

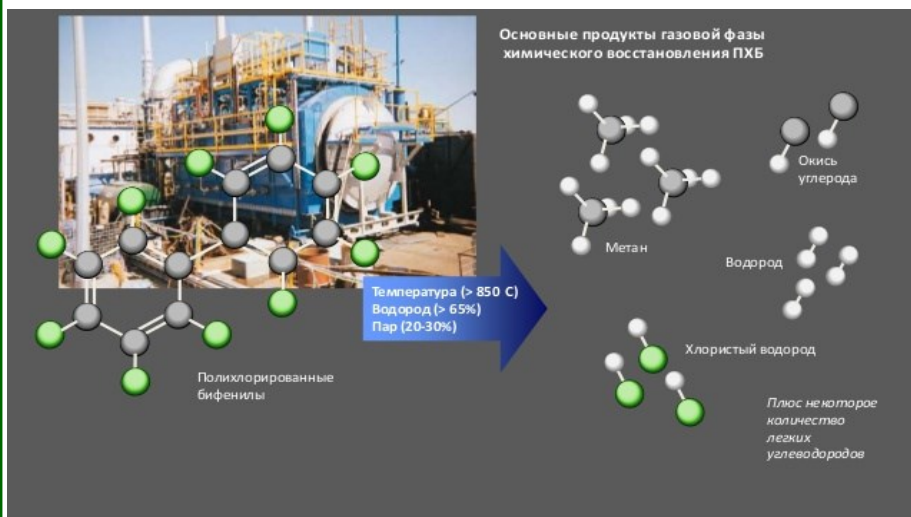
# **АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ, ОТЛИЧНЫЕ ОТ СЖИГАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ/УНИЧТОЖЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ (СОЗ)**

**Документ подготовлен** г-ном Махмудом А. Хвайа

(Институт политики устойчивого развития,  
Исламабад, Пакистан, e-mail: [khwaja@sdpi.org](mailto:khwaja@sdpi.org) <http://www.sdpi.org>),  
в редакции от октября 2004 года.

**Внесены изменения** г-ном Индрих Петрликом

(Arnika Association – Программа по токсическим веществам и отходам,  
Прага, Чешская Республика,  
e-mail: [jindrich.petrlik@arnika.org](mailto:jindrich.petrlik@arnika.org), <http://english.arnika.org>),  
версия, апрель 2005 года



## 1. Химическое восстановление в газовой фазе (Gas Phase Chemical Reduction (GPCR))

Данная технология обеспечивает наилучшие результаты среди всех технологий уничтожения (нейтрализации) CO<sub>2</sub>, отличных от сжигания, она использовалась для уничтожения CO<sub>2</sub>-содержащих отходов на протяжении последних восьми лет<sup>7</sup>. В процессе GPCR, реакция разложе-

ния CO<sub>2</sub> происходит в разреженной газовой среде в отсутствие кислорода, что предотвращает образование диоксинов и способствует разложению диоксинов, присутствующих в отходах<sup>3,8,9</sup>. Процесс основывается на реакции газо-фазного термохимического восстановления, заключающейся во взаимодействии водорода с органическими и хлорорганическими соединениями. При температурах в диапазоне от 800 до 900 °C и низком давлении, водород вступает в реакцию с такими соединениями, как полихлорированные бифенилы, ДДТ, гексахлорбензолы и смесями пестицидов, разлагая эти вещества, в основном, на метан и углеводород, и некоторое количество легких углеводородов. Углеводороды нейтрализуются гидроксидом натрия и восстанавливаются до хлорида натрия. Так как реакция с водородом происходит в газовой фазе, необходима предварительная обработка как твердых, так и жидких отходов. Разработаны и широко используются технологии предварительной обработки. Твердые отходы перерабатываются непосредственно, без какого-либо измельчения или уменьшения размеров фракций отходов<sup>7,10,11</sup>.

В зависимости от количества отходов и производительности установки, с помощью данной технологии можно переработать до 100 тонн отходов в сутки. Данная технология уничтожения может применяться для всех CO<sub>2</sub>, в том числе, отходов с высокими концентрациями CO<sub>2</sub>, ПХБ содержащих трансформаторов, батареек и использованных масел<sup>7,11</sup>.

