и инспекций управления сооружением (вместо проведения дорогостоящих анализов на содержание эмиссий)

Таблица 2. Перечень основных и дополнительных мер, рекомендуемых для крематориев

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
Основные меры			
Конструкция			Оптимальное место для

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
печи			максимальной деструкции стойких органических загрязнителей и сведения к минимуму их образования
Подготовка к кремации	Необходимо избегать присутствия материалов из пластика, металлов и хлорсодержащих веществ в материале и отделке гробов для снижения образования стойких органических загрязнителей в результате неполного сгорания или синтеза de novo	Устранение хлорсодержащих пластмасс	Достаточно низкотехнологично, но с успехом внедрено в Великобритании
Топливо	Использование чистых видов топлива для поддержания горения		
Эффективный контроль за сгоранием	Технологические условия горения должны соответствовать минимальным требованиям по температурам, содержанию кислорода и времени удержания	Хорошие результаты сгорания при минимально 850° C, 6% O_2 и 2-х секундном времени удержания	Требует хороших принципов конструирования и методов управления для обеспечения соответствия требованиям
Эффективное управление процессом	Системы управления процессом должны использоваться для поддержания стабильности процесса и эксплуатационных параметров на том уровне, который будет способствовать минимизации эмиссий стойких органических загрязнителей	Эмиссии ПХДД/ПХДФ могут быть сведены к минимуму путем управления другими переменными, такими как температура, время удержания, газообразные компоненты	Базовым параметром управления является использование адекватных температур. Мониторинг содержания кислорода, CO и летучих органических соединений является более сложным, но однозначным. Однако, главным является наличие системы управления, способной в реальном времени реагировать на показатели подачи воздуха в камеру сгорания, данные дожигателей и прочие контрольные параметры
Подготовка операторов	Тщательная подготовка операторов может быть предоставлена производителями кремационного оборудования либо		Например, программа подготовки техников крематориев в Великобритании

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
	торговыми организациями		
Дополнительные меры			
Сбор дыма и газа	Эффективная локализация печных газов при всех условиях процесса кремации для избежания их утечки в атмосферу	Рекомендуемые процессы включают герметизацию печей для избежания утечки газов и обеспечения рекуперации теплоты и сбора отходящих газов	
Воздухоочистное оборудование	Обработка взвешенных частиц будет способствовать сокращению потенциальных выбросов стойких органических загрязнителей. Рекомендуется обработка активированным углем, поскольку этот материал обладает большой площадью поверхности, на которую может адсорбироваться ПХДД/ПХДФ из отходящих газов	Тканевая фильтрация является наиболее эффективным методом улавливания взвешенных частиц, сочетающимся с применением сухих / полусухих сорбентов кислого газа и средств удаления металлов. Однако, при этом потребуется снижение температуры. Инжекция порошкового активированного угля в газовый поток с последующим его удалением пылеуловителем	Использование воздухоочистного оборудования порождает дополнительные отходы и требует расходных материалов. Возможно потребуется снижение температуры отходящих газов (во избежание необходимости использовать менее тривиальные фильтрующие материалы), соответственно необходимо свести к минимуму время пребывания в температурном окне повторного образования. Следует стремиться избегать образования стойких органических загрязнителей в печи. Однако данный подход предоставляет возможность резервной поддержки в случае сбоев процесса и считается наилучшим имеющимся методом в Европе для процессов сжигания

6. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов

Достижимые эксплуатационные уровни выбросов стойких органических загрязнителей из крематориев приводятся в Таблице 3.

Таблица 3. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов для крематориев

Тип	Рекомендуемые сроки	Уровень эмиссии ПХДД/ПХДФ[a]	Уровень эмиссии ПХБ[b]	Уровень эмиссии ГХБ[b]
Новые	Ввод в эксплуатацию	< 0.1 нг/нм^3 (TEQ)	? нг / нм^3 (TEQ)	?
Существующие	В течение 10 лет	< 0.1 нг/нм^3 (TEQ)	? нг / нм^3 (TEQ)	?

	после ввода в эксплуатацию			

a. Для сооружений, связанных с процессом сжигания, такие предельные показатели эмиссии выражаются в концентрации массы при 11% кислорода, сухом газе, стандартной температуре и стандартном давлении (0º C, 101.3 кПа).
b. Имеется недостаточно данных по эмиссиям ПХБ из крематориев и, соответственно, по реально достижимым предельным показателям эмиссий. Подобная ситуация имеет место и в случае ГХБ.

Ссылки на литературу

Edwards P. 2001. “Review of Emissions from Crematoria in the UK.” AEA Technology Report. R*esurgam* 44:81–128 and *Pharos International* 67:3.

VI.H. Транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине

Резюме

Основные виды горючего, используемые в транспортных средствах, это бензин и дизельное топливо. Все большее значение приобретает сжиженный нефтяной газ, топливо на основе растительных масел и прочее биотопливо, спирто-нефтяные смеси.

ПХДД/ПХДФ обнаруживают в выхлопных газах автотранспорта, работающего на бензине или дизельном топливе. Более высокие концентрации характерны для выхлопов автотранспорта, работающего на этилированном бензине, вследствие наличия в горючем хлорированных или бромированных присадок.

В качестве альтернативы этилированному бензину можно рекомендовать: неэтилированный бензин (желательно с катализатором); дизельное топливо (желательно с фильтром макрочастиц); сжиженный нефтяной газ; сжатый природный газ; пропан/бутан; биотопливо; спирто-нефтяные смеси.

Наилучшие имеющиеся методы включают запрет на галогенированные присадки, оснащение автомашин каталитическим нейтрализатором или фильтром макрочастиц.

Отсутствуют данные замеров по биотопливам, спирто-нефтяным смесям и сжиженному нефтяному газу, полностью отсутствуют данные по двухтактовым двигателям.

1. Введение

1.1. Описание процесса

Применительно к автотранспорту, описание процесса относительное простое. Бензиновый двигатель получает энергию от взрыва смеси воздуха и бензина, а в дизельном двигателе горючее не взрывается, а сгорает. При зажигании, топливовоздушная смесь быстро расширяется в цилиндре, перемещая поршень сверху вниз. После выброса выхлопной газ в первые несколько секунд разжижается примерно в тысячу раз и быстро охлаждается (DEH 2004).

1.2. Топливо, виды двигателей и эмиссии

Основными видами топлива, используемого на транспорте, являются бензин, дизельное топливо и сжиженный нефтяной газ. Большинство бензиновых двигателей внутреннего сгорания, используемых сегодня в автомобилях, грузовиках, мотоциклах и прочих транспортных средствах, являются четырехтактными. Как и при многих процессах сгорания, в двигателях внутреннего сгорания в качестве непреднамеренных побочных продуктов образуются полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) (UNEP 2003).

Большинство малых бензиновых двигателей внутреннего сгорания, используемых в лодках, снегоходах, мопедах, маломощных мотоциклах, газонокосилках, бензопилах и т.д. - двухтактные. В этих двигателях происходит тот же термодинамический цикл сгорания, что и в четырехтактном двигателе; однако в них только два такта – совместный такт впуска и выпуска, и такт сжатия, зажигания и сгорания. Самым важным отличием от четырехтактного двигателя является то, что все такты проходят в течение одного полного оборота коленчатого вала. Смазка обычно производится маслом, добавляемым в топливо. Поэтому могут иметь место выбросы большего числа загрязнителей в атмосферу, и кпд

может быть ниже, чем у четырехтактного двигателя. Однако простота и дешевизна двухтактного двигателя делают его идеальным для малой техники.

Дизельные двигатели устанавливаются на большегрузных самосвалах, грузовиках, легковых автомобилях, строительном оборудовании, в лодках, генераторах, насосах, сельскохозяйственной технике, включая трактора и т.д. Обычно они четырехтактные и работают на дизельном топливе. Для зажигания используется компрессия, а не искра. Воздух нагнетается в цилиндр и сжимается. Дизельное топливо добавляется под высоким давлением и сжигается. В результате более эффективно используется топливо и понижается удельная эмиссия. Однако, дизельные двигатели генерируют выбросы взвешенных частиц в виде сажи вследствие неполного сгорания, особенно при запуске, разогреве и переменах нагрузки. Известно, что такие выхлопы содержат высокие концентрации полициклических ароматических углеводородов.

После того, как ПХДД/ПХДФ были впервые обнаружены в отработанном моторном масле (Ballschmiter et al. 1986), были получены многочисленные свидетельства формирования и выбросов ПХДД/ПХДФ в результате процессов сгорания в бензиновых и дизельных двигателях. Неполное сгорание и присутствие источника хлора в присадках масел или горючего приводит к образованию ПХДД/ПХДФ, химических веществ, перечисленных в Приложении С к Стокгольмской Конвенции (Marklund et al. 1987, 1990; Schwind et al. 1991; Hutzinger et al. 1992; Gullett and Ryan 1997). В случае бензиновых двигателей единственным значимым фактором выбросов ПХДД/ПХДФ являются выбросы в атмосферу, а дизельные двигатели образуют значительные количества твердых отложений (сажи). Однако не имеется данных с замерами концентраций ПХДД/ПХДФ в дизельной саже. (UNEP 2003).

2. Образование и выбросы ПХДД/ПХДФ

2.1. Исследования эмиссий ПХДД/ПХДФ

В ряде европейских исследований и одном исследованив в США проводилась оценка эмиссий ПХДД/ПХДФ автотранспортом путем измерения присутствия ПХДД/ПХДФ в воздухе туннеля. Этот подход имеет то преимущество, что позволяет произвести случайную выборку по большому числу автомобилей разного срока службы и технического состояния. Недостаток такого подхода в том, что он опирается на косвенные измерения, что может внести неучтенные погрешности и затруднить интерпретацию результатов. Высказывались опасения, что замеры в туннеле могут дать завышенные показатели эмиссий из-за повторного подъема в воздух ранее осевших частиц и аккумуляции абсорбированных ПХДД/ПХДФ со временем. Мы сочли этот подход неадекватным и поэтому не рассматривали подробно его результаты. Более подробную информацию можно найти в библиографии в конце раздела («Исследования воздуха в туннелях и в окружающей среде»).

Первое исследование эмиссий из выхлопных труб было проведено Марклундом (Marklund et al.)(1987 г.) на примере шведских машин. С тех пор было проведено несколько новых исследований на работающих двигателях (пассажирских автомобилей или грузовиков) либо на стендах/беговых барабанах. Испытывались разные виды топлива при различных условиях (моделирующих различные дорожные ситуации или различную нагрузку). Результаты исследований эмиссий в зависимости от потребления топлива приводятся в Таблице 1.

