Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых
и пищевых производств»

КРИТЕРИИ ОТНЕСЕНИЯ ОПАСНЫХ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ К КЛАССАМ ОПАСНОСТИ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

по дисциплине

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Методические указания к выполнению практической работы
для студентов направления

18.03.01 «Химическая технология»

очной формы обучения
заочной формы обучения

Энгельс 2024

Цель работы: освоить расчетный метод определения класса токсичности промышленных отходов, включающий:

1) вероятностный принцип при оценке влияния промышленных отходов на окружающую среду;

2) оценку класса токсичности промышленных отходов сложного состава по химическим соединениям, определяющим уровень токсичности отходов.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Классификация отходов

В процессе производства образуется большое количество отходов, которые при соответствующей обработке могут быть вновь использованы как сырье для производства промышленной продукции. Все виды промышленных отходов делят на твердые, жидкие и газообразные. Твердые – отходы металлов, дерева, пластмасс и других материалов, пыли минерального и органического происхождения от очистных сооружений в системах очистки газовых выбросов промышленных предприятий, а также промышленный мусор, состоящий из различных органических и минеральных веществ (резина, бумага, ткань, песок, шлак и т.д.). К жидким отходам относят осадки сточных вод после их обработки, а также шламы пылей минерального и органического происхождения в системах мокрой очистки газов. Газообразные отходы – это различные отходящие газы (NOx, SOx, COx и др.).

Для полного использования отходов в качестве вторичного сырья разработана их промышленная классификация. Например, лом и отходы металлов по физическим признакам подразделяют на классы, по химическому составу – на группы и марки, по показателям качества – на сорта (ГОСТ 1639-78).

Критерием определения целесообразности переработки отходов в местах их образования является количество и степень использования отходов в производстве. Большая доля в общем объеме твердых отходов принадлежит металлическим отходам. Так, в черной металлургии образование лома и отходов металлов на 1 т выплавляемой стали достигает 650 кг. В стране ежегодно образуется огромное количество сухих осадков сточных вод (СВ) различных производств. Если бы из 100 млн. т. в год сухих осадков СВ удалось бы утилизировать хотя бы 10% отходов для получения удобрений, кормовых добавок, стройматериалов или других полезных продуктов, то чистая прибыль составила бы более 200 млрд. руб. (в ценах 1995 года).

1.2. Переработка промышленных отходов

Основные операции первичной обработки промышленных отходов – сортировка, разделка и механическая обработка.

На предприятиях, где образуется большое количество металлоотходов, организуются специальные цеха (участки) для утилизации вторичных металлов. Чистые однородные отходы используют без предварительного металлургического передела.

Отходы древесины широко используют для изготовления товаров культурно-бытового назначения и хозяйственного обихода, изготавливаемых главным образом методом прессования. Кроме того, переработанные древесные отходы применяются в производстве древесно-стружечных плит, корпусов, различных приборов и т.п.

На большинстве промышленных предприятий пластмассы и древесные отходы входят в состав промышленного мусора, технология переработки которого разрабатывается применительно к конкретному предприятию. Переработку промышленных отходов производят на специальных полигонах, создаваемых в соответствии с требованиями «Санитарных норм и правил СНиП 2.01.28-85» и предназначенных для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных отходов промышленных предприятий, НИИ и учреждений. Приему на полигоны подлежат: мышьяковистые неорганические твердые отходы и шламы, ртутьсодержащие отходы, циансодержащие сточные воды и шламы; отходы, содержащие свинец, цинк, олово, кадмий, никель, сурьму, висмут, кобальт и их соединения; отходы гальванического производства; использованные органические растворители; формовочная земля; песок, загрязненный нефтепродуктами. Жидкие отходы перед вывозом на полигон должны быть обезвожены на предприятиях.

Приему на полигон не подлежат отходы, для которых разработаны эффективные методы извлечения металлов и других ценных веществ; нефтепродукты, подлежащие регенерации; радиоактивные отходы.

