

Наилучшие доступные технологии

Определение маркерных веществ в различных отраслях промышленности

СБОРНИК СТАТЕЙ 3

УДК 504.064
ББК 30.604+20.18
0-62

0-62 Наилучшие доступные технологии. Подходы к определению маркерных веществ в различных отраслях промышленности.
Сборник статей 3. – М.: Издательство «Перо», 2015. – 172 с.

ISBN 978-5-906847-08-9

Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 года № 7-ФЗ, вступивший в действие в Российской Федерации, впервые ввел понятие «наилучшие доступные технологии» (далее — НДТ) и заложил основы для перехода на государственное регулирование на основе принципов НДТ с установлением технологических нормативов за массу выбросов и сбросов загрязняющих веществ. В нашей стране обсуждение идеи использования маркерных веществ в системе управления качеством окружающей среды началось задолго до её законодательного внедрения. В данном сборнике приведены различные подходы к определению маркерных веществ из множества загрязняющих веществ в различных отраслях промышленности в соответствии с разработкой первоочередных справочников НДТ 2015 года.

УДК 504.064
ББК 30.604+20.18
ISBN 978-5-906847-08-9

© С. В. Емельянова, З. А. Кучкаров, А. В. Никитин, Р. О. Бутовский, М. И. Олейникова, М. А. Гусакова, О. С. Бровко, С. А. Кончантинова, Г. И. Христофорова, А. С. Малявин, О. Р. Кадыров, Е. В. Супрун, С. И. Ломаш, Е. А. Аврамова, П. А. Макеенко, К. И. Машкович, Д. А. Тоцев, Т. В. Гусева, А. И. Захаров, Я. П. Молчанова, М. А. Вартанян, К. А. Щелчков, С. В. Секин, В. И. Литвин, В. Н. Цевелев, С. П. Сивков, Е. Н. Потапова, Е. Ю. Владимирова, Т. Т. Баисова, О. В. Гревцов, Д. А. Данилович, А. К. Буряк, А. А. Зрянин, С. В. Осташ, И. И. Ребрик, А. Г. Берняцкий, В. С. Буркат, Р. В. Мхчан, С. Ю. Васин, 2015 г.

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
Сборник статей 3



9 785906 847089

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. Подходы к определению маркерных веществ в различных отраслях промышленности.

Предисловие	4
Понятие «маркерное вещество» и подходы к его определению	6
Сравнительная эффективность НДТ на основании универсальных критериев на примере целлюлозно-бумажной промышленности	11
Оптимизация системы контроля и мониторинга загрязняющих веществ в стоках целлюлозно-бумажной промышленности	35
Выбор маркерных веществ для технологических процессов производства аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот, используемых в производстве минеральных удобрений, относящихся к области НДТ	67
Определение маркерных веществ при разработке информационно-технического справочника по НДТ для производства меди	79
К вопросу о выборе маркерных показателей для производства керамических изделий	98
Выбор маркерных показателей в ходе подготовки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям «Производство стекла»	111
Критерии выбора маркеров в справочном документе по НДТ при производстве цемента	116
Определение маркерных веществ в известковой промышленности	126
Показатели воздействия сооружений очистки сточных вод поселений на окружающую среду, их инженерный и экологический статус и сфера применения	132
Маркерная оценка эффективности термического обезвреживания отходов	145
Обоснование перечня маркерных веществ для производства алюминия	156

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ,



ПЕРЕХОД НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ ЗАТРАГИВАЕТ ОСНОВЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СФЕРАХ — В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ПРИРОДЫ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ПОЛИТИКИ, СТРОИТЕЛЬСТВА И ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ.

МЫ ЕЩЕ НЕ В ПОЛНОЙ МЕРЕ ОСОЗНАЛИ МАСШТАБ ЗАДАЧИ, ЗА КОТОРУЮ ВЗЯЛИСЬ.

