

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Ю.А. Трегер, генеральный директор

ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»

e-mail: yurytreger@gmail.com

В статье приведены результаты инвентаризации полихлорбифенилов и пестицидов в Российской Федерации, а также расчетные данные по выбросам диоксинов от различных источников. Приведена краткая информация о некоторых технологиях уничтожения полихлорбифенилов и пестицидов.

The article provides the results of polychlorinated biphenyls and pesticides inventory in the Russian Federation and data about releases of dioxins estimated on the basis of various sources.

The article contains brief information on some new technologies for polychlorinated biphenyls and pesticides disposal.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, полихлорбифенилы, пестициды, диоксины, Стокгольмская конвенция, сжигание

Key words: persistent organic pollutants, polychlorinated biphenyls, pesticides, dioxins, Stockholm Convention, incineration

Термин «стойкие органические загрязнители» (СОЗ) охватывает широкий спектр химических соединений. Некоторые из СОЗ, несмотря на токсичность, широко используются в промышленности, другие представляют собой побочные продукты промышленных технологических процессов, третьи являются специально разработанными токсическими веществами, например, пестициды.

Стойкие органические загрязнители представляют собой органические вещества, которые: 1) обладают токсичными свойствами; 2) являются стойкими; 3) биологически аккумулируются; 4) предрасположены к трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и осадению; 5) по всей вероятности, могут вызывать значительные негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды как вблизи, так и вдали от их источников.

На международном уровне (в рамках ООН) основным правовым актом, устанавливающим нормы по охране окружающей среды и здоровья населения от воздействия СОЗ, является Стокгольмская конвенция о СОЗ, принятая 22 мая 2001 г. на Конференции полномочных представителей. Российская Федерация подписала Стокгольмскую конвенцию 22 мая 2002 г. 17 мая 2004 г. Конвенция официально вступила в силу. **27 июня 2011 г. президент Д.А. Медведев подписал Федеральный закон «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях».** Основными целями Стокгольмской конвенции являются сокращение использования, прекращение производства и последующая полная ликвидация промышленно производственных СОЗ, а также уменьшение непреднамеренно образующихся выбросов СОЗ. Она определила первые 12 химических веществ (так называемая «грязная дюжина»), которые вызывают особую озабоченность с точки зрения влияния на окружающую среду и здоровье человека: альдрин, хлордан, дильдрин, эндрин, гептахлор, гексахлорбензол, мирекс, токсафен, полихлорированные бифенилы (ПХБ), ДДТ, полихлорированные дифензоп-диоксины и дифензофураны.

В 2009 году к этим 12 веществам было добавлено еще 9 химических веществ: хлордекон, гексабромбифенил, альфа- и бета-гексахлорциклогексан, пентахлорбензол, линдан, окта- и пентабромированные дифениловые эфиры, перфтороктановый сульфат (ПФОС), а в апреле 2011 г. в группу СОЗ было включено еще одно химическое вещество: эндосульфат.

Таким образом, под юрисдикцию Стокгольмской конвенции уже подпадает 22 вещества, обладающие свойствами, характерными для стойких органических загрязнителей, а именно: токсичностью, способностью длительное время сохраняться в окружающей среде, накапливаться в тканях живых организмах и переноситься на большие расстояния.

На рис. 1 представлены химические формулы некоторых из СОЗ (пестицидов), представляющих собой продукты диенового синтеза на основе гексахлорциклопентадиена [1].

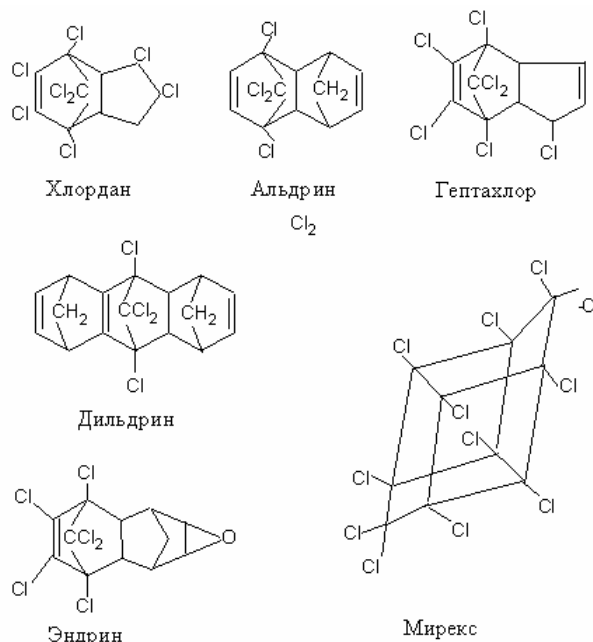


Рис. 1. Пестициды – стойкие органические загрязнители.

Полихлорированные бифенилы

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

ПХБ в СССР и России изготавливали методом хлорирования бифенила на ПО «Оргстекло» (г. Дзержинск Нижегородской области) и ПО «Оргсинтез» (г. Новомосковск Тульской области). В

результате получали три-, тетра- и пентахлорбифенилы.

Пентахлорбифенилы или смесь тетра- и пентахлорбифенилов имели марки совол-пластификаторный и совол-электроизоляционный. Смесь совола с 10% трихлорбензола имела марку совтол-10. В качестве самостоятельного продукта при производстве ПХБ получали трихлорбифенил (ТХБ). Двумя вышеперечисленными предприятиями с 1939 по 1993 гг. было произведено примерно 53 тыс. т совола, 57 тыс. т совола и 70 тыс. т ТХБ, или суммарно около 180 тыс. т ПХБ (табл. 1) [2].

Таблица 1. Производство ПХБ предприятиями «Оргстекло» (Дзержинск) и «Оргсинтез» (Новомосковск), тыс. т.