Таблица 1. Эмиссии ПХДД/ПХДФ в выхлопных газах автотранспорта

Топливо	Вид автомобиля	Эмиссии (пг TEQ/л)	Ссылка
Этилированный бензин, 4-тактный	Легковой автомобиль, старый: до глушителя/в выхлопной трубе	60/10	Marklund *et al.* 1990
	Легковой автомобиль, новый: до глушителя/в выхлопной трубе	21/23	Marklund *et al.* 1990

Топливо	Вид автомобиля	Эмиссии (пг TEQ/л)	Ссылка
	Легковой автомобиль	0.55–1.66	Schwind *et al.* 1991
Дизельное	Грузовой автомобиль	291	Geueke *et al*. 1999
	Тяжелые грузовики	29.3–47.7	Gullett and Ryan 1997
	Легковой автомобиль	2–141	Schwind *et al.* 1991
	Грузовой автомобиль	4–88	Schwind *et al*. 1991
	Информация отсутствует	0.5, 0.6, 2.0	Kim et al. 2003
	Грузовой автомобиль	1.20–103	MoE Japan 2003
	Легковой автомобиль	1.47–121	MoE Japan 2003
Неэтилированный бензин, 4-тактный	Легковой автомобиль, старый и новый: до глушителя или в выхлопной трубе	3.5	Marklund *et al.* 1990
	Легковой автомобиль	5–22	Schwind *et al.* 1991
	Грузовой автомобиль	0.42, 0.99	MoE Japan 2003
	Легковой автомобиль	0.34–16.42	MoE Japan 2003
Неэтилированный бензин с катализатором, 4-тактный	Легковой автомобиль	2–3	Schwind *et al*. 1991

В 1994 г. Хагенмаер и др. проанализировали эмиссии автобуса с двигателем на дизельном горючем (Hagenmaier 1994; Hagenmaier *et al.* 1995). Концентрации ПХДД/ПХДФ составили около 1 пг/л для отдельных 2,3,7,8-замещенных конгенеров, а I-TEQ - 0.01 нг I-TEQ/л. Таким образом, результаты 1994 года были значительно ниже, чем результаты, полученные в 1990г. (Hagenmaier et al. 1990). В то время, как в 1990 г. количественно определялись смешанные галогенированные дибензо-п-диоксины (ПхДД) и дибензофураны (ПхДФ) (x = Br, Cl), в эмиссиях 1994 г. ПхДД/ПхДФ в пределах чувствительности обнаружено не было. Аналогично, концентрации ПХДД/ПХДФ были ниже предела определимости в пробе выхлопов автомобиля на бензиновом двигателе (Hagenmaier et al. 1995).

Данные результаты показывают, что с введением запрета на использование галогенированных очистителей (в Германии: см. BImSchV 1992), основной источник ПХДД/ПХДФ (и ПхДД/ПхДФ) был устранен. Результаты также показали, что кросс-контаминация действительно имела место, поскольку одни и те же контейнеры использовались для перевозки дизельного топлива, этилированного и неэтилированного бензина.

2.2. Сводные выводы исследований

Литературные источники, документирующие результаты европейских, японских (см. также Miyabara *et al*. 1999), корейских и американских исследований, свидетельствуют о том, что:

- Эмиссии ПХДД/ПХДФ автотранспорта, работающего на неэтилированном топливе, ниже, чем эмиссии автотранспорта, работающего на этилированном топливе;
- Более высокий уровень эмиссий автотранспорта, работающего на этилированном топливе, объясняется присутствием бромированных очистителей, добавляемых в топливо;

- Автомашины, оснащенные катализаторами, и работающие на неэтилированном бензине, имеют более низкие показатели эмиссии;
- Дизельные фильтры макрочастиц эффективно снижают эмиссии ПХДД/ПХДФ автомашин, работающих на дизельном топливе;
- Автомашины, работающие на дизельном топливе, имеют более низкие показатели эмиссий, чем транспорт на этилированном бензине, и несколько более высокие показатели, чем транспорт, работающий на неэтилированном бензине и оснащенный каталитическими дожигателями;
- Применение моторных масел с низким содержанием хлора (согласно экспериментам на дизельных двигателях) не приводит к снижению эмиссий ПХДД/ПХДФ.

Нет однозначных данных о влиянии на эмиссии возраста автомобиля. Марклунд (Marklund et al. (1990)) отмечает более высокий уровень эмиссий у старых автомобилей, однако в немецком исследовании (Schwind et al. 1991; Hutzinger et al. 1992) такой зависимости не выявлено.

Не имеется подтвержденных замерами данных в отношении следующих типов двигателей:

- 2-тактные двигатели;
- Двигатели, работающие на сжиженном нефтяном газе;
- Двигатели, работающие на спирто-нефтяных смесях;
- Двигатели, работающие на биотопливе (рапсовое масло и т.д.)

3. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

Наилучшие имеющиеся методы для снижения эмиссий ПХДД/ПХДФ автотранспорта могут включать:

- Запрет на галогенированные очистители;
- Запрет на использование этилированного бензина;
- Установка дизельных фильтров макрочастиц и/или каталитических дожигателей;
- Применение двигателей, альтернативных бензиновым (электродвигатели, двигатели, работающие на солнечных батареях и батареях топливных элементов).

Наилучшие виды природоохранной деятельности могут включать:

- Разделение транспортных контейнеров по видам топлива (например, не перевозить этилированный бензин, содержащий галогенированные очистители в контейнерах, также используемых для перевозки дизельного топлива или неэтилированного бензина);
- Продвижение конструкций автомобилей с низким потреблением топлива;
- Обучение условиям вождения, способствующим меньшему образованию и выбросам загрязнителей;
- Хорошее техническое обслуживание автомобилей.

4. Законодательные меры по снижению эмиссий ПХДД/ПХДФ

В Японии «Закон об особых мерах по диоксинам» (вступивший в силу в 1999 г.) содержит нормативы по концентрациям эмиссий ПХДД/ПХДФ из конкретных источников, в список которых не включены выхлопные газы автотранспорта. Что касается автомобильного топлива, в 1980е годы был произведен 100% переход на неэтилированный бензин и продажи

этилированного бензина были запрещены законом по свинцу, бензолу и сере. В районе Большого Токио дизельные автомашины должны быть оснащены фильтрами макрочастиц.

В Германии 19th BImSchV запрещает использование галогенированных очистителей в автомобильных двигателях в качестве меры по снижению эмиссий ПХДД/ПХДФ от автотранспорта, работающего на этилированном бензине.

Ссылки на литературу

Ballschmiter K., Buchert H., Niemczyk R., Munder A. and Swerev M. 1986. "Automobile Exhausts versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the Environment." *Chemosphere* 15:901–915.

BImSchV. 1992. *19.Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes vom 24.07.1992 (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz - 19. BImSchV).* Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1992, 75 (Ordinance on ban of halogenated scavengers, Germany).

DEH (Department of the Environment and Heritage, Australia). 2004. *Dioxins Emissions from Motor Vehicles in Australia*. Technical Report No. 2, National Dioxins Program. Australian Government, Department of the Environment and Heritage.

Geueke K.-J., Gessner A., Quass U., Bröker G. and Hiester E. 1999. "PCDD/F Emissions from Heavy Duty Vehicle Diesel Engines." *Chemosphere* 38:2791–2806.

Gullett B. and Ryan J.V. 1997. "On-Road Sampling of Diesel Engine Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran." *Organohalogen Compd*. 32:451–456.

Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberuss U., Hutzinger O., Schwind K.-H., Thoma H., Essers U., Buhler B. and Greiner R. 1990. "Emission of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion Engines." *Organohalogen Compd*. 2:329–334.

Hagenmaier H. 1994. "Contributions of Diesel-Powered Vehicles and Wood Burning to Overall PCDD/PCDF Emissions." *Organohalogen Compd.* 20:267–270.

Hagenmaier H., Krauss P., Vatter J. and Walczok M. 1995. "Eintrag und Verbleib von PCDD/PCDF: Bedeutung der Einträge durch Automobilabgase und Holzfeuerungen." *Organohalogen Compd*. 22:49–54.

Hutzinger, O., Hagenmaier H., Essers U., Bessy E., Schwind K.-H., Thoma H., Dawidowsky N., Weberuss U., Betz U., Bühler U. and Greiner R. 1992. "Untersuchungen zur Emission halogenierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen." GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany.

Kim K.-S., Hong K.-H., Ko Y.-H., Yoon K.-D. and Kim M.-G. 2003. "Emission Characteristics of PCDD/Fs in Diesel Engine with Variable Load Rate." *Chemosphere* 53:601–607.

Marklund S., Rappe C., Tysklind M. and Egebäck K. 1987. "Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline." *Chemosphere* 16:29–36.

Marklund S., Andersson R., Tysklind M., Rappe C., Egebäck K.E., Bjorkman E. and Grigoriadis V. 1990. "Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars." *Chemosphere* 20:553–561.

Miyabara Y., Hashimoto S., Sagai M. and Morita M. 1999. "PCDDs and PCDFs in Vehicle Exhaust Particles in Japan." *Chemosphere* 39:143–150.

MoE (Ministry of the Environment, Japan). 2003. *Inventory of PCDDs/DFs Emissions*. Ministry of the Environment, Tokyo. www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html.

Schwind K.-H., Thoma H., Hutzinger O., Dawidowsky N., Weberuss U., Hagenmaier H., Buehler U., Greiner R., Essers U. and Bessey E. 1991. “Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen.” *UWSF-Z Umweltchem. Oekotox* 3:291–298.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

Исследования воздуха в туннелях и в окружающей среде

Larssen S., Brevik E.M. and Oehme M. 1990. “Emission Factors of PCDD and PCDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment.” *Organohalogen Compd.* 1:453–456.

Oehme M., Larssen S. and Brevik E.M. 1991. “Emission Factors of PCDD/CDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment.” *Chemosphere* 23:1699–1708.

Rappe C., Kjeller L.O., Bruckmann P. and Hackhe K.H. 1988. “Identification and Quantification of PCDD/CDFs in Urban Air.” *Chemosphere* 17:3–20.

Wevers M., De Fre R. and Rymen T. 1992. “Dioxins and Dibenzofurans in Tunnel Air.” *Organohalogen Compd*. 9:321–324.

VI.I. Уничтожение туш животных

Резюме

Образование и выбросы ПХДД, ПХДФ, ПХБ и ГХБ установками по сжиганию туш животных объясняются присутствием этих хлорированных материалов, прекурсоров и хлора в тушах или изделиях из пластика, сжигаемых вместе с тушами, а также в побочных продуктах. Возможные меры по сокращению образования и выбросов стойких органических загрязнителей включают избегание совместного сжигания туш и иных отходов, требование поддержания температуры в печи в 850° С, 2-секундное время удержания газов горения и достаточный объем избыточного воздуха для сгорания. Крупные сооружения (> 50 кг/час) должны быть оснащены воздухоочистными установками для минимизации выбросов сернистого газа, хлористого водорода, угарного газа, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей. По ПХДД/ПХДФ может быть достигнут эксплуатационный уровень < 0.1 нг TEQ/нм^3.