**Технические характеристики процесса GPCR:** В соответствии с имеющейся информацией, данный процесс демонстрирует высокие коэффициенты уничтожения (DE) для ГХБ, ПХБ, отходов, содержащих диоксины и фураны, а также смешанных хлор содержащих пестицидов. При испытании промышленных установок в Канаде, коэффициенты DE порядка 99.999% достигнуты для ПХБ и ГХБ. Диоксины и фураны, присутствующие в качестве загрязняющих веществ в полихлорбифениловых маслах, также подверглись разложению данным процессом с коэффициентом DE, равным 99.999%. Аналогичные испытания, проведенные в Японии, и выполненные оценки уровня разложения диоксинов и фуранов в отходах в процессе GPCR, также показали высокий коэффициент уничтожения - DE, составивший 99.9999%<sup>7,11</sup>.

**Экологические показатели:** В процессе GPCR все выбросы и твердые частицы могут быть уловлены для их анализа и дальнейшей переработки, если необходимо<sup>7,11</sup>. Остатки, образовавшиеся в процессе, состоят из получаемого газа, воды газопромывателя, песка и шламов от переработки (очистки) получаемого газа. В получаемом газе в процессе GPCR диоксины и фураны не были обнаружены. По данным, представленным Канадой, отсутствуют какие-либо неконтролируемые выбросы от применения данного процесса для уничтожения ПХБ-содержащих материалов<sup>13</sup>.

Данная технология прошла промышленные испытания, лицензирована и используется в Австралии, Японии и Канаде. Кроме того, в Словацкой Республике планируется осуществление пилотного проекта по уничтожению CO<sub>2</sub> путем использования процесса GPCR process<sup>7</sup>.

## 2. Каталитическое разложение (BCD)

Данная технология была использована для переработки большого объема отходов с высоким содержанием СОЗ, таких как ДДТ, ПХБ, диоксины и фураны. Технология BCD является усовершенствованным вариантом разработанного ранее Агентством по охране окружающей среды США процесса каталитического дехлорирования для восстановления почв и осадков, загрязненных хлорсодержащими органическими веществами<sup>14</sup>.

В технологии BCD твердые или жидкие отходы подвергаются переработке путем нагревания до 300 - 350 °С в водородной среде при нормальном давлении и присутствии смеси углеводородов с высокой точкой кипения, гидроокиси натрия и катализатора. Во время процесса высоко реактивный атомарный водород, образующийся в подогретой смеси, разлагает хлорорганические и другие отходы, с образованием неорганических солей, инертных остатков и воды. Затем катализатор, использованный в BCD, отделяется от осадка, восстанавливается и используется повторно<sup>7,8,15</sup>.

Технология BCD позволяет утилизировать до 20 тонн загрязненных твердых отходов в час и до 9000 литров жидкости за один раз. На основании процесса BCD можно разработать установки меньшей производительности. Загрязненные почвы и осадки требуют некоторой предварительной обработки до использования технологии BCD, которая, в основном, применяется для обезвреживания жидких отходов<sup>7</sup>.

**Технические характеристики процесса BCD:** замеры сбросов и выбросов от устаревших установок, использующих технологию BCD, показывали наличие хлороорганики и диоксинов, но усовершенствованное оборудование позволяет достичь DREs >99.99999% для 30%-го ДДТ и >99.999999 для 90% ПХБ<sup>16</sup>. Во время опытных испытаний более высокие коэффициенты разложения (DEs) были получены для ГХБ, ДДТ, ПХБ, диоксинов и фуранов<sup>7</sup>.