ПХБ	«Оргстекло»		«Оргсинтез»		Всего
	производство	период	производство	период	
Совол	43	1939–1990	9.5	1972–1993	52.5
Совтол	32	1939–1987	25	1972–1990	57
ТХБ	70	1968–1990	–	–	70
Всего:	145	1939–1990	34.5	1972–1993	179.5

Баланс производства и потребления ПХБ в бывшем СССР показан на рис. 2. Распределение ПХБ-содержащего оборудования между Россией

(~60%) и бывшими республиками СССР (~40%) рассчитано по данным, представленным производителями этого оборудования.

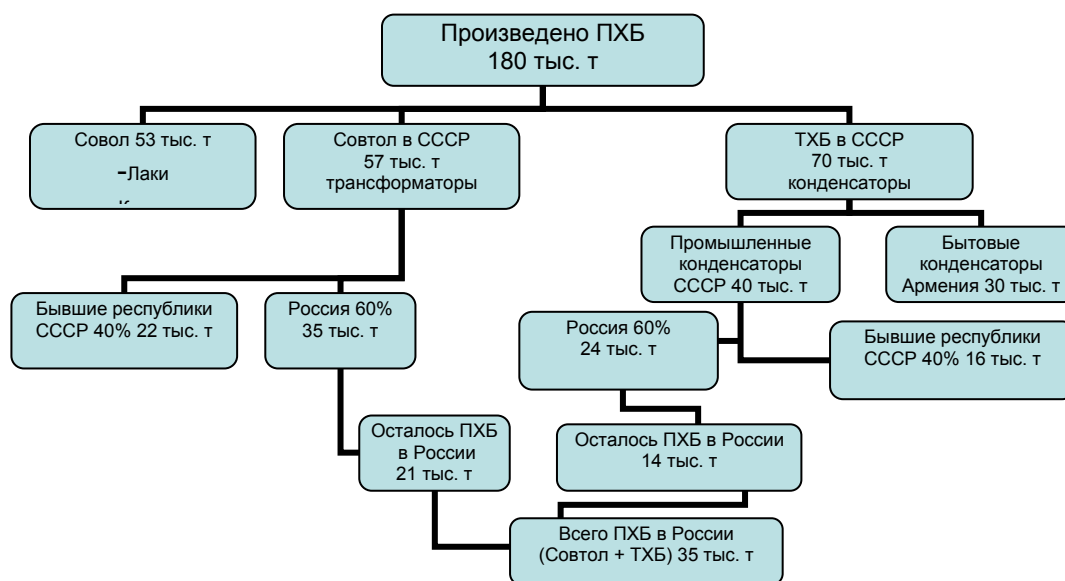


Рис. 2. Баланс производства и использования ПХБ в бывшем СССР и России.

Большая часть пластификаторного совола была использована в качестве добавки для улучшения свойств красок. Кроме того, пластификаторный совол применялся при изготовлении различных смазочных материалов. Совтол применялся в качестве негорючей диэлектрической жидкости в трансформаторах, а ТХБ – при изготовлении конденсаторов.

Краски так же, как и смазочные материалы, при производстве которых использовался совол, к настоящему времени уже израсходованы, и их инвентаризацию провести невозможно.

В 2000 году была проведена инвентаризация производства и потребления ПХБ, а также электротехнического оборудования (конденсаторы, трансформаторы), содержащего ПХБ. В связи

с дополнительными сведениями по инвентаризации и уничтожению ПХБ на некоторых предприятиях полученные ранее данные потребовали учета произошедших изменений.

При проведении инвентаризации учитывали электротехническое оборудование (конденсаторы, трансформаторы) на объектах топливно-энергетического комплекса, черной и цветной металлургии, химического, нефтехимического и лесопромышленного комплексов, машиностроения, других отраслей экономики. Инвентаризацией было охвачено приблизительно 600 предприятий из числа, входящих в список крупных предприятий России, на которых возможно наличие силовых трансформаторов и конденсаторов.

Полученная информация была подвергнута

обработке и экспертизе и сведена по субъектам РФ по трем основным показателям:

- количество трансформаторов;
- количество конденсаторов;
- количество ПХБ, в том числе в трансформаторах и конденсаторах.

Следует отметить, что в случае трансформаторной диэлектрической жидкости подразумевается использование совтола, а в случае конденсаторной – ТХБ.

Таблица 2. Данные о количестве ПХБ в ПХБ-содержащем оборудовании по субъектам РФ.

Субъект РФ	Количество ПХБ, тонн		
	всего	в трансформаторах	в конденсаторах
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	1760	949	811
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	3840	2470	1370
ПРИВОЛЖСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	7775	6120	1655
ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	1758	1217	541
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	3246	2360	886
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	2367	1864	503
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ОКРУГ	181	88	93
Всего в России:	20 927	15 068	5859

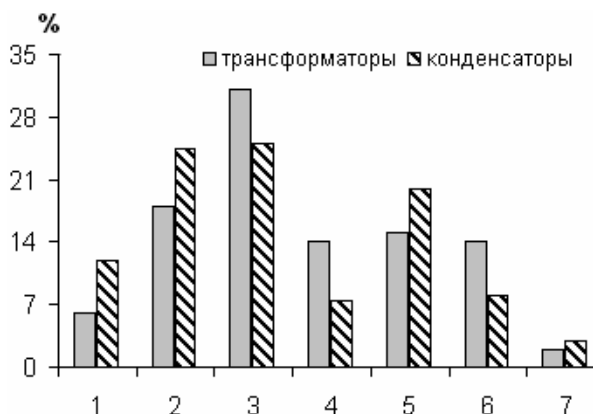


Рис. 3. Распределение ПХБ-содержащего оборудования по федеральным округам РФ.

(1 – Северо-западный федеральный округ, 2 – Центральный федеральный округ, 3 – Приволжский федеральный округ, 4 – Южный федеральный округ, 5 – Уральский федеральный округ, 6 – Сибирский федеральный округ, 7 – Дальневосточный федеральный округ).

