

К ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРИМЕРЕ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье рассмотрено воздействие хлорорганических продуктов и других стойких органических соединений на окружающую среду и здоровье человека, проведена дифференциация отходов хлорпроизводных материалов, приведены опытные данные проверки токсического эффекта гексахлорбензола, рассмотрены некоторые методы утилизации токсичных отходов.

Среди разнообразных форм антропогенного воздействия на экологическую среду и человека особо выделяют химический фактор. Его антропогенная составляющая давно опередила естественную. Значительно возросло поступление в среду обитания химических загрязнителей техногенного происхождения. С развитием технологии возникают новые экологические системы, проходящие различные стадии развития и разрушения при изменении физико-химической и термодинамической обстановки, химическое воздействие на окружающую среду резко увеличилось, что обусловлено ростом энергопотребления, ростом промышленного производства, выпуском товаров, материалов новых поколений. При этом растет разнообразие отходов, которые зачастую являются ксенобиотиками.

Промышленные предприятия разрабатывают программы по утилизации отходов, уменьшению выбросов в атмосферный воздух, снижению количества сточных вод. И все же увеличение химического загрязнения отмечается во всех элементах окружающей среды – в воздухе, воде, почве, причем все более возрастает интенсивность и масштабы распространения химических загрязнителей.

Среди загрязнителей на первое место выходят синтетические вещества, не встречающиеся в природе, например диоксины, гексахлорбензол и другие хлоруглеводороды. Загрязнители могут реагировать с различными химическими веществами, образуя новые соединения с неизвестными токсикологическими свойствами и характеристиками. Поэтому особое значение придается стойким реакционноспособным органическим продуктам нарушающим экологическое равновесие, абсолютное большинство которых является пестицидами. Оценка токсичности веществ становится одной из задач мероприятий по охране окружающей среды.

По данным Межправительственного форума по химической безопасности более четырех

тысяч веществ, относящихся к многотоннажным, нуждаются в первоочередной оценке. Изучению подлежат не только токсичность и воздействие вещества на кожу, слизистые оболочки, но и мутагенность, канцерогенность, влияние на потомство, на эндокринные железы, ферментные системы и метаболические процессы. Но для определения их реальной опасности нужны огромные средства и самое современное лабораторное оборудование, так как изучение биологической активности и, в частности токсичности химических веществ для человека и животных – длительный и дорогостоящий процесс. Однако однозначных методик определения токсичности и степени воздействия вредных веществ на окружающую среду практически нет. Для России этот вопрос остается достаточно сложным, так как ГОСТ 12.1.007-76 «Классификация токсичности и опасности химических веществ» устарел и еще не пересматривался. Тем не менее, работы по определению круга стойких токсичных загрязняющих веществ и критериев их оценки проводятся. Что касается промышленных веществ и отходов промышленных производств, то здесь зачастую объем предоставления информации целиком определяется производителем и, как правило, затрагивая интересы предприятия, такой объем оказывается минимальным [1].

Наращивание мощностей по производству хлорорганических продуктов на соответствующих предприятиях сопровождается активизацией генерирования отходов. В настоящее время образуется 40-50 тыс. тонн отходов в год, содержащих в своем составе хлорорганические соединения, многие из которых являются не имеющими аналогов в природе ксенобиотиками и стойкими органическими загрязнителями.

К стойким органическим загрязнителям, специалистами Программы ООН по окружающей среде, были причислены вещества, класса хлорорганических соединений, обладающие рядом общих свойств, в частности, устойчиво-

стью к разложению, токсичностью, вызывающие нарушение репродуктивной и гормональной систем, иммунного статуса, приводящие к появлению онкологических заболеваний, врожденным дефектам, нарушению развития. Они накапливаются в живых тканях и могут быть обнаружены там, где вообще не существует промышленного производства [2].

Самыми многотоннажными производствами в промышленности хлорорганического синтеза и наиболее крупными поставщиками разнообразных отходов являются производства:

- хлористого аллила;
- перхлорэтилена (тетрахлорэтилена);
- винилхлорида.