**Экологические показатели:** В процессе BCD все выбросы и осадки могут улавливаться для проведения анализа и повторной очистки, если необходимо. В целом, технология BCD считается технологией с невысокими рисками<sup>7</sup>. Выбросы диоксинов и фуранов с дымовыми газами при использовании технологии BCD для уничтожения ПХБ-содержащих отходов, по сравнению с другими технологиями сжигания, были гораздо ниже. Технология BCD была использована для уничтожения 42000 тонн загрязненных ПХБ почв<sup>17</sup>. Аналогично, данная технология также применялась для сильно загрязненной диоксинами территории предприятия Сполана Нератовиче в Чешской Республике. К сожалению, очищенные осадки и использованные масляные вещества были сожжены на мусоросжигательном заводе, эксплуатируемом SITA Богемия в Чешской Республике<sup>18</sup>.

Данная технология лицензирована для промышленного использования в Австралии, США, Мексике, Испании, Чешской Республике и соседних странах Центральной и Восточной Европы<sup>7</sup>.



### 3. Окисление в сверхнагретой воде (SCWO)

В данной технологии используются уникальные свойства сверх нагретой воды (с температурой, превышающей  $> 374$  °С, и давлением  $> 22$  МПа) для полного окисления и разложения токсичных органических веществ и отходов. В ранних системах постоянно наблюдались проблемы надежности и коррозии материалов оборудования. В настоящее время, эти проблемы успешно устранены путем использования антикоррозионных материалов и специальной конструкции установок. В настоящее время установка промышленного масштаба, использующая процесс SCWO, функционирует в Японии. После эффективной демонстрации в масштабах пилотного эксперимента и доработки, данный процесс недавно был одобрен для полномасштабного использования в США<sup>7,12,19</sup>.

Сверх нагретая вода известна тем, что имеет очень хорошие свойства катализатора в реакциях восстановления окислением, путем растворения органического вещества и кислорода<sup>10</sup>. SCWO является высокотемпературным процессом, протекающем при высоком давлении в полностью закрытой системе при температуре 400 - 500 °С и давлении 25 МПа, способствующих быстрому завершению процесса окисления. Продукты восстановления включают двуокись углерода, неорганические кислоты и соли. Использование системы ограничивается переработкой жидкостей и твердых веществ с содержанием органического вещества  $< 20\%$  и диаметром твердых веществ  $< 200$  микрон. Отходы с высоким содержанием ПХБ в результате процесса образуют кислотные осадки (низкий уровень pH), и поэтому, чтобы избежать коррозии оборудования, материал, из которого оно изготовлено, и присоединенные трубы обрабатываются щелочными растворами для нейтрализации<sup>12,19</sup>.

Имеющаяся демонстрационная установка, основанная на SCWO, имеет производительность около 400 кг/час, имеются планы увеличения производительности до 2700 кг/час. Процесс SCWO использовался для уничтожения широкого спектра материалов, в том числе CO<sub>2</sub>, промышленных органических химикатов, химикатов, используемых в сельском хозяйстве, взрывчатых веществ, а также очистки широкого спектра загрязненных объектов, таких как промышленные стоки, илы (шламы), хозяйственно-бытовые сточные воды, загрязненные ПХБ, пестицидами, алифатическими и ароматическими галогенсодержащими веществами<sup>10,12</sup>.

**Технические характеристики процесса SCWO:** Зарегистрированная эффективность уничтожения и удаления (DREs) для технологии SCWO составляет  $> 99.99994\%$  для переработки диоксинов содержащих отходов и  $> 99.999\%$  для уничтожения различных опасных органических соединений (в том числе, хлор содержащих растворителей, ПХБ и пестицидов)<sup>12,20</sup>. Экспериментальное тестирование показало значительный потенциал для высокоэффективного уничтожения ПХБ путем использования данной технологии<sup>7</sup>.

**Экологические показатели:** При использовании процесса SCWO все выбросы и остаточные вещества могут быть уловлены для дальнейшего анализа и доочистки, если необходимо<sup>7</sup>. Газообразные выбросы – незначительные, отмеченный уровень однооксида углерода составляет  $< 10$  ppm, они не содержат твердых частиц, окислов азота, хлористого водорода или окислов серы<sup>21</sup>. Последние исследования показали, что образование PCDD/F может происходить при определенных условиях во время разложения ПХБ при использовании данной технологии<sup>22</sup>, поэтому требуется обязательный мониторинг выбросов CO и надлежащий и полный контроль за функционированием оборудования.