С учетом того, что не все предприятия, а также не все отрасли экономики были затронуты инвентаризацией (например, железнодорожный транспорт), не все территориальные органы и предприятия, получившие запросы, ответили на них, общее возможное количество ПХБ в РФ, согласно экспертной оценке, составляет 28–30 тыс. т. Соответственно количество имеющихся трансформаторов может быть увеличено до ~10 000 шт., а количество конденсаторов до ~500 000 шт.

В практическом плане проблема ПХБ заключается в необходимости решения следующих основных задач:

- 1) очистка трансформаторов от слитого из них ПХБ с помощью растворителя;
- 2) уничтожение ПХБ, слитого из трансформаторов и удаленного растворителем;
- 3) уничтожение конденсаторов, заполненных ПХБ.

Суммарная информация о количестве ПХБ в ПХБ-содержащем оборудовании в федеральных округах РФ представлена в табл. 2, а на рис. 3 показано распределение ПХБ и ПХБ-содержащего оборудования по федеральным округам РФ [3].

Данные инвентаризации электротехнического оборудования и содержащегося в нем ПХБ позволили выявить ~7500 трансформаторов, ~340 000 конденсаторов и ~21 000 т содержащихся в них ПХБ.

Замена ПХБ на безопасные жидкости и уничтожение ПХБ будут проходить в соответствии со Стокгольмской конвенцией по мере выработки ресурсов трансформаторов и конденсаторов и займут период до 2025 года. Полное завершение ликвидации ПХБ потребует еще три года, т. е. до 2028 года.

В течение периода вывода ПХБ из потребления Россия обязана:

- вывести из эксплуатации поврежденное оборудование;
- использовать ПХБ только в неповрежденном и герметичном оборудовании;
- обеспечивать выполнение правил эксплуатации оборудования;
- своевременно выявлять утечки ПХБ.

Некоторые крупные предприятия начали уничтожение ПХБ и ПХБ-содержащего оборудования по собственной инициативе за счет собственных средств, а иногда и по собственной технологии.

В качестве примера можно привести ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», где использована комплексная технология обезвреживания ПХБ и содержащего их оборудования. Реализация этой технологии описана в [4]. До реализации созданной технологии на комбинате было 700 трансформаторов и 5000 конденсаторов, содержащих почти 1500 т ПХБ. За время эксплуатации установки было обезврежено более 2300 конденсаторов, 267 трансформаторов, более 520 т жидких ПХБ и около 10 т материалов, загрязненных ПХБ.

ОАО «Северсталь» (г. Череповец, Вологодской обл.), имевшее на момент инвентаризации 191 трансформатор и 3659 конденсаторов, содержащих 489 т ПХБ, с помощью «ракетной технологии» [5] уничтожило около 130 т ПХБ (40 вышедших из строя трансформаторов, содержащих 122 т сов-

тола, и 468 вышедших из строя конденсаторов, содержащих 5.2 т ТХБ) [6]. Эта установка была разработана в ЦНИИМАШ (г. Королев Московской обл.) на базе элемента ракетного двигателя.

ОАО «АвтоВАЗ» финансировало разработку уничтожения ПХБ реагентным методом, которую осуществляли несколько организаций. В ГУП ГИТОС совместно с ЗАО «Электрохимпром» была создана опытно-промышленная установка [7]. Однако, кроме опытных испытаний дело дальше не пошло, уничтожение ПХБ в промышленном масштабе не осуществлялось.

Одновременно ОАО «АвтоВАЗ» финансировало создание опытно-промышленной установки обезвреживания конденсаторов тольяттинским ООО «ТНИИГИПРОХИМ». Такая установка при консультативном участии ФГУП НИИ «Синтез» (г. Москва) была создана в 2002 году и эксплуатировалась в течение 5 лет. За это время было обезврежено ~1500 конденсаторов общим весом 82 945 кг. Технология обезвреживания конденсаторов заключалась в сливе ТХБ, испарении его остатков при нагревании и прокатке конденсатора с улавливанием испарившегося ТХБ, а затем переработке ТХБ в безвредный продукт химическим методом.

Мобильная установка термохимического уничтожения ПХБ [8] была создана в ГНЦ «ЦНИИТМАШ» и испытана в ОАО «Вологда-энерго» в 2005 году.

В 2002 году были проведены опытные испытания уничтожения ПХБ в циклонной печи, разработанной «Техэнергохимпромом» под руководством М.Н. Бернадинера [9]. При температурах 1250–1400°C и времени контакта ~2 с в условиях 10%-го избытка кислорода осуществлялось полное разложение ПХБ. Образование диоксинов при этом оставалось в пределах допустимых норм. Хлористый водород, образовавшийся при сжигании ПХБ, нейтрализовался раствором щелочи, подаваемым непосредственно в реакционный газ. К сожалению, предполагаемая реализация такой промышленной установки не была осуществлена.

В РФ был создан ряд лабораторных и пилотных установок по уничтожению ПХБ.

Пестициды

Среди проблем обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации одной из значимых остается наличие огромных запасов **непригодных пестицидов**. В федеральной целевой программе «Национальная система химической и биологической безопасности РФ (2009–2013 гг.)» предусматриваются работы по ликвидации пестицидов, пришедших в негодность, устаревших и запрещенных к обороту. При инвентаризации непригодных пестицидов должен быть установлен ассортимент и объемы запасов препаратов, чтобы обеспечить оптимальные условия их хранения (с точки зрения снижения экологического риска и предотвращения чрезвычайных

ситуаций), определить способы их утилизации или обезвреживания.

В 2003 году была проведена предварительная инвентаризация непригодных пестицидов в 67 субъектах Российской Федерации и показано, что их количество на территории РФ составляет не менее 24 тыс. т. Наибольшие из запасы находились: в Краснодарском крае – 2.7 тыс. т, Челябинской области – 1.5 тыс. т, в Ростовской и Воронежской, Курганской областях, Алтайском крае – приблизительно по 1.0 тыс. т соответственно. В Южном Федеральном округе скопилось наибольшее количество устаревших пестицидов – более 4.6 тыс. т [10].