Прочие методы утилизации, такие как захоронение, свалки или компостирование не считаются значимыми источниками эмиссий веществ, перечисленных в Приложении С, хотя необходимо учитывать факторы экологии, здравоохранения, неудобств для населения и защиты здоровья животных. Щелочной гидролиз или ферментативный гидролиз является методом уничтожения туш животных.

1. Описание процесса

Уничтожение туш животных обычно производится путем сжигания, переработки или сочетания этих методов.

Технологии сжигания включают пиролиз, газификацию или иные виды тепловой обработки, и могут включать сжигание целых туш или частей туш. Переработка включает целый ряд мероприятий по переработке туш для получения тех или иных материалов.

Современное законодательство в Европе (Директива ЕС 1774/2002/ЕС по продуктам переработки животных) ограничивает применение материалов переработки в пищевых продуктах и кормах для животных вследствие требований охраны здоровья человека и животных. За последние годы производство побочных животных продуктов повысилось, поскольку изменилось представление рынка о желательных мясных продуктах (т.е., часть туши животного, рассматриваемая как побочный продукт, пропорционально увеличивается).

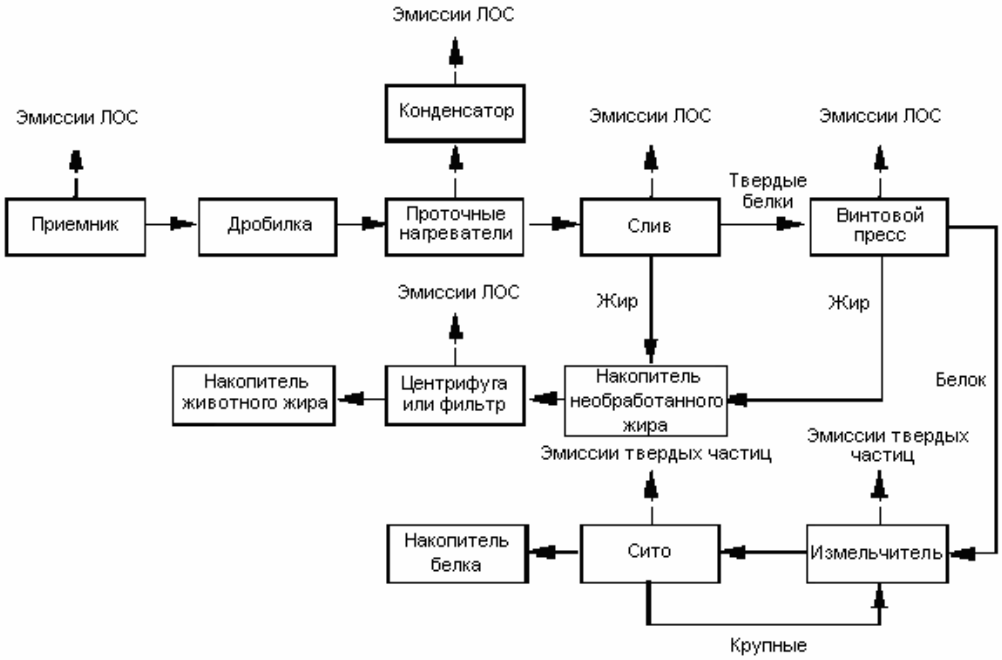
Процесс переработки включает обработку шкур, кожи, перьев, органов, костей, обрезков, жидкостей и жира. В общем, процесс переработки включает дробление и перемалывание отходов с последующей тепловой обработкой (Рисунок 1). Эти процессы включают: гидролиз при высоком давлении и высокой температуре; гидролиз высокого давления для получения биогаза; биодизельное производство и газификацию. Отделение вытопленного жира (сала) из твердого материала производится центрифугой или прессом. Твердая фракция обычно перемалывается в мясокостную муку.

Мясокостная мука традиционно использовалась в качестве пищевой добавки для животных, но такое применение теперь запрещено в Европейском Союзе (ЕС), и сейчас ее сжигают в мусоросжигателях или захороняют. Вариантом является использование мясокостной муки в качестве альтернативного горючего в цементных печах (см. раздел V.B настоящего руководства).

Жир используется в целом ряде отраслей промышленности (включая пищевую промышленность), особенно в олеохимической, в которой жир перерабатывается в ряд

продуктов. В ЕС жир, полученный из старых животных и иного представляющего риск материала, перерабатывается отдельно и не используется при производстве продуктов питания, а рассматривается как отходы. Однако он может использоваться в качестве топлива (в ЕС сжигание подпадает под специальное законодательство – Директиву по сжиганию отходов, EC Directive 2000/76/EC).

Рисунок 1. Схема стандартного непрерывного процесса переработки туш животных как отходов



Источник: EPA 1995.

Сжигание туш животных проводится в разных типах печей. Малые сжигатели могут иметь простую камеру сгорания без активного перемещения туши. Крупные сооружения могут оснащаться барабанной печью, способствующей перемещению и разламыванию материала. Аналогичное перемещение обеспечивает печь с подвижным подом. В общем, сжигание целой туши осуществить трудно. Сжигание в печах более контролируемо при более равномерной подаче материала с применением размягчения, перемалывания и других методов.

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

2.1. Эмиссии стойких органических загрязнителей в результате уничтожения туш животных

Образование и выбросы полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДД), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и гексахлорбензола (ГХБ) установками по сжиганию туш животных объясняются присутствием этих материалов, прекурсоров и хлора в тушах или изделиях из пластика, сжигаемых вместе с тушами. Однако, хотя проводились измерения эмиссий ПХДД и ПХДФ установками по сжиганию, данных по эмиссиям ПХБ и ГХБ очень мало. Соответственно, положение с уровнями эмиссий ПХБ и ГХБ от таких установок гораздо более неопределенное, чем по эмиссиям ПХДД/ПХДФ.

В целом, процессы переработки считаются маловероятным источником стойких органических загрязнителей. Однако, есть возможность их концентрации в отходах переработки и выброса в ходе последующих действий (например, сжигания).

2.2. Общая информация по эмиссиям в результате уничтожения туш животных

2.2.1. Сжигание

Эмиссии в воздух содержат оксиды азота (NO_x), угарный газ (CO), сернистый газ (SO_2), взвешенные частицы, металлические соединения, органические соединения и ПХДД/ПХДФ.

Крупные сжигательные установки оснащаются сложным воздухоочистным оборудованием (например, тканевыми фильтрами, инжекцией извести или активированного угля). Малые установки функционируют как сжигатели отходов скотобоен и ветеринарных отходов, сжигатели на фермах для уничтожения павшего скота и крематории домашних животных. Очистное оборудование может варьировать от минимального (например, камера сгорания и труба) до достаточно сложных систем с вторичными камерами сгорания, дожигателями и фильтрацией.

Неконтролируемое или открытое сжигание туш животных встречается достаточно часто. Однако сжигание более чем нескольких туш зараз встречается значительно реже. Правительство Великобритании в 2001 г. прибегло к массовому сжиганию как одной из мер по борьбе с ящуром, однако вряд ли сочтет такие меры уместными в будущем (Таблица 1).

Таблица 1. Эпидемия ящура в Великобритании в 2001 г.: уничтожение туш животных

Метод уничтожения	Предварительная статистика
Сжигание (на фермах)	> 950 площадок
Сжигание (на фермах)	900 площадок
Массовые захоронения	61,000 тонн на 4 площадках
Коммерческие свалки	95,000 тонн на 29 площадках
Переработка	131,000 тонн на 7 заводах

Источник: Anderson 2002.

Эмиссии в атмосферу ПХДД/ПХДФ от костров по сжиганию ящурных животных в 2001 г. оценивались примерно в 0.7 г в сравнении с общими эмиссиями по Великобритании в 314 г (вебсайт NAEI).

Другими источниками эмиссий являются зола и осадки в воздухоочистном оборудовании, которые, в основном, попадают в землю. Маловероятны значимые выбросы в воду.

2.2.2. Эмиссии в результате переработки

Процессы переработки включают обработку шкур, кожи, перьев, органов, костей, обрезков, жидкостей и жира. Переработка включает дробление и измельчение отходов с последующей тепловой обработкой. Отделение вытопленного жира (сала) из твердого материала производится центрифугой или прессом. Твердая фракция обычно перемалывается в мясокостную муку.

Обычно эмиссии, связанные с процессом переработки (например, от печей, образующих пар для тепловой обработки), не содержат стойких органических загрязнителей, но эмиссии некоторых видов переработки содержат запахи и летучие органические соединения.

При сжигании мясокостной муки могут образовываться стойкие органические загрязнители. В ЕС мясокостная мука теперь сжигается в специальных сжигателях или захоранивается.

2.2.3. Эмиссии стойких органических загрязнителей в воздух

Общая информация по механизмам образования ПХДД/ПХДФ приводится в Разделе III.C(i).

Например, новые установки по сжиганию туш животных в Великобритании обычно должны соответствовать нормативу концентраций ПХДД/ПХДФ в эмиссиях менее 0.1 нг TEQ/м^3 при 11% кислорода, сухом газе, стандартных температуре и давлении (0° C, 101.3 кПа).[3] Для новых маломощных сжигателей (средняя производительность < 50 кг/час) не устанавливаются пределы эмиссий, но требуется утверждение эксплуатационного режима. Для утверждения режима законодательно требуется, чтобы производитель установки представил доказательства того, что температуры эксплуатации превышают 850º C при времени удержания газов в 2 секунды. Также отмечается, что этим требованиям будут отвечать конструкции, включающие вторую камеру сгорания с дожигателями.

В рамках DEFRA до введения новых правил было проведено обследование выбросов существующих маломощных установок для сжигания (AEA Technology 2002), по результатам которого средние концентрации ПХДД/ПХДФ составили 0.05–0.40 нг TEQ/м^3.

Следует отметить, что во многих странах запрещено использование маломощных сжигателей на фермах.

2.2.4. Выбросы в другие виды окружающей среды

Технологические, поверхностные и охлаждающие воды могут быть загрязнены тканевыми жидкостями, взвешенными частицами, жирами и маслами. Остовы, зола и другие остатки удаляются в землю. При должном захоронении таких отходов в могильники не ожидается серьезного риска для населения; основным источником воздействия на людей в данном случае считаются эмиссии в воздух.