#### 4. Восстановление натрием (SR)

Данная технология считается хорошо проработанной, использовалась в промышленном масштабе в течение ряда лет для переработки отработанных масел с низкими и высокими концентрациями ПХБ. Технология является переносной и широко используется для уничтожения ПХБ на производственных участках, где располагаются работающие трансформаторы<sup>7</sup>.

В процессе SR полностью выводится хлор из ПХБ путем восстановления щелочным металлом при рассеивании натрия в минеральных маслах. Процесс дехлорирования осуществляется путем перемешивания реактивной смеси в сухой азотной среде при нормальном давлении. Размер частиц металлического натрия, его концентрация и оптимальная температура реакции меняется в зависимости от типа используемого процесса SR. Предварительная обработка заключается в удалении влаги из реагентов. В конце реакции избыток натрия удаляется путем добавления воды. При использовании процесса SR образуется минимальное количество твердого осадка. Побочные продукты реакции: вода, хлорид натрия, гидроокись натрия и бифенилы. Очищенные масла можно использовать повторно<sup>8</sup>.

Передвижная установка, использующая технологию SR, производительностью до 15000 литров масла в сутки, использовалась для переработки загрязненного трансформаторного масла, содержащего ПХБ<sup>7</sup>. Значение коэффициента уничтожения (DE) превышает 99.999%, и эффективность уничтожения и удаления (DRE) - 99.9999% отмечены для хлора и гексахлорбензола. Существует вероятность выбросов азота и водорода, тогда как информация о выбросах органических веществ отсутствует. Тем не менее, переработка восстановлением натрием (SR) отработанных трансформаторных масел успешно продемонстрировала соответствие законодательно установленным критериям США, ЕС, Канады, Австралии, Японии и Южно-Африканской Республики. Данная технология широко используется во всем мире<sup>7</sup>.

#### 5. Другие технологии, отличные от сжигания

Технологии уничтожения отходов, содержащих СОЗ, отличные от сжигания, являются областью, где имеются большие возможности для разработки и внедрения новых технологий, но знания о них и реализация таких технологий ограничены. Больше число технологий существует в промышленном масштабе (например, процесс CDP непрерывного режима замкнутой цепи, используемый на Кипре<sup>24</sup> для очистки трансформаторов, загрязненных ПХБ), и несколько многообещающих технологий, которые можно будет использовать в ближайшем будущем, например, для очистки мусоросжигательных установок, загрязненных полихлордибензодиоксинами/фуранами (PCDD/F), летучих зол, а также ПХБ-содержащих отходов (основанных на различных каталитических реакциях<sup>25,26</sup>).

\* \* \* На встрече в Базеле Рабочая группа по разработке «Базельского Руководства по обращению с отходами, содержащими СОЗ» пришла к единому мнению—рекомендовать, чтобы используемые технологии имели способность достижения коэффициента уничтожения (DE), равного 99.9999%, при переработке отходов, состоящих из или содержащих СОЗ в количестве, превышающем 1%. Группа также, помимо прочего, пришла к соглашению рекомендовать описанные выше технологии (GPCR, BCD, SCWO и SR) в качестве технологий «Экологически приемлемых и экономически доступных<sup>27</sup>». Недавние исследования также рекомендуют провести оценку имеющихся технологий уничтожения СОЗ по всем технологическим параметрам - TEQ (в том числе по обоим ее элементам: PCDD/Fs и ПХБ), которые бы включали как образование ПХБ, так и PCDD/Fs.

## Рабочая группа Международной сети неправительственных организаций (IPEN) по диоксинам, ПХБ и отходам

Рабочая группа IPEN по диоксинам, ПХБ и отходам была создана в мае 2001 года в Швеции после утверждения текста Стокгольмской Конвенции. Рабочая группа в рамках своей компетенции и имеющихся ресурсов проводит работу, направленную на обеспечение того, чтобы меры, направленные на сокращение загрязнения окружающей среды диоксинами, ПХБ и содержащими их отходами, соответствующим образом истолковывались и в полной мере включались в мероприятия и национальные планы действий каждой страны, ратифицировавшей Стокгольмскую Конвенцию. Кроме того, работа группы направлена на продвижении политики и практики в каждом регионе и каждой стране, нацеленных на ликвидацию диоксинов и ПХБЮ сокращение объемов и уничтожение отходов, а также внедрение соответствующей системы образования с отходами для СОЗ содержащих остатков.