Полная инвентаризация устаревших, запрещенных и утративших свои свойства пестицидов, а также складов и баз их хранения в Российской Федерации не проведена до сих пор. На сегодняшний момент общее количество непригодных пестицидов в РФ оценивается экспертами величиной в ~40 тыс. т.

Серьезное значение имеет тот факт, что основной объем непригодных пестицидов хранится в ведущих сельскохозяйственных регионах страны, где ситуация с хранением и утилизацией пестицидов и агрохимикатов, несмотря на принятие ряда законодательных актов и директивных документов, остается сложной. Значительную часть запасов непригодных пестицидов представляют обезличенные, неидентифицированные вещества и смеси. Во многих регионах происходит постепенное «вторичное» обнаружение непригодных пестицидов, поскольку многие места их хранения оказались забытыми и, соответственно, неучтенными.

Пестициды характеризуются сложным химическим составом и свойствами. По имеющимся оценкам большинство запасов непригодных пестицидов состоит из фосфорорганических соединений и карбаматов, хлорсодержащих пестицидов, циклодиенов, а также неидентифицированных препаратов.

Около трети всех органических пестицидов содержит серу. Наиболее распространенным серусодержащим пестицидом среди препаратов с истекшим сроком хранения является тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД). По разным оценкам, ТМТД и комбинированные препараты, содержащие его в качестве одного из компонентов, составляют от 4 до 18% от всего количества запрещенных к применению пестицидов.

Кроме того, значительные объемы непригодных пестицидов представлены ртутьорганическими протравителями, мышьяк-, фторсодержащими соединениями, производными симм-триазинов, обладающими или высокой токсичностью, или персистентностью, а также хорошо растворимые в воде. Ртуть- и мышьяксодержащие пестициды подлежат утилизации/уничтожению строго отдельно от других групп пестицидов на специальных предприятиях.

Наиболее опасны с точки зрения воздействия на окружающую среду хлорсодержащие

органические пестициды. Важнейшей отличительной чертой большинства хлорорганических соединений является стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды (температура, солнечная радиация, влага и др.) и нарастание концентрации их в последующих звеньях биологической цепи. Хлорорганические пестициды: токсафен, ДДТ, гексахлорбензол, изомеры гексахлорциклогексана (альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ), относимые к стойким органическим загрязнителям, широко применялись в России (табл. 3). Токсафен производился под названиями полихлорпинен и полихлоркамфен, которые использовались в сельском хозяйстве почти до конца 1980-х годов. ДДТ выпускался до 1988 г. и был самым применяемым пестицидом бывшего СССР. Применение ДДТ в сельском хозяйстве в России запрещено с 1970 г., его производство в г. Дзержинске законсервировано, но можно было вырабатывать продукт по специальному разрешению для борьбы с переносчиками болезней (клещевого энцефалита). Гексахлорбензол (ГХБ) был разрешен к применению как компонент ряда препаратов до начала 1990-х годов. гамма-Гексахлорциклогексан (гамма-ГХЦГ, или линдан) –

инсектицид, который использовался для контроля в большом спектре препаратов для уничтожения вредителей и паразитов. В настоящее время применение всех препаратов, содержащих гамма-ГХЦГ и другие высокотоксичные изомеры ГХЦГ (альфа-, бета-), в России запрещено. В соответствии со Стокгольмской конвенцией их накопленные запасы должны быть уничтожены, а до создания экологически безопасных технологий утилизации и обезвреживания стороны обязаны обеспечить их экологически безопасное хранение. К хлорсодержащим органическим пестицидам можно отнести не только отдельно выделенные хлорорганические пестициды, но и хлорпроизводные карбоновых кислот, галогенопроизводные фенола и некоторые другие.

Проведенная в 2003 году в выбранных десяти регионах частичная инвентаризация показала наличие около 2500 кг непригодных пестицидов, из которых более половины не идентифицированы. Объем хлорсодержащих пестицидов в среднем составлял величину 13% от общего их количества. Наибольшие запасы непригодных пестицидов находились в Алтайском крае и Курганской области.

Таблица 3. Производство СОЗ-пестицидов в России (СССР).

№ п/п	Наименование пестицида	Производство в России (СССР), годы
1	Альдрин	Не производился
2	Хлордан	Не производился
3	Дильдрин	Не производился
4	Эндрин	Не производился
5	Мирекс	Не производился
6	Гептахлор	Не производился
7	Гексахлорбензол	1967–1993 гг., г. Дзержинск, г. Чапаевск, 37 000 т
8	Токсафен:	1957–1965, г. Москва, 1200 т
	– полихлорпинен	1964–1980, г. Дзержинск, } 10000–15000т
	– полихлоркамфен	
		1964–1988, г. Чапаевск, }
9	ДДТ	1957–1988, г. Дзержинск, до 150 000 т
10	Хлордекон	Не производился
11	Пентахлорбензол	Не производился
12	Линдан (гамма-гексахлорциклогексан)	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ
13	альфа-Гексахлорциклогексан	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ
14	бета-Гексахлорциклогексан	Производился в составе технического и обогащенного ГХЦГ

В Европейской части России основной объем непригодных пестицидов находится в ведущих сельскохозяйственных регионах страны: в Краснодарском крае, в Ростовской, Воронежской, Белгородской и Саратовской областях, количество которых колеблется в пределах от 1 до 3 тыс. т в каждом регионе.

Хранение непригодных пестицидов обуславливает постоянную угрозу загрязнения окружающей среды и создает потенциальную опасность возникновения чрезвычайных ситуаций.

Особый риск как при хранении, так и при утилизации представляют собой препараты и смеси неизвестного состава.