3. Рекомендуемые процессы

3.1. Обзор опций удаления

В некоторых странах принята политика запрета на захоронение животных и побочных продуктов. В некоторых странах для уничтожения туш животных введены высокопроизводительные централизованные установки; в ряде стран запрещено сжигание туш на фермах. В ряде стран предусмотрены как крупные, так и малые установки (например, сжигатели для ферм), а также свалки.

Захоронение на свалке не уничтожает стойкие органические загрязнители, которые могут присутствовать в останках, но удаляет их от места потенциального воздействия на людей.

Принимаемый в стране подход должен отражать специфику и условия производства продуктов питания, функционирования скотобоен и перерабатывающих установок в стране (включая инфраструктуру, культурные ограничения и практику). Например, крупные централизованные установки для сжигания требуют сложной транспортной инфраструктуры для сведения к минимуму риска распространения инфекции от перевозимого потенциально зараженного материала, а также ценовой системы, способной оправдать работу такого сооружения.

При уничтожении туш животных главным источником выбросов химических веществ, перечисленных в приложении C, является сжигание туш животных и побочных продуктов (включая побочные продукты процесса переработки). Поэтому в конструкции установок для сжигания останков животных и остатков переработки должны учитываться требования рабочей температуры в печи в 850º C, 2-секундного времени удержания газов горения и достаточного избыточного воздуха для обеспечения сгорания. Не отвечающие этим требованиям конструкции не должны использоваться, за исключением случаев, когда подтверждена их способность функционировать без значительных выбросов стойких органических загрязнителей.

---

[3] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм). Информацию по измерению токсичности см. в разделе I.C, параграф 3 настоящего руководства.

К крупным сооружениям, подпадающим под требования Директивы ЕС по комплексному предотвращению загрязнения и контролю либо аналогичного законодательства других стран, могут также предъявляться серьезные требования в отношении воздухоочистного оборудования для удовлетворения требованиям по прочим эмиссиям. Такие требования могут включать, например, селективное некаталитическое восстановление для контроля уровня $NO_{x,}$, инжекции извести для контроля кислых газов (SO_2 и HCl), угольные инжекции для контроля ртути и ПХДД/ПХДФ, а также тканевую фильтрацию для улавливания твердых частиц.

Малые установки для сжигания вряд ли оказывают значимое в национальном или локальном масштабе воздействие на качество воздуха. В таких случаях для контроля за эмиссиями стойких органических загрязнителей будет достаточно принятия требований по адекватной температуре печи и времени удержания газов.

3.1. Наилучшие имеющиеся методы

Наилучшие имеющиеся методы включают технологические, управленческие и эксплуатационные параметры, а контроль эмиссий стойких органических загрязнителей будет включать следующие меры:

- Соответствие печей для сжигания требованиям по минимальной температуре, времени удержания и подаче кислорода, а также подтверждение соответствия этим требованиям;
- Адекватное оборудование контроля загрязнения воздуха, включая регулирование температуры для контроля времени удержания в температурном окне повторного образования, угольные инжекции и тканевую или эквивалентную фильтрацию;
- Конструкция системы загрузки отходов, позволяющая свести до минимума эффект новых загрузок отходов (подаваемый материал должен размягчаться и подаваться в печь через герметизированную систему);
- Камеры сгорания и кожухи должны выполняться максимально герметично и работать при сниженном давлении для минимизации выбросов печных газов;
- Должен проводиться мониторинг температуры газов для поддержания системами управления минимальных температурных критериев (посредством использования дополнительных топливных горелок) и обеспечения внутренней блокировки загрузки при падении температуры ниже минимального уровня;
- Должен проводиться мониторинг уровней кислорода и угарного газа в отходящих газах, связанный с системой контроля для обеспечения адекватной воздухоподачи и решения каких-либо возникающих проблем горения;
- Для поддержания горения не должно использоваться топливо, получаемое из отходов, кроме случаев, когда подтверждено, что данное топливо испускает не больше стойких органических загрязнителей, чем газойль или другое чистое топливо;
- Специальные площадки на прочном основании и с адекватным дренажем для погрузки, разгрузки, мойки контейнеров с целью облегчения мытья и дезинфекции. Рассмотреть необходимость сжигания смывных остатков для уничтожения патогенных микроорганизмов;
- Механизированная погрузка и перемещение материалов отходов с целью минимизации риска воздействия на операторов;
- Малые установки для сжигания (где они разрешены) должны размещаться на бетонной плите и на расстоянии не менее 100 метров от любого колодца, источника или поверхностного водотока. Они также должны размещаться не ближе, чем за 6 метров от любого здания или потенциально воспламеняемого сооружения;

- Хранилища отходов должны быть оборудованы рефрижераторами, замками, защищены от грызунов и птиц и иметь средства контроля за запахами;
- Сведение к минимуму использования пластиковых мешков для отходов; рассмотреть возможность использования скипов, позволяющих избегать контакта с останками животных;
- Удаление золы в герметизированных транспортерах, закрытых скипах и запечатанных контейнерах во избежание случайных выбросов пыли (особенно остатков из воздухоочистного оборудования). Зола должна ликвидироваться на специальных свалках;
- Управление поступающими отходами и ведение отчетности;
- Эффективный операционный контроль, инспектирование и профилактическое обслуживание блоков, выход из строя которых может привести к воздействию на окружающую среду вследствие выброса стойких органических загрязнителей;
- Определение должностных обязанностей и компетентности операторов и соответствующая подготовка;
- Применение показателей предельных эмиссий и мониторинг эмиссий для подтверждения соответствия;
- Устранение золы и остатков путем захоронения на свалках.

Наилучшие имеющиеся методы по прочим загрязнителям в данном перечне не учитывались. Необходимо также признать возможное значение иных факторов при определении наилучших имеющихся методов в отношении того или иного сооружения (например, соображения водо- и энергопотребления).

3.2. Наилучшие виды природоохранной деятельности

В отношении наилучших видов природоохранной деятельности страны должна прежде всего стремиться к разработке таких сооружений для сжигания туш животных и побочных продуктов, которые отвечают требованиям минимальной температуры в печи, времени удержания газов и содержанию кислорода. Следует отметить, что может потребоваться воздухоочистительное оборудование для выполнения местных требований и нормативов по эмиссиям и качеству воздуха в отношении иных загрязнителей, чем стойкие органические загрязнители.

Там, где установлено оборудование по рекуперации тепла и контролю загрязнения воздуха, конструкция такого оборудования должна учитывать риск образования ПХДД/ПХДФ de novo и в этих целях предусматривать минимальное время нахождения материала в температурном окне, способствующем повторному образованию. Данные замеров при введении в эксплуатацию такой установки должны подтверждать отсутствие в выбросах стойких органических загрязнителей.

Сооружения по совместному сжиганию материалов отходов (например, жира или мясокостной муки в цементных печах) должны подвергаться проверке для установления возможности соблюдения минимальных критериев по температуре печи, времени удержания и подачи кислорода, необходимо также осуществлять мониторинг эмиссий для установления соответствия предельно допустимым нормам эмиссий. Эмиссии от совместного сжигания отходов животного происхождения не должны содержать больше загрязнителей, чем эмиссии в результате основного процесса без сжигания отходов.

Эмиссии стойких органических загрязнителей малыми установками для сжигания (< 50 кг/час) можно контролировать через использование печей, в отношении которых подтверждена (например, методом утверждения технологического процесса) их способность к эксплуатации в соответствии с минимальными критериями температуры печи и времени удержания. Кроме того, они должны быть бездымными, а процедуры загрузки и сжигания

должны иметь взаимоблокировку с тем, чтобы материал не поступал на сжигание, пока температура второй камеры не достигнет минимально необходимого уровня. В этих случаях расходы на проведение замеров эмиссий вряд ли будут обоснованными.

Альтернативой сжиганию служит использование должным образом сконструированных и управляемых могильников.

4. Основные и дополнительные меры

4.1. Основные меры

Основные меры – это меры по предотвращению загрязнений, позволяющие сократить или устранить образование и выбросы стойких органических загрязнителей. Такие меры включают:

4.1.1. Конструкция печей

Конструкция печи должна обеспечивать поддержание минимальной температуры в 850º С в процессе загрузки, сжигания и извлечения останков, при времени удержания газа в 2 секунды и достаточном количестве кислорода для обеспечения деструкции остаточных стойких органических загрязнителей.

Возможно, что для выполнения этих критериев потребуется вторая камера сгорания с дожигателями и/или воздушной инжекцией. Особое внимание должно уделяться обеспечению достаточного размера второй камеры и обеспечению необходимого объема (объем потока после последней инжекции горючего или воздуха при минимальной температуре газа в 850º С по всему объему).

В идеале печь должна быть рассчитана на непрерывную эксплуатацию (с автоматической непрерывной загрузкой и автоматическим золоудалением), поскольку это сведет к минимуму сбои процесса, в ходе которых могут образовываться выбросы стойких органических загрязнителей. Непрерывный процесс требует размягчения твердых материалов для обеспечения равномерной подачи. Отмечается, что непрерывный процесс может быть не пригоден для малых установок и установок по сжиганию целых туш. Конструкция печи в таком случае должна способствовать полному сгоранию материала (низкое содержание углерода в золе).

В случае установок по совместному сжиганию должны применяться те же критерии в отношении температуры печи и времени удержания.

4.1.2. Загружаемый материал

Необходимо избегать присутствия пластмасс и других загрязнителей (особенно соединений хлора) в загружаемом материале в целях снижения образования стойких органических загрязнителей в ходе неполного сгорания или синтеза de novo. Признается, что использование пластиковых пакетов или подобного материала необходимо в целях гигиены оператора и животных. Однако, использование такого материала должно быть сведено к минимуму посредством использования механизированных и автоматизированных средств загрузки.

Необходимо отметить, что туши и побочные продукты возможно придется категоризировать по источнику (например, материал, представляющий конкретную категорию риска).

Возможные методы включают:

- Использование механизированных загрузчиков для избежания контакта с тушами;
- Использование методов размягчения и измельчения для обеспечения автоматизированной непрерывной загрузки и эксплуатации;
- Сведение к минимуму загрязнений от упаковки, включая применение негалогенированного пластика.

4.1.3. Топливо

Рекомендуется использовать чистое топливо для запуска, вспомогательных горелок и дожигателей. Крупные сооружения должны быть рассчитаны на самоподдерживающееся горение в печи для снижения потребления топлива. Необходимо свести к минимуму использование топлива, полученного из отходов или потенциально загрязненного стойкими органическими загрязнителями; такое топливо не должно использоваться при запуске или после сбоя процесса, когда температура ниже 850º С и могут присутствовать нестабильные условия.