ПРАКТИКА РЕГУЛЯТОРОВ УСТАНАВЛИВАТЬ ТРУДНОВЫПОЛНИМЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ЗАВЕЛА СИТУАЦИЮ В ТУПИК — ПРЕДПРИЯТИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ВЫНУЖДЕНЫ ДЕЛАТЬ ВИД, ЧТО ВЫПОЛНЯЮТ, А КОНТРОЛЬНО-НАДЗОРНЫЕ ОРГАНЫ ВЫНУЖДЕНЫ ДЕЛАТЬ ВИД, ЧТО ВСЕ СООТВЕТСТВУЕТ. И ПОРОЙ НЕ БЕСКОРЫСТНО. В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОИГРЫВАЕМ ВСЕ — ПРЕДПРИЯТИЯ НАХОДЯТСЯ В СИТУАЦИИ «ВСЕ РАВНО НЕ ПРАВ» И НЕ ИМЕЮТ СТИМУЛА К РАЗВИТИЮ, В ОБЩЕСТВЕ СУЩЕСТВУЮТ ОБЪЕКТИВНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ РАЗВИТИЯ КОРРУПЦИИ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РЕШАЮТСЯ НЕДОСТАТОЧНО ЭФФЕКТИВНО. СРЕДИ РЕГУЛЯТОРОВ, КОНТРОЛЬНО-НАДЗОРНЫХ ОРГАНОВ И БИЗНЕСА НЕТ ЕДИНОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ НЕ ТОЛЬКО НА ТО, «КАК» НАДО ДЕЙСТВОВАТЬ В СЛОЖИВШИХСЯ УСЛОВИЯХ, НО И ДАЖЕ НА ТО, «ЧТО» НАДО ДЕЛАТЬ. БЕЗУСЛОВНО, ПОНЯТНО ОДНО — ПОЛОЖЕНИЕ ДЕЛ НАДО МЕНЯТЬ.

ПРИНЯТИЕ ФЗ-219 МОЖЕТ СТАТЬ ОСНОВОЙ ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ТАКОЙ КОНСЕНСУСНОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ. ПЕРЕХОД НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НДТ — ЭТО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ В СТОРОНУ ВНЕДРЕНИЯ ПРАКТИКИ ОБОСНОВАННОГО УСТАНОВЛЕНИЯ РЕГУЛЯТОРОМ ВЫПОЛНИМЫХ НОРМ.

ДЛЯ ТОГО, ЧТОБЫ ОБЕСПЕЧИТЬ РЕГУЛЯТОРА ИНФОРМАЦИЕЙ О ВОЗМОЖНОСТЯХ РЕГУЛИРУЕМОЙ ИМ ОТРАСЛИ, РАЗРАБАТЫВАЮТСЯ ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СПРАВОЧНИКИ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ (ИТС НДТ). ЭТИ СПРАВОЧНИКИ РАЗРАБАТЫВАЮТСЯ В ТЕХНИЧЕСКИХ РАБОЧИХ ГРУППАХ (ТРГ) В ФОРМЕ ДОКУМЕНТОВ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ. ТО ЕСТЬ, ЭТО КОНСЕНСУСНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ДОБРОВОЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ, НА КОТОРЫЕ ЮРИДИЧЕСКИ ДОПУСТИМЫ ССЫЛКИ ИЗ ФЕДЕРАЛЬНЫХ ЗАКОНОВ И ДРУГИХ НОРМАТИВНЫХ ПРАВОВЫХ АКТОВ. ИТС НДТ СОДЕРЖАТ ОПИСАНИЕ ТЕКУЩЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОТРАСЛИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПОЗВОЛЯЮТ СДЕЛАТЬ ВЫВОД О СТЕПЕНИ ГОТОВНОСТИ ОТРАСЛИ К МОДЕРНИЗАЦИИ. ИТС НДТ НЕ ЯВЛЯЮТСЯ ДОКУМЕНТАМИ ПРЯМОГО ПРИМЕНЕНИЯ, А СЛУЖАТ ИСХОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ ДЛЯ ПРИНЯТИЯ РЕГУЛЯТОРОМ ЭФФЕКТИВНО РАБОТАЮЩЕГО РЕШЕНИЯ.