Непригодные пестициды в большинстве своем являются многокомпонентными смесями органических и неорганических соединений. Для того чтобы принять решение об оптимальном способе ликвидации/обезвреживания запасов непригодных пестицидов необходимо располагать точными данными о количественном и качественном составе отходов (включая пожаро-, взрывоопасность,

растворимость в воде, токсичность и т.д.) и о месте их нахождения. Данные по частичной инвентаризации могут быть использованы при разработке общей стратегии решения проблемы утилизации непригодных пестицидов в РФ, в том числе для выявления объектов и потенциальных точек размещения передвижных и стационарных установок уничтожения (утилизации) непригодных пестицидов.

Таким образом, к мероприятиям по СОЗ-пестицидам необходимо отнести следующее:

- регистрация запасов непригодных пестицидов и мест их размещения;
- идентификация смесей и обезличенных препаратов;
- выявление СОЗ-пестицидов, маркировка;
- создание банка данных;
- упаковка, обустройство складов и полигонов, ликвидация захоронений;
- разработка природоохранных технологий уничтожения;
- создание (адаптация) установок для обезвреживания;
- уничтожение СОЗ-пестицидов и упаковки;
- обезвреживание мест хранения, рекультивация.

Диоксины

Полихлорированные дибензопарадиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) представляют собой большую группу полигалогенированных гетероциклических соединений (рис. 4), характеризующихся структурным многообразием [11, 12, 16].

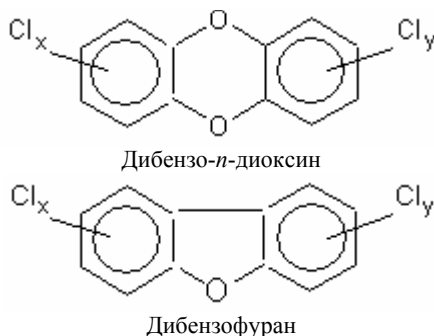


Рис. 4. Химическая структура полигалогенированных дибензо-пара-диоксинов и дибензофуранов.

Преобладают среди них хлорпроизводные, реже бромпроизводные. ПХДД/ПХДФ объединяют 8 гомологических групп диоксинов и 8 гомологических групп фуранов, отличающихся количеством присоединяемых атомов галоида и их местоположением внутри гомологического ряда (табл. 4.).

Несмотря на очень низкую способность диоксинов к растворению в воде, хорошую, либо умеренную, в жирах и органических растворителях, величины эти, учитывая супертоксичность диоксинов, достаточны для обеспечения поступления в организм различными путями такого количества вещества, которое способно оказывать токсическое действие.

Таблица 4. Число изомеров ПХДД и ПХДФ.

Число атомов хлора	Число изомеров ПХДД	Число изомеров ПХДФ
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Всего	75	135

Диоксины (полихлорированные дибензо-*p*-диоксины и дибензофураны) являются чужеродными для человека (ксенобиотиками), что, с учетом чрезвычайной токсичности для животных и человека, позволяет отнести их к категории суперэкоотоксикантов, характеризующихся наличием следующих признаков:

- острая токсичность в чрезвычайно малых концентрациях - $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-15}$ г/г;
- повсеместность распространения в объектах окружающей среды и пищевых продуктах природного происхождения;
- устойчивость (персистентность) при воздействии на них внешних природных факторов (окисления, гидролиза, действия кислот и щелочей и др.);

– жирорастворимость (липофильность), что способствует их сверхаккумуляции и миграции по пищевым цепям; попадая в организм человека, они, обладая сверхкумулятивными свойствами, увеличивают концентрацию в биоте более чем 10^4 – 10^8 раз по сравнению с водой.

Наиболее типичным и наиболее изученным (и наиболее токсичным) является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин.

Была разработана международная система оценки токсичности ПХДД/ПХДФ, состоящая в определении отношения токсичности каждого из конгенов к наиболее токсичной форме (2,3,7,8-ТХДД), которая выражается в токсическом эквиваленте (ТЭ).

В соответствии со Стокгольмской конвенцией непреднамеренное образование и выброс диоксинов происходят при осуществлении термических процессов в присутствии органического вещества и хлора в результате неполного сгорания или прохождения химических реакций. Ниже приведены промышленные источники, способные привести к сравнительно высокому уровню их образования и выбросов в окружающую среду:

- установки для сжигания отходов, включая установки для совместного сжигания бытовых, опасных или медицинских отходов или сточных вод;
- цементные печи для сжигания опасных отходов;
- производство целлюлозы с использованием элементарного хлора;

- термические процессы в металлургической промышленности;
- открытое сжигание отходов, включая сжигание мусорных свалок;
- источники, связанные с процессами сжигания в домашних хозяйствах;
- сжигание ископаемых видов топлива в котлах коммунальной системы и в промышленных котлах;
- установки для сжигания древесины и других видов топлива из биомассы;
- некоторые процессы производства химических веществ, прежде всего производство хлорфенолов и хлоранила;
- транспортные средства, прежде всего работающие на этилированном бензине и некоторые другие.

В течение 2001–2004 гг. была сделана расчетная и экспериментальная оценка выбросов диоксинов для Архангельской, Мурманской областей и республики Коми [11].

При выполнении этой работы в качестве источников информации были использованы официальные издания Государственного комитета

по статистике РФ и Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей природной среды в РФ, выпускаемый ежегодно Министерством природных ресурсов РФ, а также данные, полученные из комитетов природных ресурсов Архангельской и Мурманской областей и республики Коми.

В качестве основного источника при выборе факторов эмиссии диоксинов использовалось «Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов» (2005) [14], которое охватывает практически все возможные источники диоксинов и дает градацию их эмиссии в зависимости от технологии и качества сырья, что позволяет выбрать нужный фактор эмиссии из широкого диапазона.

Для некоторых объектов промышленности было экспериментально определено содержание диоксинов в газовых выбросах и соответствующий этому содержанию фактор эмиссии диоксинов.

Рекомендованные и полученные экспериментально факторы эмиссии диоксинов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Рекомендованные и экспериментальные факторы эмиссии диоксинов.