4.1.4. Эффективное управление процессом

Необходимо использовать системы управления процессом для поддержания стабильности процесса и работы печи при таких параметрах, которые обеспечат минимизацию образования стойких органических загрязнителей, например, поддержание температуры печи выше 850° С для деструкции таких загрязнителей. В идеале, необходимо осуществлять постоянный мониторинг эмиссий стойких органических загрязнителей для обеспечения сокращения выбросов. Необходимо осуществлять постоянный контроль таких параметров, как температура, время удержания, уровни CO, содержание летучих органических соединений и других газообразных веществ, и поддерживать эти параметры на уровне, обеспечивающем оптимальные операционные условия.

4.1.5. Компетентность оператора

Управление оборудованием является ключевым фактором обеспечения безопасной и экологически дружественной эксплуатации. Весь персонал по управлению установкой должен быть компетентным в своих профессиональных обязанностях, в частности, в отношении эксплуатационного управления, технического обслуживания, контроля заболеваний, условий запуска процесса и местных законодательных норм в области экологии. Компетентность операторов должна обеспечиваться адекватной подготовкой на уровне, необходимом для операций данного сооружения.

4.2. Дополнительные меры

Дополнительные меры связаны с методами контроля загрязнения окружающей среды. Эти методы не устраняют образования загрязнителей, но способствуют ограничению и предотвращению эмиссий.

4.2.1. Сбор дыма и газов

Эмиссии в атмосферу должны регулироваться на всех стадиях процесса, включая стадии погрузочно-разгрузочных операций, сжигания и перемещения материалов, с целью снижения выбросов стойких органических загрязнителей. Важно обеспечить герметизацию печей для предотвращения утечки газов, обеспечения рекуперации теплоты и сбора отходящих газов для обработки или удаления. Для минимизации утечки газов из системы необходимо использовать соответствующие конструкции вытяжных систем и трубопроводов. Могут использоваться герметичные скипы либо закрытые загрузочные системы, что может значимо сократить утечку газов посредством их удержания в процессе загрузки.

4.2.2. Воздухоочистное оборудование

На крупных сооружениях должно устанавливаться воздухоочистное оборудование для обеспечения очистки всех значимых выбросов в атмосферу. Тщательный выбор типа, конструкции и применения воздухоочистного оборудования для улавливания прочих загрязнителей будет также способствовать сокращению эмиссий стойких органических загрязнителей. В конструкции должна учитываться потенциальная возможность образования de novo определенных стойких органических загрязнителей, с тем, чтобы свести ее к минимуму. Для снижения выбросов ПХДД/ПХДФ в атмосферу должны удаляться взвешенные частицы (хотя они позднее будут захоронены на свалке). Тканевые

фильтры являются эффективным методом, но в основном это низкотемпературные устройства (до 200º С).

Для малых установок использование дожигателей может быть достаточным для снижения выбросов стойких органических загрязнителей, и средства улавливания твердых частиц не считаются необходимыми.

Работа воздухоочистного оборудования должна постоянно контролироваться при помощи специальных устройств для обнаружения сбоев. Среди новых разработок есть также методы очистки в оперативном режиме и использования каталитических покрытий для уничтожения ПХДД/ПХДФ.

Необходимо также рассмотреть уместность обработки активированным углем для удаления стойких органических загрязнителей из отходящих газов. Активированный уголь обладает большой площадью поверхности, на которой может адсорбироваться ПХДД/ПХДФ. Обработка отходящих газов активированным углем может производиться при помощи реакторов со стационарным или подвижным слоем, либо путем инжекции в поток газа порошкового активированного угля, который далее подлежит удалению как фильтруемая пыль при помощи высокоэффективных систем пылеудаления, таких, например, как тканевые фильтры.

5. Сводный перечень мер

Таблица 2. Меры в отношении процессов, рекомендуемых для установок по сжиганию останков животных

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
Рекомендуемые процессы	Крупные (> 50 кг/час) установки для сжигания и совместного сжигания	Минимум 850º С, 2-х секундное время удержания в необходимом объеме при достаточной подаче воздуха для обеспечения деструкции стойких органических загрязнителей. Оснащается воздухоочистным оборудованием для минимизации выбросов SO_2, HCl, CO, летучих органических соединений, взвешенных частиц и стойких органических загрязнителей.	Считаются наилучшими имеющимися методами. Также необходимо иметь системы управления, возможности подтверждения соответствия данного сооружения стандартам по предельно допустимым выбросам, и систему постоянного мониторинга для обеспечения такого соответствия
	Малые (< 50 кг/час) сжигатели	Минимум 850º С, 2-х секундное время удержания в необходимом объеме при достаточной подаче воздуха для обеспечения деструкции стойких органических загрязнителей.	Для малых сооружений эти условия должны быть минимально достаточными для решения вопросов удаления стойких органических загрязнителей. Они могут приниматься на основе типового механизма утверждения и инспекций управления сооружением (вместо проведения дорогостоящих анализов на содержание эмиссий)

Таблица 3. Перечень основных и дополнительных мер, рекомендуемых для уничтожения останков животных

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
Основные меры			
Конструкция печи			Оптимальное место для максимальной деструкции стойких органических загрязнителей и сведения к минимуму их образования
Контроль загружаемого материала	Присутствие материалов из пластика и хлорных соединений в загружаемом материале должно быть снижено до приемлемого гигиенического уровня в целях сокращения образования стойких органических загрязнителей в результате неполного сгорания или синтеза de novo	Устранение пластмасс, максимальное использование механизированной загрузки	Достаточно низкотехнологично
Топливо	Использование чистых видов топлива для поддержания горения		
Эффективное управление процессом	Должны использоваться системы управления процессом для поддержания стабильности процесса и соблюдения технологических параметров, способствующих минимизации выбросов стойких органических загрязнителей	Эмиссии ПХДД/ПХДФ могут быть сведены к минимуму путем контроля прочих переменных, таких как температура, время удержания, газообразные компоненты	Базовым параметром управления является использование адекватных температур. Мониторинг содержания кислорода, CO и летучих органических соединений является более сложным, но однозначным. Однако, главным является наличие системы управления, способной в реальном времени реагировать на показатели подачи воздуха в камеру сгорания, данные дожигателей и прочие контрольные параметры

Дополнительные меры			
Сбор дыма и газа	Эффективная локализация печных газов при всех условиях процесса сжигания для избежания их утечки в атмосферу	Рекомендуемые процессы включают герметизацию печей для избежания утечки газов и обеспечения рекуперации	

		теплоты и сбора отходящих газов	
Воздухоочистное оборудование	Обработка взвешенных частиц будет способствовать сокращению потенциальных выбросов стойких органических загрязнителей. Рекомендуется обработка активированным углем, поскольку этот материал обладает большой площадью поверхности, на которую может адсорбироваться ПХДД/ПХДФ из отходящих газов	Тканевая фильтрация является наиболее эффективным методом улавливания взвешенных частиц, сочетающимся с применением сухих / полусухих сорбентов для удаления кислого газа и металлов. Однако при этом потребуется снижение температуры. Инжекция в газовый поток порошкового активированного угля с последующим его удалением пылеуловителем	Использование воздухоочистного оборудования порождает дополнительные отходы и требует расходных материалов. Возможно, потребуется снижение температуры отходящих газов (во избежание необходимости использовать менее тривиальные фильтрующие материалы), соответственно необходимо свести к минимуму время пребывания в температурном окне повторного образования. Следует стремиться избегать образования стойких органических загрязнителей в печи. Однако данный подход предоставляет возможность резервной поддержки в случае сбоев процесса и считается наилучшим имеющимся методом в Европе для процессов сжигания. Большинство воздухоочистительного оборудования, его запчасти и эксплуатация дорогостоящи.

6. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов

Достижимые эксплуатационные уровни выбросов стойких органических загрязнителей в результате уничтожения останков животных приводятся в Таблице 4. Более подробную информацию см. European Commission 2003.

Таблица 4. Достижимые эксплуатационные уровни выбросов для установок по сжиганию туш животных и побочных продуктов

Тип	Рекомендуемые сроки	Уровень эмиссий ПХДД/ПХДФ[a]	Уровень эмиссий ПХБ[b]	Уровень эмиссий ГХБ[b]
Новые	Ввод в эксплуатацию	< 0.1 нг/нм^3 (TEQ)	< 0.1 нг / нм^3 (TEQ)	?
Существующие	В течение 10 лет после ввода в эксплуатацию	< 0.1 нг/нм^3 (TEQ)	< 0.1 нг / нм^3 (TEQ)	?

a. Для установок по сжиганию эти предельно допустимые эмиссии выражаются в массовой концентрации при 11% кислорода, сухом газе, стандартных температуре и давлении (0º C, 101.3 кПа).

Ссылки на литературу

AEA Technology. 2002. *Atmospheric Emissions from Small Carcass Incinerators*. Report for the Department for Environment, Food and Rural Affairs.

Anderson I. 2002. *Foot and Mouth Disease 2001: Lessons to be Learnt Inquiry Report*. Stationery Office, London.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1995. *Meat Rendering Plants*. Emission Factor Documentation for Background Report AP-42, Section 9.5.3. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, Emission Factor and Inventory Group, Washington, D.C.

European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory). *Emission Factors Database*. DEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs). www.naei.org.uk/emissions/index.php.

VI.J. Крашение и отделка в текстильной и кожевенной промышленности

Резюме

Загрязнение ПХДД/ПХДФ было обнаружено как в продуктах текстильной, так и кожевенной промышленности. Такое присутствие ПХДД/ПХДФ в текстильном и кожевенном производстве объясняется: использованием хлорированных химикатов, особенно пентахлорфенола и хлорнитрофена, для защиты сырья (например, хлопка, шерсти и других волокон, кожи); а также использованием диоксин-загрязненных красителей (например, диоксазинов и фталоцианинов). В малых объемах ПХДД/ПХДФ может формироваться на этапах отделки и при сжигании отстоев, образуемых в технологическом процессе.

Существуют альтернативы вышеперечисленным красителям, поэтому такие красители не должны применяться.

Возможные альтернативы пентахлорфенолу и хлорнитрофену включают: 2-(тиоцианметилтио) бензотиазол (ТЦМТБ); *о*-фенилфенол (оФФ); 4-хлор-3-метилфенол (ХМФ); 2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-один (ОИТ) (2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one).

Что касается наилучших имеющихся методов, наиболее эффективной основной мерой по предотвращению загрязнения текстильных и кожаных товаров ПХДД/ПХДФ будет отказ от использования диоксин-загрязненных биоцидов и красителей в производственной цепи. Также, в случае использования каких-либо из вышеперечисленных химикатов, предпочтение должно отдаваться партиям с низкой концентрацией (например, дистиллированные или иным образом очищенные химикаты).