ТЕХНИЧЕСКИЕ РАБОЧИЕ ГРУППЫ СОСТОЯТ ИЗ ЭКСПЕРТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУКИ, ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РЕГУЛЯТОРНЫХ И КОНТРОЛЬНО-НАДЗОРНЫХ ОРГАНОВ. ТРГ ЯВЛЯЮТСЯ ЦЕНТРАМИ КОМПЕТЕНТНОСТИ ПО ВОПРОСУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОСНАЩЕННОСТИ ОТРАСЛИ, ИХ ОС-

НОВНОЙ ЗАДАЧЕЙ ЯВЛЯЕТСЯ НАХОЖДЕНИЕ ВЗАИМОПРИЕМЛЕМЫХ РЕШЕНИЙ, СОГЛАСОВАННЫХ С ЗАДАЧАМИ РЕГУЛЯТОРОВ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

ВВЕДЕННОЕ ФЗ-219 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ ОСНОВАНО НА ПОНЯТИИ НДТ. ЧТОБЫ ОТНЕСТИ РАССМАТРИВАЕМУЮ ТЕХНОЛОГИЮ К КАТЕГОРИИ НДТ, НАДО ОПРЕДЕЛИТЬ МЕХАНИЗМ СРАВНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ДРУГ С ДРУГОМ. ИНЫМИ СЛОВАМИ, НЕОБХОДИМА СИСТЕМА КООРДИНАТ, В КОТОРОЙ МОЖНО БЫЛО ОПИСЫВАТЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СРАВНЕНИЯ МЕЖДУ СОБОЙ.

МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЯВЛЯЮТСЯ ВАЖНЕЙШЕЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МОГУТ БЫТЬ ИСПОЛЬЗОВАНЫ В МЕХАНИЗМЕ СРАВНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ. НО ЗАДАЧА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕЧНЯ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ ВЕСЬМА НЕПРОСТАЯ.

БОЛЕЕ ТОГО, СЕГОДНЯ ПРИХОДИТСЯ РАЗРАБАТЫВАТЬ ИТС НДТ В УСЛОВИЯХ, КОГДА ЕЩЕ НЕ ОПРЕДЕЛЕНО ИХ ДАЛЬНЕЙШЕЕ ПРАВОПРИМЕНЕНИЕ, И ТЕМ САМЫМ, В ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ УСЛОЖНЯЮТСЯ ЗАДАЧИ ТРГ. ПОЭТОМУ ОБМЕН ОПЫТОМ МЕЖДУ ТРГ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМЕЕТ ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ.

НАСТОЯЩИЙ СБОРНИК ПОСВЯЩЕН ВОПРОСУ ФОРМИРОВАНИЮ ПЕРЕЧНЯ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ. В НЕМ ПРИВЕДЕНЫ ПОДХОДЫ ТРГ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, КОТОРЫМ ПРИШЛОСЬ В ТЕКУЩЕМ ГОДУ РЕШАТЬ ЭТУ ЗАДАЧУ. НАДЕЕМСЯ, ЧТО ТАКОЙ ОБМЕН ОПЫТОМ ПОМОЖЕТ ТЕМ, КОМУ ПРЕДСТОИТ РАБОТАТЬ В СОСТАВАХ НОВЫХ ТРГ НАД СОЗДАНИЕМ ПОСЛЕДУЮЩИХ ИТС НДТ.