Предприятие	Источник выбросов диоксинов	Рекомендованные факторы эмиссии, мкг ТЭ/т продукта	Экспериментальные факторы эмиссии*, мкг ТЭ/т продукта
Целлюлозно-бумажный комбинат	Дымовые газы содорегенерационных котлов	0.07	0.037
	Дымовые газы корьевых котлов	0.2	0.4
Цементный завод	Дымовые газы цементных печей	5.0	5.2
Сжигание отходов	Дымовые газы сжигания	40	45
Электро- и теплоэнергетика	Дымовые газы сжигания	0.35	0.57

* Рассчитаны на основании анализов газовых выбросов на содержание диоксинов, выполненных С.Ю. Семеновым и В.Н. Смирновым (Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций МЗ РФ).

Принятый фактор эмиссии при сжигании отходов 40 мкг ТЭ/т очень хорошо совпал с экспериментальными данными – 45 мкг ТЭ/т. Это говорит о том, что фактор эмиссии был выбран правильно.

Полученный экспериментально фактор эмиссии диоксинов (5.2 мкг ТЭ/т) для цементного производства, работающего по «мокрому» процессу без системы очистки дымовых газов, практически совпал с рекомендованным (5 мкг ТЭ/т) в «Методическом руководстве» [14] для обжиговых печей с электрофильтрами, работающих по «мокрому» процессу при температуре отходящих газов более 300°C.

Экспериментально полученные факторы эмиссии для установок сжигания топлива и отходов древесины (коры) отличаются от рекомендованных не более чем в 2 раза, что, учитывая различия в технологиях и составе исходного сырья, можно считать вполне приемлемым для проведения последующих расчетов.

Суммарное распределение выбросов диоксинов из различных источников по трем рассматриваемым регионам следующее, %:

- сжигание отходов – 27.4;
- лесные пожары – 16.4;
- сжигание топлива в энергетике – 11.2;
- производство стройматериалов – 11.0;
- транспорт – 8.6;
- небольшие установки по сжиганию (ЖКХ и население) – 7.5;
- цветная металлургия – 7.3;
- черная металлургия – 5.4;
- добыча и переработка топлива – 5.2%.

Вклад отдельных источников выбросов диоксинов (%) в суммарные выбросы, по данным инвентаризации в Европе, США и мире, а также скорректированным данным суммарно для Архангельской и Мурманской областей и республики Коми показан на рис. 5.

Следует отметить, что химическая промышленность вообще не присутствует в результатах инвентаризации, так как основные диоксиноопасные химические производства в начале 1990-х годов были закрыты. Важно отметить, что целлюлозно-бумажные комбинаты в значительной

степени уменьшили использование хлора для отбеливания древесины и перешли на использование других отбеливателей.

Выполнение пилотного проекта для вышеуказанных трех регионов, где выбранные факторы эмиссии диоксинов оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными, послужило основой для оценки выбросов диоксинов на всей территории России [13].

В качестве основных источников информации для выполнения инвентаризации выбросов диоксинов в РФ в данной работе были использованы

официальные издания Федеральной службы государственной статистики: «Промышленность России» 2008 г., «Охрана окружающей среды в России» 2008 г., Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2007 году». Недостающие или дополнительные данные были почерпнуты из Интернета.

Перечень источников выбросов диоксинов, а также выбор фактора эмиссии диоксинов для каждого источника производился с помощью «Методического руководства» [14].

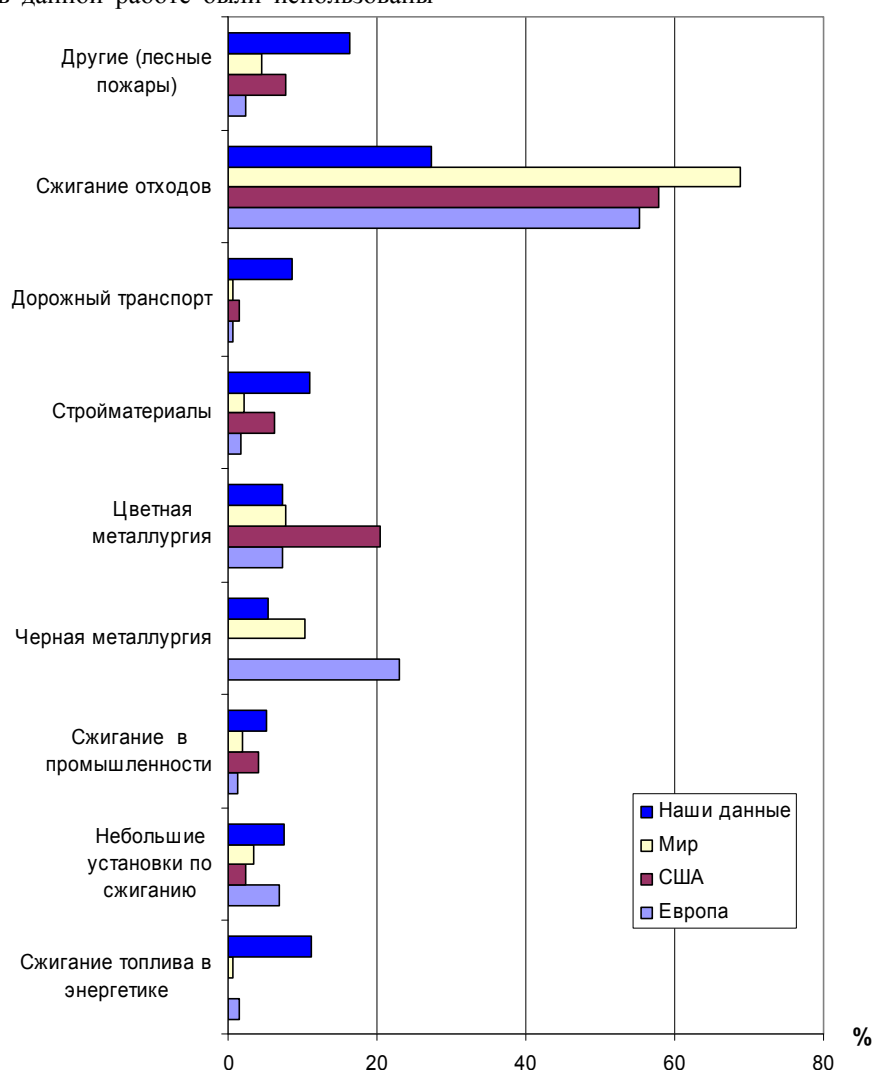


Рис. 5. Вклад отдельных источников в суммарные выбросы диоксинов.