Для того, чтобы предотвратить или свести к минимуму образование и выбросы ПХДД/ПХДФ при сжигании отстоев, должны применяться наилучшие имеющиеся методы, описанные в разделе VI.D настоящего руководства.

1. Текстильная промышленность

1.1. Вводная часть

Текстильная промышленность характеризуется одной из наиболее сложных производственных цепей. Это фрагментированный и неоднородный сектор с преобладанием малых и средних предприятий; например, в 2000 году в Европейском Союзе действовало 114000 компаний с общей численностью работников в 2,2 миллиона (European Commission 2003a). Спрос в основном определяется тремя направлениями конечных продуктов: одежда, предметы обстановки и промышленное использование.

Текстильная и швейная производственные цепочки состоят из большого количества звеньев, охватывающих весь производственный цикл от производства сырья (искусственные волокна) до полуфабрикатов (пряжа, тканные и нетканые материалы, включая процессы отделки) и до конечных или потребительских продуктов (ковры, текстильные изделия для дома, одежда и текстиль промышленного назначения).

1.2. Описание процесса

Текстильные и трикотажные ткани не могут превращаться в конечные продукты пока не пройдут несколько стадий интенсивной мокрой обработки (также называемых отделкой), таких как подготовка ткани, крашение, нанесение рисунка и отделка. Натуральные волокна обычно требуют большего числа этапов обработки, чем искусственные волокна. Производятся относительно большие объемы сточных вод, содержащих широкий спектр

загрязнителей, и такие воды должны очищаться до отведения. Используется большое количество энергии для нагревания и охлаждения химических ванн и сушки тканей и пряжи.

Подготовка ткани требует расшлихтовки, очистки и отбелки, а также опаливания и мерсеризации. Операции крашения используются на разных стадиях производства для цветности и сложности рисунка, что повышает стоимость продукции. Краски, используемые в текстильной промышленности, по большей части синтетические. Отделка включает химическую и механическую обработку (EPA 1997).

Основную экологическую озабоченность в связи с текстильной промышленностью вызывает большой объем сточных вод и их химическое содержание. Другими важными факторами являются энергопотребление, воздушные эмиссии, твердые отходы и запахи.

Хотя в производственной цепи присутствует много этапов и возникают основания для экологической озабоченности, образование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) не может ассоциироваться с тем или иным этапом производства.

Напротив, следует уделить больше внимания тому факту, что ПХДД/ПХДФ попадают в процесс текстильного производства через применение пестицидов и загрязненных ПХДД/ПХДФ красителей, и это загрязнение ПХДД/ПХДФ переносится далее по разным этапам производственной цепи. В зависимости от этапа процесса, применяемых растворителей и физических условий, ПХДД/ПХДФ либо остается в текстильном изделии либо сбрасывается со сточными водами.

1.3. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской Конвенции

В технологической цепи текстильного производства процессы отделки обычно не являются источниками образования ПХДД/ПХДФ (Horstmann et al. 1993). Источниками обнаруженных ПХДД/ПХДФ скорее всего являются содержащие ПХДД/ПХДФ краски и пигменты, а также использование в некоторых странах загрязненных ПХДД/ПХДФ фунгицидов для обработки неотделанного сырья, например хлопка.

Новообразование ПХДД/ПХДФ может иметь место в текстильной производственной цепи там, где производится обработка сточных вод, удаление и сжигание отстоя. Применяемые для этого установки обычно вполне современные.

Таким образом, меры в отношении наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности должны учитывать:

- Загрязнение ПХДД/ПХДФ вследствие применения диоксин-загрязненных химикатов в технологической цепи текстильного производства;
- Новообразование ПХДД/ПХДФ в термических операциях удаления отходов производства.

1.3.1. Загрязнение ПХДД/ПХДФ через диоксин-загрязненные химикаты

Химические препараты с установленным содержанием ПХДД/ПХДФ используются в двух нижеозначенных целях и включают перечисленные ниже химикаты (European Commission 2003a):

- Дефолианты или фунгициды: Пентахлорфенол и 2,4,6-трихлорфенил-4'-нитрофенил эфир[4] (хлорнитрофен);
- Красители: Диоксазин на основе хлоранила и красители на основе фталоцианина.

Результаты анализов текстильных изделий различного происхождения и волокон четко указывают на то, что пентахлорфенол применялся и, возможно, все еще применяется в

[4] Не указан в European Commission 2003a.

качестве биоцида для обработки сырья, особенно хлопка. Паттерн ПХДД/ПХДФ четко указывает на то, что пентахлорфенол являлся основным источником ПХДД/ПХДФ в проанализированных текстильных изделиях.

Хотя нет опубликованных данных о применении хлорнитрофена в текстильной промышленности, такое использование нельзя исключать, поскольку этот препарат заменил пентахлорфенол во многих областях (Masunaga, Takasuga and Nakanishi 2001; UNEP 2003).

1.3.2. Образование ПХДД/ПХДФ в термических операциях удаления сточных вод

В текстильном производстве есть несколько этапов, включающих образование осадков сточных вод, которые далее сжигаются: например, сточных вод от промывки шерсти, сточных вод, содержащих набивные красители или латекс, применяемый при отделке ковров. Как и в любом процессе сжигания, в данном процессе могут образовываться ПХДД/ПХДФ, поскольку в таком отстое содержится достаточно много хлора, а также органически связанного хлора из эктопаразитицидов, таких как γ-гексахлорциклогексан (γ-ГЦГ, линдан), дильдрин или ДДТ, которыми обрабатывалось сырье (особенно шерсть) (European Commission 2003a; UNEP 2003).

Что касается вероятности использования линдана, дильдрина и ДДТ, все основные страны-производители текстильного сырья запретили использование хлорорганических пестицидов для обработки овец, однако имеются данные, что шерсть, произведенная в некоторых странах бывшего Советского Союза и Южной Америки, содержит линдан в обнаружимых концентрациях (European Commission 2003a).

И, наконец, в текстильной промышленности используются полибромированные огнезащитные средства, такие как полибромированные дифенил-эфиры и хлорированные парафины (C_{10-13} хлорпарафины). Все галогенированные огнезащитные препараты при сжигании вовлекаются в процесс образования ПХДД/ПХДФ (European Commission 2003a).

Если этап грязеудаления и жироудаления объединяется с испарением сточных вод и сжиганием осадка при полной рециркуляции воды и энергии, достигаются дополнительные экологические преимущества по водосбережению и снижению объема удаляемых твердых отходов. Температура сжигательной установки должна быть около 1,200 °C для обеспечения деструкции ПХДД/ПХДФ. Летучая зола подлежит удалению мешочным фильтром. В газообразных эмиссиях такой интегрированной установки по грязеудалению и жироудалению было обнаружено 0.02 нг TEQ/нм^3 (European Commission 2003a, p. 278).[5] Однако данная технология является сложной и требующей значительных капиталовложений и эксплуатационных затрат.

Сжигательная установка может также присутствовать при обезвоживании флотационного осадка и его термической регенерации в ротационной печи. Дымовые газы сжигаются в дожигателе (около 850° C) и выпускаются в атмосферу при температуре в 120° C. В отходящих газах регенерационной установки очистного сооружения были обнаружены концентрации ПХДД/ПХДФ в 0.004 нг I-TEQ/нм³ (при 11% O_2) (European Commission 2003a, p. 415–417).

Наилучшие имеющиеся методы в отношении осадков обработки сточных вод после промывки шерсти включают:

- Использование осадка в производстве кирпичей (в смеси с глиной) или ином процессе повторного использования;
- Сжигание осадка с рекуперацией тепла, при условии принятия мер для контроля или предотвращения эмиссий ПХДД/ПХДФ, формируемых за счет органически связанного хлора из пестицидов, потенциально содержащихся в осадке.

---

[5] 1 нг (нанограмм) = 1×10^{-12} килограмм (1×10^{-9} грамм); Нм^3 = нормальных кубический метр, объем сухого газа, измеренный при 0 °C и 101.3 кПа. Информацию об измерении токсичности см. раздел I.C, параграф 3 настоящего руководства.

Более подробная информация содержится в руководстве по наилучшим имеющимся методам и наилучшим видам природоохранной деятельности в отношении промышленных котлов-утилизаторов (раздел VI.D настоящего руководства).

2. Отделка кожи

2.1. Описание процесса

Кожевенное производство заключается в выделке необработанных шкур животных в кожу, которая может использоваться при производстве целого ряда изделий. Весь процесс включает последовательность сложных химических реакций и механической обработки. Основной стадией является дубление, придающее коже прочность и основные свойства. Сыромятни очень часто являются малыми предприятиями (European Commission 2003b).

Кожевенная промышленность является потенциально интенсивным источником загрязнений вследствие объема сточных вод и использования таких химикатов, как биоциды, поверхностно-активные вещества и органические растворители.

Производственный процесс кожевенного завода может быть разделен на четыре этапа:

- Хранение шкур;
- Операции дубления;
- Пост-дубильные операции;
- Операции отделки.

2.2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении C Стокгольмской конвенции

До сих пор не имеется сообщений о загрязнении ПХДД/ПХДФ на территории или вокруг территории кожевенных заводов. Однако есть сообщения о загрязненности коммерческих кожаных изделий, и на основе паттерна ПХДД/ПХДФ можно предположить, что те же процессы, что и в текстильной промышленности, в основном определяют присутствие ПХДД/ПХДФ в кожаных изделиях и эмиссиях (UNEP 2003).

Основным источником загрязнения, по-видимому, является пентахлорфенол. Это предположение подтверждается тем, что после запрещения этого препарата в Германии в 1989 году[6] концентрации ПХДД/ПХДФ в кожаных изделиях снизились (European Commission 1996).

3. Концентрации ПХДД/ПХДФ в химических веществах, используемых в производственных цепочках текстильной и кожевенной промышленностей

В Таблице 1 приводятся концентрации ПХДД/ПХДФ по результатам исследований биоцидов и химических веществ, используемых при производстве красителей. Следует отметить, что некоторая информация устарела и уже более не применима к современной ситуации. Однако, такая информация интересна с точки зрения исторической оценки, а также потому, что в некоторых уголках земли все еще могут применяться какие-нибудь ранее произведенные партии таких химикатов, либо могут все еще продаваться потребительские товары, обработанные этими химикатами.

Таблица 1. Концентрации ПХДД/ПХДФ в биоцидах и пигментах/красителях

Химическое вещество	Страна или вид применения	Концентрация (нг I-TEQ/кг)	Примечание

[6] Установлена максимальная концентрация в 5 мг пентахлорфенола на кг конечного продукта.