С УВАЖЕНИЕМ,

Д.О. СКОБЕЛЕВ
Руководитель Бюро НДТ

ПОНЯТИЕ «МАРКЕРНОЕ ВЕЩЕСТВО» И ПОДХОДЫ К ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЮ

С. В. Емельянова

консультант НП ЦИВТ КОНЦЕПТ

З. А. Кучкаров

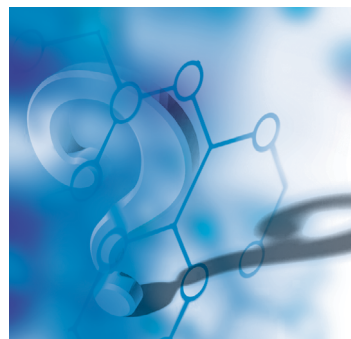
к.т.н., д.э.н., профессор, член РАЕН, директор НП ЦИВТ КОНЦЕПТ,
заведующий кафедрой КАиП МФТИ (ГУ)

А. В. Никитин

к.т.н., ведущий консультант НП ЦИВТ КОНЦЕПТ,
преподаватель кафедры КАиП МФТИ (ГУ)

Федеральным законом № 219-ФЗ вводится новый инструмент осуществления производственного экологического контроля — маркерные вещества:

«При осуществлении производственного экологического контроля измерения выбросов, сбросов загрязняющих веществ в обязательном порядке производятся в отношении загрязняющих веществ, характеризующих применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду (маркерные вещества)».



Данное определение абстрактно, поэтому его необходимо конкретизировать в подзаконных актах для того, чтобы установить способ формирования перечня маркерных веществ для конкретных предприятий. При этом в Законе 219-ФЗ не оговаривается, каким способом должна осуществляться конкретизация, т.е. этот вопрос является предметом обсуждения и принятия решения. Принимаемое решение во многом определит порядок работы органов власти и предприятий в части нормирования, разрешительных процедур и утверждения документов, производственного экологического контроля, эффективность этой деятельности и временные и финансовые затраты на нее.

ПЕРЕЧЕНЬ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ИНСТРУМЕНТ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ УПРАВЛЕНИЯ

В существующем законодательстве имеются следующие перечни загрязняющих веществ:

— «Примерный перечень загрязняющих веществ, способных накапливаться

в донных отложениях водных объектов» (утв. приказом Министерства природных ресурсов и экологии от 24 февраля 2014 г. № 112);

— «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды» (утв. распоряжением Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р);

— «Перечень вредных веществ, подлежащих контролю в воздухе производственных помещений» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 30 мая 2003 г. № 107);

— «Перечень загрязняющих веществ и их ПДК на рабочих местах в дорожном хозяйстве» (утв. распоряжением Минтранса РФ от 14 апреля 2003 г. № ОС-339-р);

— «Перечень вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу на разных этапах строительства скважин» (утв. Минтопэнерго РФ и Минприроды РФ 25 января, 10 августа 1996 г.);

— «Перечень основных загрязняющих веществ, выделяемых предприятиями ТДК, их ПДК в атмосферном воздухе населенных пунктов» (утв. Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации 18 ноября 1992 года);

— «Перечень веществ, вредных для здоровья людей или для живых ресурсов моря, сброс которых запрещается, и нормы предельно допустимой концентрации этих веществ в сбрасываемых смесях в открытом море при наличии разрешения» (утв. Министерством природных ресурсов РФ 12 июля 1999 г.).

Приведенные перечни используются в системе государственного управления для решения той или иной управленческой задачи (осуществления контроля концентрации загрязняющих веществ на рабочих местах в дорожном хозяйстве, в воздухе производственных помещений и т.д.). Отметим высокий уровень конкретизации некоторых задач, инструментом решения которых являются указанные выше перечни веществ — например, задача контроля концентрации вредных веществ, выбрасываемых на разных этапах строительства скважин.

В случае разработки перечней маркерных веществ также необходимо установить решаемую с помощью данного инструмента задачу управления.