### Контактная информация Секретариата

Arnika Association

Chlumova 17, Prague 3

CZ 130 00, Czech Republic

phone/fax: +420 222 782 808

e-mail: [hana.kuncova@arnika.org](mailto:hana.kuncova@arnika.org)

website: <http://www.ipen.org>

## Источники информации

1. “Стокгольмская Конвенция по стойким органическим загрязняющим веществам”, Программа Охраны окружающей среды ООН, 2001.
2. Петрлик И. «Мировое сообщество НПО и Конвенции по химическим веществам, с особым рассмотрением Стокгольмской Конвенции», Ассоциация Арника, Чешская Республика, 2004 год// Petrlik, J., “Global NGOs Community and Chemical Conventions with a Special Reference on Stockholm Convention”, Arnika Association, Czech Republic, 2004.
3. «Размещение на временное хранение запасов устаревших пестицидов в развивающихся странах»// Организации ООН по продуктам питания и сельскому хозяйству», 1996 // ”Disposal of Bulk Quantities of Obsolete Pesticides in Developing Countries”, United Nations Food and Agriculture Organization, 1996.
4. «Приемлемые технологии переработки устаревших отходов», Обзорный отчет № 4, Окружающая среда Канады, 1997 // “Appropriate Technologies for the Treatment of Scheduled Wastes”, Review Report Number 4, Environment Canada, 1997.
5. «Деятельность по уничтожению химического оружия армии США и очистке загрязненных территорий», Приказ № 136, Объединенные отчеты за 3 и 4 квартала, Армия США, 1996 год//“U.S. Army Chemical Demilitarization and Remediation Activity”, Delivery Order Number 136, Combined 3rd & 4th Quarterly Report, U.S. Army, 1996.
6. Швинкендорт В., МакФи Дж. И др. «Альтернативы сжиганию», Департамент энергетики США, отдел технологического Департамента, 1995 год // Schwinkendort, W., McFee, J., et.al., “Alternatives to Incineration”, U.S. Department of Energy, Office of Technology Department, 1995.
7. «Обзор новых, инновационных технологий по уничтожению и нейтрализации СОЗ и определение многообещающих технологий для использования в развивающихся странах», Группа экспертов по научным и техническим вопросам, ГЭФ, ПРООН, 2003 год // “Review of Emerging, Innovative Technologies for the Destruction and Decontamination of POPs and the Identification of Promising Technologies for Use in Developing Countries”, The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF, UNEP 2003.
8. «Технологии переработки ПХБ в соответствии с законами о размещении отходов и очистке территорий» (29 описаний), сентябрь, 2003 года //“PCB Treatment Technologies Based on the Waste Disposal and Clean Up Law”, (29 Profiles), September, 2003.
9. Куммлиг К., Фестарини Л. И др. «Оценка уровней образования ароматических хлорсодержащих соединений в отходящих газах процесса ECO LOGIC», Органические галогенные соединения, 32. 1997 // Kummling, K., Festarini, L., et.al., “An Evaluation of Levels of Chlorinated Aromatic Compounds in ECO LOGIC Process Stack Outputs”, Organohalogen Compounds. 32, 1997.
10. Окружающая среда Австралии, 1997 // Environment Australia 1997
11. «Химическое восстановление в газовой фазе (GPCR)», технология, отличная от сжигания, Информационный листок № 4, Гринпис // “Gas Phase Chemical Reduction (GPCR)”, Non-Incineration Technology Fact Sheet # 4 Greenpeace.
12. Костнер Р, Люскомбе Д. и Симпсон М. «Технические критерии для уничтожения запасов стойких органических загрязняющих веществ», Гринпис, 1998 // Costner, P., Luscombe, D. and Simpson, M., “Technical Criteria for the Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants”, Greenpeace 1998.
13. ELI Eco Logic International, Inc. 1996.
14. «Сравнительная матрица технологий восстановления и справочное руководство», 3-е издание, октябрь 1997 года // “Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide”, 3rd Edition October,