При производстве на предприятии ЗАО «Каустик» хлористого аллила заместительным хлорированием на одну тонну целевого продукта образуется более 40 наименований побочных веществ (отходов), суммарная масса которых составляет 200 – 300 кг. Такие отходы имеют следующий состав: 10-12% – изомерные монохлорпропаны (1-хлорпропан, 2-хлорпропен, 1-транс-цис-хлорпропены), 30-45% – 1,2-дихлорпропан, 10-15% – четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) 2,5-4,0% – 1,3-транс-цис-дихлорпропены, 2-7% – 1,2,3 – трихлорпропан.

При производстве одной тонны винилхлорида на том же предприятии образуется 30-50 кг отходов, представляющих многокомпонентную смесь хлорпроизводных этана и этилена в объеме 4-5% – хлороформа (трихлорметана), 1-2% – четыреххлористого углерода, 0,04-1,0% – хлористого этила, 1-2% дихлорэтиленов, 40-50% – дихлорэтанов, 2-3% – 1,1,2 – трихлорэтана, 4-5% – перхлорэтилена, до 1% – хлорекса, хлорбензола, хлорбутенов.

При производстве перхлорэтилена на ЗАО «Каустик» используется дихлорпропановая фракция, которая является побочным продуктом при производстве хлористого аллила. При выработке одной тонны перхлорэтилена образуется 200 – 250 кг хлорорганических отходов, которые представляют собой смесь хлорпроизводных пропанов, пропилена и смолистых соединений. Такие отходы имеют следующий состав: 3 – 5% – смеси четыреххлористого углерода и перхлорэтилена, 1 – 2% – 1,2 – дихлорпропана, 3-4% – хлороформа и не менее 50% – гексахлорэтана, гексахлорбутадиена, гексахлорбензола.[3]

В связи с высокой токсичностью отходов, содержащих ксенобиотики, самыми эффектив-

ными способами их утилизации является целенаправленное воздействие. На многих промышленных предприятиях выпускающих хлорорганические продукты, в частности на ЗАО «Каустик» действует такая схема обезвреживания и утилизации хлорорганических отходов. Изомерные монохлорпропены (1-хлорпропан, 2-хлорпропен, 1-транс-цис-хлорпропены) в виду их низких температур кипения (23 -37⁰С) выделяют ректификацией и направляют на сжигание в печи циклонного типа. Остальная смесь хлоруглеводородов после осветления перегонкой (испарением) и осушкой на цеолитах утилизируется посредством объемного хлорирования при температурах 550-590⁰С в избытке хлора с получением 1,1,2,2– тетрахлорпропана.

Недостатками этого метода утилизации является образование осмоленной смеси отходов (продуктов глубокого хлорирования) в агрессивной среде, из-за образования абгазной соляной кислоты. Более негативным в рассмотренном методе является образование значительного количества отходов, содержащих стойкие органические соединения, которые невозможно обезвредить даже сжиганием, поэтому отходы вывозят на полигоны для захоронения. Так на ЗАО «Каустик» таким местом является полигон «Цветавский».

Вещества, вывозимые на полигон в смеси отходов от производства хлоруглеводородов являются сильными канцерогенами. Эти вещества по степени воздействия на организм человека подразделены на 4 группы. По данным экспертов Международного агентства по изучению онкологических заболеваний к 1 группе отнесены 87 веществ, в том числе хлорбензол, диоксины, ртуть, свинец, мышьяк и другие. К группе 2А – вещества с высокой степенью доказательности канцерогенности (убедительные для животных и ограниченные свидетельства для человека), отнесены такие, как трихлорэтан, хлорекс, толуол и другие. Группа 2Б включает в себя 235 веществ многие, из которых хлорорганические соединения, а также стирол, поливинилхлорид и ряд других с возможным канцерогенным действием. К группе 3 (483 вещества) отнесены соли тяжелых металлов, хлорбензол, дихлорпропаны и другие, которые не могут быть классифицированы в отношении их опухолевой активности для человека [4].