Опыт выделения некоторого подмножества загрязняющих веществ, аналогичного множеству веществ, определяемому как «маркерные», можно усмотреть в системе экологического регулирования США. Законом о чистом воздухе от 1970 года установлен перечень индикаторных загрязняющих веществ (criteria pollutants) для атмосферного воздуха: свинец, двуокись азота, окись углерода, озон, диоксид серы и твердые частицы. Индикаторные вещества вы-

деляются среди загрязняющих веществ большей распространенностью и большими объемами выбросов.

В нашей стране обсуждение идеи использования маркерных веществ в системе управления качеством окружающей среды началось задолго до ее законодательного внедрения. Одной из первых попыток такого внедрения является включение концепции выделения маркерных веществ в Экологическую промышленную политику (далее — ЭПП), разработанную и утвержденную Российским союзом промышленников и предпринимателей (РСПП). Данный документ фиксирует позицию российского бизнес-сообщества в решении проблем экологического регулирования.

В основе определения понятия «маркерные вещества», содержащегося в ЭПП, лежит утверждение о том, что каждая технология обладает определенным спектром воздействия — набором загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду в результате применения данной технологии. Спектр воздействия характеризуется наличием зависимости между концентрациями содержащихся в нем веществ. То есть, зная концентрации части веществ спектра воздействия, можно с высокой точностью контролировать концентрацию остальных веществ спектра. Выбор веществ, концентрация которых позволяет судить о концентрации остальных веществ спектра, есть выбор маркерных веществ для данной технологии.

Таким образом, для определения подмножества маркерных веществ из множества загрязняющих веществ можно использовать различные подходы, некоторые из которых проиллюстрированы выше. Маркерные вещества при этом выступают в качестве инструмента решения некоторых задач управления качеством окружающей среды. Для осуществления выбора подхода к определению понятия «маркерные вещества» необходимо определить задачу управления, которая должна решаться с помощью данного инструмента.

Рассмотренные выше подходы к определению маркерных веществ отвечают следующим задачам управления качеством окружающей среды:

1. Задача уменьшения нагрузки на предприятия по контролю выбросов\сбросов загрязняющих веществ (уменьшение затрат на датчики онлайн-контроля). Решается при определении маркерных веществ как веществ, концентрация которых позволяет оценивать концентрацию группы веществ для данной технологии. Данный подход предлагается ЭПП.

Применение данного подхода приводит к сокращению группы веществ, необходимых для мониторинга на данном предприятии.

Отметим, что подход не подразумевает обязательной установки датчиков онлайн-контроля «на конце трубы» — возможен контроль параметров осуществления производственного процесса на промежуточных этапах.

Данная задача показывает наличие такого атрибута понятия «маркерные вещества», как «технология».

При применении такого подхода легко проиллюстрировать разницу между маркерными и опасными загрязняющими веществами. Для смеси веществ, являющейся спектром воздействия данной технологии, маркерным веществом может быть выбрано не самое опасное в смеси, а, например, затраты на измерение концентрации которого наименьшие, или надежность/простота измерения концентрации которого выше.

Очевидно, что при применении данного подхода составление общего перечня маркерных веществ для всех предприятий противоречит решаемой задаче управления — снижению количества веществ, концентрацию которых необходимо контролировать на данном предприятии.

2. Задача уменьшения нагрузки на службы мониторинга воздействия на окружающую среду.

Решается при определении маркерных веществ как веществ, вносящих наибольший вклад в загрязнение окружающей среды. Так же, как и в случае определения маркерных веществ на основе спектра воздействия технологии (подход № 1), определяемые на основе данного подхода маркерные вещества не обязательно входят в категорию опасных.

Данная задача показывает наличие такого атрибута понятия «маркерные вещества», как «локализация» (конкретная среда).

Отметим, что составление общего перечня маркерных веществ, определенных для каждой конкретной территории приведет к необоснованному увеличению количества загрязняющих веществ, концентрацию которых необходимо измерять для каждой территории.