В рамках данной работы, как и в большинстве инвентаризаций, оценивался только основной путь попадания диоксинов в окружающую среду – выбросы в атмосферу. Не рассматривались поступления диоксинов со сточными водами, твердыми отходами и в составе продукции.

Данные о выбросах диоксинов в атмосферу от различных источников в России в 2007 году собраны в табл. 6. В таблицу не включены отрасли, в которых отсутствуют выбросы диоксинов или их количество очень незначительно.

Вклад различных источников (величиной более 1%) в суммарные выбросы диоксинов в России в 2007 году представлен на рис. 6.

Таким образом, проведена инвентаризация выбросов диоксинов в атмосферу практически из всех известных источников на территории РФ по данным на 2007 год. Суммарное количество выбросов диоксинов в атмосферу составило ~1.8 кг ТЭ.

Наибольший вклад в суммарные выбросы диоксинов (~35%) вносят горящие полигоны ТБО, в то время как выбросы диоксинов от мусоросжигательных заводов составляют только 0.8% от суммарных, несмотря на то, что почти половина этих заводов работает по устаревшей технологии. В связи с этим нередко высказываемые призывы запретить мусоросжигательные заводы с этой точки зрения выглядят необоснованными.

Таблица 6. Выбросы диоксинов в атмосферу от различных источников в РФ в 2007 году.

№ п/п	Отрасль промышленности или другой источник выбросов	Производитель- ность по продукту или сырью	Фактор эмиссии	Количество диоксинов, г ТЭ
1	2	3	4	5
1	Сжигание ТБО:			
1.1	по устаревшей технологии	319 тыс. т	45 мкг ТЭ/т	14.36
1.2	усовершенствованной технологии	397 тыс. т	0.78 мкг ТЭ/т	0.31
	Всего:	716 тыс. т		14.67
2	Сжигание опасных отходов	2.4 млн т*	50 мкг ТЭ/т	120.0
3	Черная металлургия			
3.1	Производство агломерата	52.3 млн т	5 мкг ТЭ/т	261.5
3.2	Производство чугуна	45.0 млн т	3 мкг ТЭ/т	135.0
3.3	Сталь мартеновская	15.5 млн т	3 мкг ТЭ/т	46.5
3.4	Сталь кислородно-конверторная	44.9 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	4.49
	Всего:	157.7 млн т		447.49
4	Производство цветных металлов			
4.1	Алюминия	3.95 млн т	10 мкг ТЭ/т	39.5
4.2	Меди	846 тыс. т	5 мкг ТЭ/т	4.23
4.3	Никеля	308 тыс. т	12 мкг ТЭ/т	3.70
4.4	Цинка	206 тыс. т	10 мкг ТЭ/т	2.06
4.5	Свинца	90 тыс. т	8 мкг ТЭ/т	0.72
4.6	Титана	25 тыс. т	100 мкг ТЭ/т	2.50
4.7	Магния	50 тыс. т	100 мкг ТЭ/т	5.0
4.8	Олова	1 тыс. т	10 мкг ТЭ/т	0.01
	Всего	5.476 млн т		57.72
5	Производство электроэнергии и тепловой энергии из:			
5.1	мазута	56 млн т у.т.**	0.073 мкг ТЭ/т у.т.	4.09
5.2	природного газа	348 млн т у.т.	0.015 мкг ТЭ/т у.т.	5.22
5.3	угля	158 млн т у.т.	0.29 мкг ТЭ/т у.т.	45.82
	Всего	562 млн т у.т.	ТЭ/т у.т.	55.13
6	ЖКХ и население			
6.1	природный газ	187 млн т у.т.	0.044 мкг ТЭ/т у.т.	8.23
6.2	уголь	1 млн т у.т.	2.1 мкг ТЭ/т у.т.	2.1
6.3	дрова	5.7 млн т у.т.	2.9 мкг ТЭ/т у.т.	16.53
6.4	торф	0.5 млн т у.т.	2.9 мкг ТЭ/т у.т.	1.45
	Всего	194.2 млн т у.т.	ТЭ/т у.т.	28.31
7	Добыча топлива:			
7.1	нефти	702 млн т у.т.	0.00044 мкг ТЭ/т у.т.	0.31
7.2	угля	204 млн т у.т.	0.015 мкг ТЭ/т у.т.	3.06
	Всего	906 млн т у.т.	ТЭ/т у.т.	3.37
8	Производство строительных материалов:			
8.1	цемента	59.93 млн т	3 мкг ТЭ/т	179.8
8.2	извести	11.65 млн т	5 мкг ТЭ/т	58.25
8.3	кирпича	52.4 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	5.24
8.4	стекла	1.56 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	0.16
	Всего	125.54 млн т		243.45
9	Транспорт на:			
9.1	бензине	35.1 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	3.51
9.2	дизельном топливе	66.3 млн т	0.1 мкг ТЭ/т	6.63
	Всего	101.4 млн т		10.14

Продолжение таблицы 6.