Свойства многих из хлорорганических углеводородов сходны. Рассмотрим анализ на примере гексахлорбензола, какие именно свой-

ства могут быть опасны для окружающей среды. В справочнике « Вредные химические вещества, углеводороды, галогенпроизводные углеводородов» гексахлорбензол описан как:

«гексахлорбензол (1,2,3,4,5,6-Гексахлорбензол, гексадин, перхлорбензол) – является политропным ядом, под его воздействием наблюдаются изменения со стороны печени, центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, нарушается порфирированный обмен. Он обладает кумулятивным эффектом, то есть вызывает интоксикацию организма, являясь сильным канцерогеном. Гексахлорбензол представляет собой бесцветные кристаллы, он нерастворим в воде, растворим в горячем спирте, бензоле, хлороформе, жирах.

Экспериментально установлено, что токсический эффект гексахлорбензола наблюдался у белых мышей через 6 часов при концентрации 1,3-1,5 мг/дм³, признаки отравления наблюдались 2-3 дня, сменяясь периодом видимого благополучия, но на 10 день у части животных вновь появлялась вялость, начиналось истощение. При введении гексахлорбензола через рот при вскрытии животных обнаружили ожог бронхов, дегенеративные изменения в печени, дистрофия сердечной мышцы. Вдыхание пыли гексахлорбензола в концентрации 1,8-2 мг/дм³ при 6-часовой экспозиции привело к гибели 50-60% кроликов и кошек. В период отравления животные проявляли беспокойство, повышенную возбудимость, позже поведение их некоторое время было обычным, но через 2-4 часа начиналось истощение, судороги.

Воздействие гексахлорбензола на человека после 1-1,5 часа работы и при вдыхании пыли гексахлорбензола приводит к снижению артериального давления, нарушению чувствительности, полиневритам и токсическому миокардиту. При протравливании семян гексахлорбензолом (он используется в качестве фунгицида в сельском хозяйстве) и содержании его в воздухе 0,0005-0,1 мг/дм³ отмечают раздражение глаз, чувство жжения, сухость во рту. К концу рабочего дня – разбитость, повышенная утомляемость, головная боль, изредка тошнота. Предельно-допустимая концентрация 0,9 мг/м³. [5]

Рассмотренные свойства одного из компонентов смеси отходов являются показательными, в отношении воздействия всей смеси на окружающую среду, в частности на биоту. Периоды разложения таких веществ при попадании в почву, воду составляют несколько десятков

лет, что приводит к гибели и мутациям в генах всего живого. Причем предельно-допустимые концентрации всех компонентов отходов являются ориентировочными и в определенной мере заниженными, а сами работы по установлению санитарных нормативов в воздухе рабочей зоны и других средах далеки от завершения. Так для многих веществ, входящих в существующий перечень ГН 2.2.5.686-98, гигиенические нормативы по способу установления средневзвешенных веществ, определены как максимально-разовые. Этим можно объяснить, почему в разных источниках даны разные предельно-допустимые концентрации вредных веществ. Например, есть существенные различия между российскими нормативами предельно-допустимых концентраций и нормативами США, которые приведены по некоторым компонентам смеси отходов в таблице 1. [5]

Поэтому при ориентировке на жесткий норматив создаются существенные трудности для установления токсичности, канцерогенности и степени влияния того или иного вещества на состояние природной среды.

В свете приведенных данных можно утверждать, что сегодня остро стоит задача по обеспечению химической безопасности, которая требует внедрения новых, интенсивных подходов в организации охраны среды, регулирования техногенного воздействия, усовершенствования технологий, с целью уменьшения выработки отходов и понижения токсичности. Одним из путей осуществления нового подхода к методам утилизации образующихся отходов, должно быть стремление к уменьшению числа полигонов по захоронению токсичных веществ на территории России.