Переработка отходов на полигонах предусматривает использование физико-химических методов: термическое обезвреживание с утилизацией теплоты, демеркуризацию ламп с утилизацией ртути и других ценных металлов, прокаливание песка и формовочной земли, подрыв баллонов в специальной камере, затаривание отходов в герметичные контейнеры и их захоронение.

Полигоны должны иметь санитарно-защитные зоны: завод по обезвреживанию токсичных отходов мощностью 100 тыс. т. и более отходов в год – 1000 м; завод менее 100 тыс. т. в год – 500 м; участок захоронения токсичных отходов – не менее 300 м.

В связи со строительством полигонов для захоронения неутилизируемых промышленных отходов в масштабах страны поступают запросы от санитарно-эпидемиологических станций, отраслевых министерств и ведомств по методам определения классов опасности токсичных промышленных отходов в целях их раздельного сбора, затаривания, погрузку на транспорт, доставки на полигон для раздельного захоронения в соответствии с классом опасности.

Класс опасности определяется токсичностью промышленных отходов. **Токсичными промышленными отходами** называют смесь физиологически активных веществ, образующихся в процессе технологического цикла в производстве и обладающих выраженным токсическим эффектом. Это однако не означает, что полигоны складирования являются универсальным способом для ликвидации всего огромного количества промышленных твердых и пастообразных отходов, образующихся в стране. Учитывая постоянно существующую опасность загрязнения окружающей среды при подземном захоронении токсичных отходов, полигонный метод складирования следует рассматривать как вынужденную меру, имеющую ограниченное применение только для токсичных отходов, памятуя о том, что защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами в широких масштабах должна решаться путем внедрения малоотходных, безотходных технологий в каждое производство, а также массовой утилизацией компонентов промышленных отходов в готовый продукт по принципу: отходы одного производства являются сырьем для второго производства.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДАХ

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

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

К критериям вредного воздействия промышленных отходов на окружающую природную среду относятся:

- предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве;
- летальный исход (гибель) 50% (LD_{50}) теплокровных животных (мышей, крыс, морских свинок) при контакте с химическими веществами;
- концентрация компонентов в общей массе отходов;
- растворимость химических компонентов в воде;
- дисперсный состав и летучесть токсичных компонентов.

2.1. Определение класса опасности токсичных веществ при наличии ПДК

Расчет индекса опасности ($К_i$) ведут по формуле:

$$К_i = \frac{ПДК_i}{(S_i + C_в)i}; \quad (1)$$

где $ПДК_i$ – предельно допустимая концентрация данного химического вещества, содержащегося в смеси; S_i – растворимость его в воде; $С_в$ – содержание данного компонента в общей массе отходов; i – порядковый номер данного компонента.

Величину «К» округляют до первого знака после запятой.

Рассчитав $К_i$ для отдельных компонентов смеси, выбирают 1-3 ведущих компонента, имеющих минимальное значение $К_i$, причем $К_1<К_2<К_3$. Кроме того, должно выполняться условие: $2К_1 \leq К_3$. Затем определяют суммарный индекс ($К_\Sigma$) по формуле:

$$К_\Sigma = \frac{1}{n^2}\sum_1^n К_i \quad (2)$$

где $n \leq 3$, после чего определяют класс опасности с помощью вспомогательной таблицы 1.

Таблица 1

Классификация опасности химических веществ на основе их ПДК в почве

Расчетная величина $К_\Sigma$ по ПДК в почве	Класс опасности	Степень опасности	Примеры веществ, принимаемых в качестве ведущих компонентов
Менее 2	I	Чрезвычайно опасные	Сулема, хром (У1), бенз(а)пирен
От 2 до 16	II	Высоко опасные	Медь хлористая, свинец азотнокислый
От 16,1 до 30	III	Умеренно опасные	Оксид свинца, никель сернокислый
Более 30	IV	Малоопасные	Диоксид марганца

2.2. Определение класса опасности веществ при отсутствии ПДК

Расчет индекса опасности (Кi) ведут для каждого компонента смеси по формуле (3), используя величину LD_{50} для данного компонента:

$$К_i = \frac{\lg(LD_{50})}{(S + 0{,}1F + C_в)}, \quad (3)$$

где F – коэффициент летучести данного компонента. Остальные обозначения в формуле (1).