Биоциды			
ПХФ (PCP)	Китай, Европа, США	800,000–4,445,000	Различные производственные процессы
ПХФ-Na (PCP-Na)	Китай, Европа, США	500–3,374,000	Различные производственные процессы
ХНФ (CNP)	Япония	400/300,000	Старые/новые технологии
Пигменты/сырьевой материал/красители			
Хлоранил	Сырьевой материал для производства диоксазиновых красителей	100–3,065,000	Различные производственные процессы
Карбазол фиолетовый	Красящий пигмент	211,000	
Синий 106	Диоксазиновый краситель	19,502–56,428	

4. Наилучшие имеющиеся методы и наилучшие виды природоохранной деятельности

Хорошая практика управления включает обучение и подготовку персонала, техническое обслуживание оборудования (и ведение документации), хранение, перевалку, дозирование и распределение химикатов, а также хорошее знание сырья и конечной продукции.

Знание особенностей сырья текстильной промышленности важно для регулирования переноса загрязнителей. Волокна шерсти-сырца могут быть загрязнены пестицидами, иногда хлорорганическими пестицидами, включая пентахлорфенол и хлорнитрофен. Тщательная промывка и обезжиривание шерсти, например, пентахлорэтиленом, эффективно удалит весь жир и пестициды, которые обычно находятся в растворимой фазе.

Основными источниками загрязнения ПХДД/ПХДФ текстильных и кожевенных изделий являются химические вещества, применяемые в соответствующих производственных или отделочных цепочках, например, фунгициды и красители, загрязненные ПХДД/ПХДФ.

Наиболее эффективной основной мерой по предотвращению загрязнения текстильных и кожевенных изделий ПХДД/ПХДФ будет неприменение этих химических веществ в производственных цепочках. В случае использования каких-либо из вышеперечисленных химикатов, предпочтение должно отдаваться партиям с низкой концентрацией (например, дистиллированные или иным образом очищенные химикаты).

В целях прекращения или сведения к минимуму образования и выбросов ПХДД/ПХДФ необходимо применять раздел руководства, посвященный наилучшим имеющимся методам в отношении промышленных котлов (раздел VI.D настоящего руководства).

5. Альтернативы

Поскольку присутствие ПХДД/ПХДФ в текстильной и кожевенной промышленности в основном связано с использованием диоксин-загрязненных химических веществ, таких как пентахлорфенол и некоторые красители, альтернативой будет замена этих химических веществ веществами, не содержащими диоксинов. Например, в Германии после вывода из употребления пентахлорфенола в качестве консерванта применялись следующие химические вещества:

- 2-(тиоцианметилтио)бензотиазол (TCMTB; CAS Registry No. 21564-17-0);
- *о*-фенилфенол (oPP; CAS Registry No. 90-43-7);

- 4-хлор-3-метилфенол (CMK; CAS Registry No. 59-50-7);
- 2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-один (2-*n*-octyl-4-isothiazolin-3-one) (OIT; CAS Registry No. 26530-26-1).

Вышеперечисленные химические вещества считаются менее опасными для окружающей среды, чем пентахлорфенол, но по сути совсем не являются безопасными.

6. Мониторинг

Нет простых индикаторов, позволяющих определить загрязненные диоксинами волокна, шерсть или ткани. Многими анализами установлено отсутствие корреляции между концентрациями пентахлорфенола и ПХДД/ПХДФ в текстильных изделиях, хотя паттерны диоксинов позволяют предположить, что источником должен являться пентахлорфенол. Это объяснимо тем, что пентахлорфенол водорастворим и удаляется в процессе отделки и конечной промывки, а ПХДД/ПХДФ абсорбируются на волокнах и остаются в ткани. В отношении кожаных изделий в большинстве случаев наблюдалась качественная корреляция между пентахлорфенолом и ПХДД/ПХДФ.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Textile Industry*. Sector Notebook Project EPN3 10-R-97-009. EPA, Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington, D.C.

European Commission. 1996. “Commission Decision of 26 February 1996 Concerning the Prohibition of Pentachlorophenol (PCP).” *Official Journal* No. L 068, 19/03/1996 P. 0032-0040. 96/211/EC: Notified by Denmark.

European Commission. 2003a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

European Commission. 2003b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Horstmann M., McLachlan M.S., Reissinger M. and Morgenroth M. 1993. “An Investigation of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing.” *Organohalogen Compd*. 11:417–420.

Masunaga S., Takasuga T. and Nakanishi J. 2001. “Dioxin and Dioxin-Like PCB Impurities in Some Japanese Agrochemical Formulations.” *Chemosphere* 44:873–885.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2003. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf.

VI.K. Установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей

Резюме

Шрединг-установки для переработки отслуживших свой срок автомобилей указаны в Приложении С Стокгольмской Конвенции как потенциальный источник образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С. В настоящее время нет достаточных свидетельств того, что при (механическом) измельчении автомобилей, бытового электрооборудования или иных электроприборов происходит новообразование полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) или полихлорированных бифенилов (ПХБ). Имеющиеся данные свидетельствуют, что содержащиеся в выбросах шрединг-установок ПХДД/ПХДФ и ПХБ являются результатом преднамеренного промышленного производства и привносятся с маслами, диэлектрическими жидкостями и иными материалами, присутствующими в автомобилях или потребительских товарах, а в ходе механического процесса измельчения они просто высвобождаются.

В любом случае, на шрединг-установках должны приниматься меры по предотвращению случайных пожаров (в результате которых могут образовываться химические вещества, перечисленные в Приложении С). Случайные пожары могут возникать, когда самопроизвольно возгораются легковоспламеняющиеся легкие вспушенные материалы, отделяемые от измельчаемых изделий. Другими источниками диоксиновых предшественников, которые могут привести к образованию ПХДД/ПХДФ при сжигании, являются конденсаторы, содержащие ПХБ, отработанные масла или текстиль, загрязненные ПХБ или хлорбензолом, и полимеры, содержащие бромированные огнезащитные составы (образование полибромированных дибензо-п-диоксинов (ПБДД) и полибромированных дибензофуранов (ПБДФ) как загрязнителей).

При решении проблем демонтажа судов необходимо обратиться к соответствующему руководству, подготовленному Секретариатом Базельской конвенции.

Ссылки на литературу

Basel Convention Secretariat. 2002. *Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of the Full and Partial Dismantling of Ships*. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, UNEP, Geneva.

Stockholm Convention Secretariat. 2004. *Shredder Plants for Treatment of End of Life Vehicles*. Information document prepared for the 3rd Session of the Expert Group on BAT/BEP, October 2004. www.pops.int

VI.L. Обработка медных кабелей тлеющим огнем

Резюме

Лом меди часто извлекается путем открытого сжигания пластиковой изоляции электрокабелей и электропроводов. Химические вещества, перечисленные в Приложении С Стокгольмской конвенции вероятно образуются из пластика и присутствующих в остаточном количестве масел, а медь служит катализатором при температурах тлеющего огня в 250° - 500° С.

Наилучшие имеющиеся методы включают механическое измельчение кабеля, зачистку или высокотемпературное сжигание > 850° С. Также возможно установить цену с надбавкой за незачищенный кабель и поощрять отправку переплавляемого материала на медеплавильные заводы, использующие для обработки наилучшие имеющиеся методы.

Достижимые эксплуатационные показатели здесь неприменимы, поскольку процесс обработки тлеющим огнем не относится к наилучшим имеющимся методам или наилучшим видам природоохранной деятельности и не должен применяться.

1. Описание процесса

Обработка медных кабелей тлеющим огнем включает открытое сжигание пластиковой изоляции электрокабелей и электропроводов для извлечения лома меди. Это процесс трудоемкий и производится он либо отдельными лицами, либо на малых предприятиях без каких-либо мер по очистке воздушных выбросов. Обработка тлеющим огнем проводится в железных бочках или на открытой земляной площадке. Не используются никакие средства температурного контроля или добавления кислорода для обеспечения полного сгорания пластиковых компонентов.

Обработка медных кабелей тлеющим огнем становится широко распространенной в развивающихся странах в связи с ручной переработкой компьютерного лома. Однако применение этого процесса не ограничивается развивающимися странами и проблему следует решать в глобальном масштабе. Многие развитые и развивающиеся страны приняли законодательство, запрещающее открытое сжигание, однако эта практика продолжается.

Рабочая группа по техническим вопросам Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением заявляет: «Открытое сжигание не является экологически приемлемым решением для какого бы то ни было вида отходов» (UNEP 2001, p. 46). «Закон о чистом воздухе» Великобритании гласит: «Лицо, которое сжигает изоляцию кабеля с целью извлечения металла из кабеля, является виновным в правонарушении … [и] подлежит присуждению штрафа в порядке суммарного производства …» (Government of the United Kingdom 1993).

2. Источники химических веществ, перечисленных в Приложении С Стокгольмской конвенции

Образование полихлорированных дибензо-п-диохинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) может происходить за счет остаточных количеств масел и присутствия хлора из пластика в обрабатываемом материале. Поскольку медь является наиболее эффективным металлическим катализатором образования ПХДД/ПХДФ, сжигание медных кабелей может быть критически значимым источником эмиссий ПХДД/ПХДФ.

2.1. Общая информация по эмиссиям в результате обработки медных кабелей тлеющим огнем.

В процессе обработки медных кабелей тлеющим огнем высвобождаются различные загрязнители в дополнение к ПХДД/ПХДФ, такие как угарный газ (CO), сернистый газ (SO_2), полициклические ароматические углеводороды, хлористый водород, тяжелые металлы и зола. Неполное сжигание происходит вследствие низких температур горения (250° - 700° C), в результате чего образуются углеводороды и твердые частицы. Свинцовые стабилизаторы, зачастую включаемые в полимерную ПВХ матрицу пластиковой изоляции кабелей, высвобождаются при обработке тлеющим огнем. Также сжигаются медные кабели со свинцовым покрытием, что приводит к высвобождению дополнительного свинца. Выбросы загрязнителей происходят в воздух, воду и почву.

2.2. Эмиссии ПХДД/ПХДФ в атмосферу

Неполное сгорание хлорированных пластиков приводит к образованию ПХДД/ПХДФ. Пластиковая изоляция медных кабелей состоит, в основном, из поливинилхлорида (ПВХ).

> «В ходе сгорания в качестве промежуточных продуктов реакции образуются различные углеводороды с кольцевой структурой (называемые «предшественниками»). В присутствии хлора эти соединения могут вступать в реакцию друг с другом, при этом образуется ПХДД/ПХДФ. Наиболее часто встречающимися предшественниками являются хлорбензолы, хлорфенолы и хлорированные бифенилы. ПХДД/ПХДФ могут также образовываться в результате реакции сложных органических молекул и хлора. В ряде исследований в ходе проведения испытаний по сжиганию выявлена сильная корреляция между содержанием хлора и эмиссиями ПХДД/ПХДФ» (EPA 1997, p. 3–8).