Существует и предлагается много способов утилизации отходов, но все они требуют доработки для каждого конкретного случая

Таблица 1. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ

№ п/п	Наименование компонента	ПДК рабочей зоны мг/м ³ , Россия	ПДК рабочей зоны мг/м ³ , США
1	Аллил хлористый	0,3	1,5
2	Винил хлористый	1,0	5,0
3	Гексахлорбензол	0,9	1,5
4	1,2-Дихлорпропан	10,0	20,0
5	Перхлорэтилен	10,0	15,0
6	Углерод четыреххлористый	6,0	3,0
7	Хлороформ	6,0	10,0

применения на предприятии. Как мы уже рассматривали выше (на примере метода утилизации отходов на ЗАО «Каустик»), основным недостатком всех методов утилизации является получение другой смеси отходов, которые еще сложнее утилизировать. В связи с резким ухудшением экологической обстановки, в частности, в Стерлитамаке, где размещается предприятие по производству хлоруглеводородов, решение проблем утилизации, квалифицированной переработки отходов производств, наиболее полного использования сырья, а также разработка малоотходных технологий представляются весьма актуальными.

Основными методами утилизации хлорорганических отходов являются:

1. Метод термического сжигания галогенорганических отходов, но он не пригоден сегодня, так как при его проведении образуются такие высокотоксичные продукты как хлор, оксиды азота, фосген и диоксины, кроме того, термическое сжигание требует большого расхода топлива, оно вызывает потерю углеводородного сырья, выделение в окружающую среду диоксида углерода и быстрый износ оборудования.

2. Метод обезвреживания токсичных отходов в разбавленных газах практически малоэффективен и имеет те же самые недостатки, что и метод термического сжигания.

3. Метод каталитического сжигания лишен недостатков метода термического сжигания. Однако основными недостатками данного метода являются необратимая потеря сырья при его реализации, что нельзя рассматривать как малоотходную технологию. Круг объектов, для которых возможно применение этого метода утилизации, остается очень узким, несмотря на прогресс в разработке новых каталитических систем для процессов сжигания.

4. Метод каталитического окисления – один из перспективных методов переработки отходов хлоруглеводородов, но это и один из малоэффективных методов, так как требует дополнительного и дорогостоящего оборудования, сырья и при этом нужно выдерживать строгое соотношение количества водорода и хлора. Метод требует доработки.

5. Метод переработки хлорорганических отходов гидрированием, тоже является перспективным, но он не опробован и предлагается в литературе только как теоретический.

6. Одним из неопробованных на практике методов, но перспективным, является так же метод гидрогенолиза (гидродегалогенирование).

Здесь были рассмотрены и представлены не все методы утилизации, так как этих методов очень много и ведутся дальнейшие исследования в плане разработки новых методов.

Началом реализации приоритетных научных направлений может быть углубленное изучение токсического воздействия полихлорированных углеводородов, на экосистему, реальная опасность которых оценена недостаточно. Эта проблема актуальна для России не только с точки зрения их повсеместной распространенности, но и в связи с отсутствием единства взглядов на степень их опасности и оценки риска.

Требуется разработка и внедрение новых более эффективных подходов к организации охраны природы и к регулированию техногенного воздействия, в том числе к исследованиям по выработке новых технологий переработки углеводородного сырья, снижения степени токсичности и утилизации отходов.

В заключении следует отметить, что предлагаемые задачи не являются единственно возможными и могут быть существенно дополнены в рамках тех задач, которые стоят перед отечественной экологией. [6]

Список использованной литературы:

1. Курляндский Б. А. // Российский химический журнал / Проблемы экотоксикологии, 2004г., №2 Т.XLVIII с.8
2. Материалы семинара « Роль женщин в решении проблем СОЗ» //Стойкие органические загрязнители и здоровье человека. М: Эко-согласие, 2001г.
3. Конорев О. А., Занавескин Л. Н., Сурис Л. А., Ускач Я. Л. //Экология и промышленность России, 2003г.,№1, с. 8
4. Абдулин А. Г., Антипова Н. А. //Экология и промышленность России, 2004г.,№11, с. 37
5. Вредные химические вещества, углеводороды, галогенпроизводные углеводородов/ Справочник/Под редакцией В. А. Филова– Л.: Химия, 1990г.,732с.
6. Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трергер Ю. А. // Успехи химии, 1996 г.,№65 (7), с.667