15. «Примеры промышленных технологий уничтожения СОЗ», Информационный листок по технологиям, отличным от сжигания, № 3, Гринпис // “Examples of Commercial Scale POPs Stockpile Destruction Technologies”, Non-Incineration Fact Sheet #3, Greenpeace.
16. Брайдл Т. и Кэмпбелл К.Р. «Уничтожение хлорорганических соединений с использованием процесса Эко-лоджик», 3-я Конвенция по опасным и твердым отходам, Сидней, 26-30 мая, 1996 // Bridle, T. and Campbell, K.R., “Destruction of Organochlorine Compounds Using the Eco logic Process”, 3rd National Hazardous and Solid Waste Convention, Sydney 26 - 30 May, 1996.
17. Инженерно-техническая лаборатория снижения рисков, АООС США, 1993 // US EPA Risk Reduction Engineers Laboratory, 1993
18. Совет национальных исследований, 1993 год // National Research Council, 1993
- 19 Проект «Сполана – диоксины», отчет в рамках процесса ОВОС, Прага, 2004 год // BCD CZ, “Projekt Spolana - dioxiny” report for EIA process, BCD CZ, Prague 2004.
20. Конгресс США, 1991 год // U.S. Congress, 1991
21. Томсон Т.В., Хонг Г.Т. и др. «Процесс сверхкритического окисления MODAR», опубликованный в работе Фримана Х.М. (под редакцией) серия «Современные технологии переработки опасных отходов», том 1, Technomic Publishing Inc. 1990 год // Thomson, T.B., Hong, G.T. et al., “The MODAR Supercritical Oxidation Process”, published in Freeman, H.M. (Ed), “Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series“, Volume 1, Technomic Publishing Inc. 1990.
22. Вебер Р. «Важность образования PCDD/PCDF для оценки технологий уничтожения СОЗ - уничтожение ПХБ путем окисления в сверх нагретой воде (SCWO)», органические галогенные соединения – Том 66 (2004), 1281-1288 // Weber, R., “Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – PCB Destruction by Super Critical Water Oxidation (SCWO)”. Organohalogen Compounds – Volume 66 (2004), 1281-1288.
23. Министерство охраны окружающей среды Японии, 2004 год // Ministry of Environment of Japan, 2004.
24. Тумиатти В., Тумиатти С., Туммиати М. «Масла, ПХБ и СОЗ». Инвентаризация, обращение и дезактивация электрических сетей», ПРООН «Химикаты», доклад на «Консультационной встрече по обращению и уничтожению ПХБ в соответствии со Стокгольмской Конвенцией по стойким органическим загрязняющим веществам», Женева, Швейцария, 9-10 июня, 2004 года // Tumiatti, V., Tumiatti, C., Tumiatti M., “Oil, PCBs & POPs: The inventory, management and decontamination in electrical networks” in UNEP Chemicals “Consultation Meeting on PCB Management and Disposal under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Geneva, Switzerland, 9 - 10 June 2004.
25. Вебер Р, «Weber, R., “Важность образования PCDD/PCDF для оценки технологий уничтожения СОЗ – Уничтожение ПХБ с использованием катализатора V2O5-WO3 на основе TiO2. Органические галогенные соединения, том 66 (2004), 1289-1295. // Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies - PCB destruction over a TiO2-Based V2O5-WO3 Catalyst”. Organohalogen Compounds – Volume 66 (2004), 1289-1295.
26. Пекарек В. «Технологии каталитического дегалогенирования соединений, содержащих СОЗ», сообщение на международном семинаре по технологиям уничтожения СОЗ, отличным от сжигания, Прага 2003 год // Pekarek, V. “Technology of catalytic dehalogenation of POPs compounds” in International Workshop on Non-combustion Technologies for Destruction of POPs, ed. Arnika/IPEN Dioxin, PCBs and Waste WG, Prague 2003.