Величину $К_i$ округляют до первого знака после запятой.

Рассчитав $К_i$ для отдельных компонентов смеси, выбирают несколько (не более трех) ведущих компонентов смеси, имеющих наименьшее значение $К_i$, причем $К_1<К_2<К_3$. Кроме того, должно выполняться условие: $2К_1 \leq К_3$. затем ведут расчет суммарного индекса опасности ($К_\Sigma$) для смеси из 2-х или 3-х ведущих компонентов по формуле (2), после чего определяют класс опасности смеси с помощью таблицы 2.

Таблица 2

Классификация опасности химических веществ по LD_{50}

Величина $К_\Sigma$, полученная на основе LD_{50}	Класс опасности	Степень опасности	Примеры веществ, принимаемых в качестве ведущих компонентов
Менее 1,2	I	Чрезвычайно опасные	Сулема, цианистый калий, хром (У1)
От 1,2 до 2,2	II	Высоко	Медь хлористая

		опасные	
От 2,3 до 10	III	Умеренно опасные	Ацетофенон, четыреххлористый углерод
Более 10	IV	Малоопасные	Кальций хлористый

2.3. Определение класса опасности веществ при отсутствии ПДК и LD_{50}

При отсутствии ПДК в почве и LD_{50} для некоторых компонентов смеси, но при наличии величин классов опасности в воздухе рабочей зоны, в уравнение (2) подставляют условные величины LD_{50}, ориентировочно определяемые по величине класса опасности в воздухе рабочей зоны с помощью вспомогательной таблицы 3.

Таблица 3

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

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

2.4. Определение предельно допустимой концентрации токсичного вещества в общей массе токсических отходов

Определение предельно допустимой концентрации токсичных веществ ($C_{пд}$) ведут по формуле:

$$C_{ПД} = \frac{\lg(LD_{50})i \cdot \sum a_i}{n^2 \cdot K_{III}} - (S_1 + 0{,}1F_1); \qquad (4)$$

где $\lg(LD_{50})i$ – логарифм величины LD_{50} для того компонента смеси, для которого величина К, определяемая по формуле (3), является минимальной, т.е. для $К_1$; Σa_i – сумма отношений $К_1$, $К_2$, $К_3$ к минимальной величине:

$$\sum a_i = 1 + \frac{K_1}{K_2} + \frac{K_3}{K_4};$$

S – коэффициент растворимости компонента, соответствующего $К_1$; F_1 – летучесть компонента; $К_{III}$ – индекс токсичности, соответствующий III классу

Остальные обозначения см. выше.

Определение величин ПДК в почве, LD_{50}, коэффициентов растворимости и летучести, входящих в уравнения (1) и (3), находят по справочникам или с использованием других источников [8, 11, 13, 15]. При наличии в справочниках нескольких величин LD_{50} для различных видов теплокровных животных, выбирают для расчета индекс опасности, имеющий меньшее значение LD_{50}. ПДК и LD_{50} могут быть определены экспериментально.

С помощью справочников, других литературных источников или экспериментально находят растворимость данного химического вещества или соединения в воде в граммах на 100 г воды при 25 °С. Эту величину делят на 100, получают безразмерный коэффициент S, который в большинстве случаев находится в интервале от 0 до 1.

С помощью справочников (или других литературных источников) определяют давление насыщенного пара индивидуального компонента смеси (температура кипения при 760 мм. рт. ст. не выше 80 °С) в мм. рт. ст. для температуры 25 °С; полученную величину делят на 760 мм. рт. ст., получают безразмерную величину F, которая находится в интервале от 0 до 1.