Деструкция ПХДД/ПХДФ требует температур выше 850 °C в присутствии кислорода (European Commission 2001). Открытое сжигание в бочках или на земле обычно происходит в условиях нехватки кислорода и при низких температурах между 250° и 700° C, что недостаточно для уничтожения ПХДД/ПХДФ (Saskatchewan Environment 2003).

3. Процессы, альтернативные обработке медных кабелей тлеющим огнем

Для предотвращения образования ПХДД/ПХДФ не следует производить обработку медных кабелей тлеющим огнем. Процессы, альтернативные открытому сжиганию, обсуждаются ниже.

3.1. Измельчение кабеля

При измельчении кабеля возможно отделение пластиковой изоляции от кабеля без образования ПХДД/ПХДФ как в термических методах (UNEP 2001). Данный процесс позволяет обрабатывать кабели смешанного типа и различного диаметра. Получаемые в результате продукты – это гранулированная медь и ПВХ.

Измельчение кабеля включает следующие этапы:

3.1.1. Предварительная сортировка

Предварительная сортировка по типам кабелей критически важна для эффективности операций по измельчению кабелей, поскольку позволяет извлекать максимум из обрабатываемых отходов и легче отделять пластик. Критерии сортировки включают металлические сплавы (разделение медных и алюминиевых кабелей), диаметр провода, длину кабеля и тип изоляции. Длинные кабели разрезаются на куски < 1 м, а плотно скрученные кабели разделяются на отдельные жилы. Обрабатываемые кабели могут иметь диаметр от минимального до 8 см. Непригодный материал, такой как сверхтонкие провода, провода в смазке или смоле, должен удаляться.

> «В прошлом для улучшения изоляционных свойств некоторых видов высоковольтных кабелей и для повышения огнезащитных свойств некоторых видов

низковольтных кабелей к ПВХ добавлся ПХБ. Присутствие таких кабелей должно быть установлено до начала процесса рекуперации» (UNEP 2001).

3.1.2. Измельчение кабеля

Измельчение кабеля используется для превращения длинных кусков кабеля в куски приемлемого для гранулятора размера. На малых предприятиях этот процесс необязателен. При этом процессе образуется меньше фильтруемой пыли, чем при шрединге.

3.1.3. Гранулирование

Гранулирование производится для освобождения металлов от пластиковой изоляции. Тонкая грануляция необходима для обеспечения достаточной степени освобождения металлов от пластика. Однако небольшие количества металлов останутся в пластике и попадут в отходы.

3.1.4. Просеивание

Просеивание может использоваться для обеспечения адекватного высвобождения металлов путем сепарирования по размеру частиц. Крупные частицы могут быть направлены на повторную обработку в гранулятор. Металлические частицы могут извлекаться из просеиваемого материала путем удаления более легких неметаллических частиц при помощи аспиратора. В ходе просеивания должно производиться улавливание и фильтрация пыли.

3.1.5. Разделение по плотности

Извлечение металлов зависит от эффективности сепарационной техники и степени высвобождения металла из пластика. Отделение металлических частиц может производиться при помощи установок плотностной сепарации, таких как сепараторы с псевдосжиженным слоем. По сравнению с плотностными сепараторами, большая эффективность может достигаться при применении сухих электросепараторов.

3.2. Зачистка кабеля

Зачистка кабеля является более дешевым методом обработки медных кабелей, чем измельчение, но менее производительным. В этом процессе образование ПХДД/ПХДФ не вызывает озабоченности. Этот метод предпочитается в развивающихся странах из-за его меньшей стоимости. До зачистки также следует проводить предварительную сортировку кабелей по типам металлов, изоляционного материала, диаметра и длины проводов. (UNEP 2001, p. 44).

Несмотря на меньшую производительность, извлечение меди происходит полностью, поскольку никакие частицы металла не остаются в пластиковой изоляции. Тщательное отделение по типам изоляции позволяет получить отходы, состоящие из только одного вида полимера, что облегчает рекуперацию как металлических, так и пластиковых компонентов.

Устройства для зачистки кабеля могут обрабатывать только отдельные жилы со скоростью до 60 м/мин или 1100 кг/мин при диаметре кабеля от 1.6 мм до 150 мм.

3.3. Высокотемпературное сжигание

Высокотемпературное сжигание должно использоваться только для обработки кабелей, не подлежащих обработке измельчением или зачисткой. Такие материалы, как тонкий провод и жирные или засмоленные кабели сжигаются в установках с регулируемым составом воздуха для обеспечения полного сгорания пластика. При этом должны использоваться эффективные системы очистки дымовых газов (UNEP 2001, p. 46).

Печные дымовые газы содержат такие загрязнители, как ПХДД/ПХДФ, углекислый газ (CO_2), сернистый газ (SO_2), хлористый водород и фториды, а также пыль. Поскольку ПХДД/ПХДФ абсорбируются на взвешенных частицах, пыль должна улавливаться при помощи эффективных методов, таких как тканевые фильтры, и повторно возвращаться в

печь. Установка после камеры сжигания дожигателей и систем резкого охлаждения желательна, если в процессе сжигания не происходит эффективного устранения ПХДД/ПХДФ. SO_2, хлористый водород и фториды должны удаляться методом мокрой щелочной очистки.

Полученный в результате сжигания металлический лом имеет меньшую ценность из-за окисления в процессе термической обработки. При сжигании существует значительная возможность образования ПХДД/ПХДФ. Измельчение и зачистка кабелей предпочтительны методу высокотемпературного сжигания, поскольку эти процессы более экономичны и экологически безопасны. Типы кабелей, непригодных для измельчения или зачистки, могут также обрабатываться на установках первичного и вторичного плавления меди.

4. Сводный перечень мер

В Таблице 1 приводится сводный перечень мер в отношении новых установок по обработке медных кабелей.

Таблица 1. Меры в отношении новых установок по обработке медных кабелей

Меры	Описание	Учитываемые факторы	Примечания
Альтернатив-ные процессы	Вместо открытого сжигания должны рассматриваться различные рекомендуемые процессы обработки	Рекомендуемые процессы включают: • Измельчение кабелей • Зачистка кабелей • Высокотемпературное сжигание для материалов, непригодных для измельчения или зачистки	Сжигание считается наилучшим имеющимся методом при адекватной системе сбора и очистки газа

Обработка медных кабелей тлеющим огнем не должна производиться, поскольку в процессе такой обработки образуются выбросы ПХДД/ПХДФ. Открытое сжигание никогда не должно рассматриваться как приемлемый способ обработки отходов. Во многих странах приняты законодательные и директивные меры на уровне государства, штата, провинции, территории и муниципалитетов против обработки медных кабелей тлеющим огнем.

Примеры таких руководящих принципов и законодательных норм приводятся в UNEP 2001; Government of the United Kingdom 1993; Government of Hong Kong 1996.

Возможной рекомендацией является установление цен с надбавкой за незачищенные кабели и провода для поощрения отправки этих материалов на обработку в медеплавильных установках, использующих наилучшие имеющиеся методы.

Показатели достижимых эксплуатационных уровней выбросов в этом случае не применимы, т.к. процесс обработки тлеющим огнем не является наилучшим имеющимся методом или наилучшим видом природоохранной деятельности и не должен практиковаться.

Ссылки на литературу

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans*. EPA, Washington, D.C. www.epa.gov/ttnchie1/le/dioxin.pdf.

European Commission. 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Government of Hong Kong. 1996. *Air Pollution Control Ordinance (Open Burning) 1996*. Chapter 3110, Section 4. www.justice.gov.hk/home.htm.

Government of the United Kingdom. 1993. *Clean Air Act 1993 (c.11)*. Part IV, No. 33. www.hmso.gov.uk/acts/acts1993/Ukpga_19930011_en_5.htm#mdiv33.

Saskatchewan Environment. 2003. *Health and Environmental Effects of Burning Municipal Solid Waste.* Saskatchewan Environment, Environmental Protection Branch. www.se.gov.sk.ca/environment/protection/air/Health%20effects%20burning.pdf.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2001. *Draft Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for Their Disposal*. UNEP, Geneva. www.basel.int/meetings/twg/twg19/twg19_06.pdf.

VI.M. Предприятия по переработке отработанных масел

Резюме

Предприятия по переработке отработанных масел приводятся в Приложении С Стокгольмской конвенции как потенциальный источник образования и выбросов химических веществ, перечисленных в Приложении С.

Применительно к целям этого раздела руководства отработанные масла определяются как любые использованные масла на нефтяной, синтетической, растительной или животной основе. Отработанные масла могут происходить из двух основных источников: промышленные отработанные масла, и растительные и животные отработанные масла. Среди промышленных отработанных масел можно выделить три основные категории: промышленные масла (например, смазочное масло для гидравлических систем, смазка для двигателей, эмульсионное масло); масла, использованные в гаражах и мастерских; и трансформаторное масло.

Обнаружилось, что отработанные масла могут быть загрязнены полихлорированными дибензо-п-диоксинами (ПЗДД), полихлорированными дибензофуранами (ПХДФ) и полихлорированными бифенилами (ПХБ).

В настоящее время нет свидетельств того, что на предприятиях по переработке отработанных масел происходит новообразование ПХДД/ПХДФ или ПХБ. Имеющиеся данные свидетельствуют, что выбросы ПХДД/ПХДФ и ПХБ предприятиями по переработке отработанных масел или предприятиями по их транспортировке и утилизации происходят в результате промышленного, преднамеренного производства ПХБ или хлорбензолов, которые попадают в отработанные масла как загрязнители либо в процессе синтеза (этих химических веществ), либо в процессе использования или предшествующей рециркуляции. В этом смысле предприятия по переработке отработанных масел представляют собой не источник формирования химических веществ, перечисленных в Приложении С, а скорее источник их распространения.

Согласно имеющейся информации, варианты утилизации отработанных масел включают: повторное использование или регенерацию, термический крекинг, и сжигание или использование в качестве топлива. Следует отметить, что во многих странах также практикуется сброс на свалку и открытое сжигание.

За информацией о сжигании отработанных масел в мусоросжигательных установках или их использовании в качестве топлива следует обратиться к соответствующим разделам настоящего руководства (разделы V.A, установки для сжигания отходов; V.B, цементные печи для сжигания опасных отходов; VI.A, открытое сжигание отходов; VI.C, источники, связанные с процессами сжигания в домашних хозяйствах; VI.D, сжигание ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы и в промышленных котлах).

Ссылки на литературу

Stockholm Convention Secretariat. 2004. *Waste Oil Refineries*. Information document prepared for the 3rd Session of the Expert Group on BAT/BEP, October 2004. www.pops.int