1	2	3	4	5
10	Неконтролируемые процессы сжигания: горящие ТБО	1.05 млн т*	600 мкг ТЭ/т	630.0
11	Лесные пожары	34.3 млн т	5 мкг ТЭ/т	171.0
12	Химическая промышленность: производство винилхлорида	410 тыс. т	0.91 мкг ТЭ/т	0.37
13	Целлюлозно-бумажная промышленность	5.97 млн т целлюлозы	0.27 мкг ТЭ/т	1.61
14	Крематории	110 тыс. кремаций	10 мкг ТЭ/кремацию	1.1
Итого				1784.4

* согласно экспертной оценке; ** у.т. – условное топливо



Рис. 6. Вклад различных источников (>1%) в общие выбросы диоксинов в РФ в 2007 г.

Интересно, что химическая промышленность, представлявшая ранее наибольшую опасность с точки зрения образования диоксинов, вследствие закрытия диоксиноопасных производств оказалась на последнем месте с вкладом 0.02%. Также и другой наиболее известный источник диоксинов – производство целлюлозы – из-за повсеместного отказа от хлора в качестве отбеливающего средства уже не является одним из основных источников диоксинов.

К необходимым мероприятиям по выбросам диоксинов следует отнести:

- проведение полномасштабной инвентаризации поступления диоксинов в окружающую среду;
- организация контроля выбросов диоксинов в окружающую среду;
- мониторинг содержания диоксинов в продуктах питания и питьевой воде;
- разработка и внедрение рекомендаций по сокращению выбросов диоксинов.

О технологиях уничтожения СОЗ (ПХБ и пестицидов)

Выше уже были упомянуты некоторые методы уничтожения/утилизации ПХБ.

Одним из наиболее проверенных и реализованных в промышленности методов уничтожения

ПХБ и пестицидов, в том числе и в России, является сжигание при температуре $>1200^{\circ}\text{C}$ в избытке кислорода. В этих условиях и при соответствующей закалке газов сжигания удастся избежать образования диоксинов выше допустимых норм. Известны различные варианты аппаратного оформления процесса сжигания.

Для утилизации СОЗ предлагается комплексная установка по уничтожению устаревших пестицидов, позволяющая на ней уничтожать также и ПХБ из трансформаторов.

Основными стадиями технологического процесса являются:

- при термическом обезвреживании пестицидов – сжигание, охлаждение дымовых газов, очистка дымовых газов;
- при переработке трансформаторов – демонтаж трансформатора, опорожнение трансформатора, обезвреживание трансформатора, уничтожение ПХБ.

Высокие экологические показатели обеспечиваются технологическими условиями проведения процесса:

- температура в зоне уничтожения и в зоне дожига значительно превышает 1200°C ;
- время пребывания продуктов реакции в зоне высокой температуры составляет более 2 секунд;
- имеется необходимая турбулентность отходящих газов, создаваемая потоками холодного и горячего воздуха;
- избыток кислорода составляет 3%.

Выше указанная технология удовлетворяет европейским требованиям по степени превращения ПХБ (не менее 99.9999%) и содержанию диоксинов в отходящих газах (не более 0.1 нг/нм^3).

В пользу такого утверждения свидетельствует промышленный опыт процесса уничтожения пестицидов и ПХБ высокотемпературным сжиганием в ряде стран.

Ратификация Российской Федерацией Стокгольмской конвенции делает необходимым составление Национального плана выполнения (НПВ) этой конвенции, в котором должны быть определены мероприятия, исполнители, сроки, объемы и источники финансирования и результат всех этих действий.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М.: Химия, 1974. 766 с.
2. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Резепов В.А., Каплунова Н.П. Инвентаризация полихлорбифенилов в Российской Федерации // Экология и промышленность России. 2004. № 10. С. 22–24.
3. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Дасаева Г.С. Инвентаризация содержащего полихлорбифенилы оборудования в РФ // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 11. С. 25–29.
4. Самсиков Е.А., Кононов А.И. Комплексная технология обезвреживания ПХБ и содержащего их оборудования // Экология производства. 2006. № 11. С. 56–62.
5. Папуша А.И., Васин А.В., Тюрин О.В., Черненко Е.Н. Промышленное обезвреживание ПХБ // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 196.
6. Аршинов Н.П. Утилизация совтолсодержащего электрооборудования // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 202.
7. Евглевский В.А. Переработка совтола реагентным методом // Материалы Всерос. конф. по проблеме стойких органических загрязнителей: Москва, 28–29 окт. 2002 г. – М.: ЦМП, 2002. С. 200.
8. Трубицын Н.Б., Трубицын А.Н., Виноградов В.И. и др. Печь для сжигания отходов // Пат. РФ № 2256848 от 20.07.2005.
9. Бернадинер М.Н., Бернадинер И.М. Огневое обезвреживание суперэкотоксикантов // Экология и промышленность России. 2004. № 6. С. 12–14.
10. Трегер Ю.А., Чагир К.А. Частичная инвентаризация непригодных пестицидов в РФ // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 10. С. 21–26.
11. Филатов Б.Н., Данилина А.Е., Михайлов Г.М., Киселев М.Ф. Диоксин: Медико-экологические аспекты (Тревоги сегодня, трагедия завтра) / под ред. П.Е. Шкодича. – М.: Изд-во 2-ой типографии ФУ «Медбиоэкстрем» Минздрава РФ, 1997. 132 с.
12. Клюев Н.А., Курляндский Б.А., Ревич Б.А., Филатов Б.Н. Диоксины в России. – М.: Нефтяник, 2001. 212 с.
13. Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Оценка выбросов диоксинов из основных источников в Архангельской, Мурманской областях и в Республике Коми // Экология и промышленность России. 2010. № 7. С. 46–49.
14. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов. – ЮНЕП, Женева, 2005. 255 с.
15. Розанов В.Н., Трегер Ю.А. Оценка выбросов диоксинов основных источников в РФ // Экология и промышленность России. 2011. № 2. С. 32–35.
16. Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Хомич В.С. Стойкие органические загрязнители. Источники и оценка выбросов. – Минск: РУП «Минсктиппроект», 2003. 220 с.