3. Задача администрирования экологической платы

Решается при определении маркерных веществ как веществ, плата за которые составляет основную часть всей экологической платы предприятия. При таком подходе выделяется часть загрязняющих веществ предприятия, суммарные экологические платежи за выбросы\сбросы которых составляют незначительную часть от общей суммы экологических платежей. Отмена необходимости осуществления выплат за сбросы\выбросы данных веществ позволяет также избежать расходов по их администрированию.

Данная задача показывает наличие такого атрибута понятия «маркерные вещества», как «структура экологических платежей».

Определение перечня маркерных веществ на основе определения задачи, решаемой с помощью данного инструмента в рамках экологического законодатель-

ства, не осуществлялось. Перечни, соответствующие той или иной задаче управления, необходимо разработать. Существующие перечни определены эмпирически, что привело к неконтролируемости их содержания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА» НА ЗАКОНОДАТЕЛЬНОМ УРОВНЕ

Необходимо конкретизировать абстрактное определение понятия «маркерные вещества», заданное в 219-ФЗ до атрибутивного определения, которое задаст порядок производственного экологического контроля.

Задачи управления, приведенные выше, позволяют выделить три атрибута понятия «маркерные вещества»:

- технология;
- состояние окружающей среды;
- структура экологических платежей.

Структура конкретизированного определения понятия «маркерные вещества» определяется выбором решаемой задачи управления.

Для конкретизации понятия «маркерные вещества» на нормативном уровне¹ необходимо разработать комплекс подзаконных актов, определяющих:

- понятие «маркерных веществ», не поддающееся двойному толкованию;
- порядок взаимодействия представителей бизнеса и органов власти по установлению перечня маркерных веществ для каждого предприятия;
- полномочия органов власти, необходимые для установления перечня маркерных веществ и их мониторинга.

¹ В случае, если к определению перечня маркерных веществ будет выбран подход, отвечающий задаче уменьшения нагрузки на предприятия по контролю выбросов\сбросов загрязняющих веществ (подход № 1, см. выше), необходимо утверждение перечня маркерных веществ для каждой технологии отдельно. Законодательно данное нововведение возможно осуществить на основе утвержденного перечня технологий. Такой перечень может быть представлен только в рамках разрабатываемых справочников НДТ. Так как справочники НДТ должны носить рекомендательный характер, необходимо утверждение отдельного нормативного документа на федеральном уровне, устанавливающего определение понятия «маркерные вещества» со ссылкой на соответствующие справочники НДТ.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НДТ НА ОСНОВАНИИ УНИВЕРСАЛЬНЫХ КРИ- ТЕРИЕВ НА ПРИМЕРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р.О. Бутовский

заведующий НМЦ Технологии ФГБУ «ВНИИ Экология»

М.И. Олейникова

старший научный сотрудник НМЦ Технологии ФГБУ «ВНИИ Экология»

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время целлюлозно-бумажная отрасль в России требует существенной модернизации. По данным РАО «Бумпром» большая часть (более 60%) бумаго- и картоноделательного оборудования продолжает функционировать без существенной модернизации с 20-30-х гг. XX века, что приводит к низкой производительности и высокому потреблению различных видов ресурсов. Также очевидна неоднородность по производственной мощности: из 212 предприятий только 17 выпускают 79,9 % общего объема всей целлюлозно-бумажной продукции страны [1].



Во исполнение Федерального закона [6] предприятия большинства отраслей промышленности должны поэтапно внедрять наиболее эффективные с точки зрения ресурсосбережения и воздействия на окружающую среду технологии. В сентябре 2015 года опубликован первый информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям в области производства целлюлозы, древесной массы, бумаги и картона [2].

Таким образом, очевидным становится вопрос выбора наилучшей доступной технологии (НДТ) для каждого конкретного предприятия отрасли с точки зрения оказываемого воздействия на окружающую среду. Предложенные критерии основываются на определении уровней воздействия на все компоненты окружающей среды: сбросах сточных вод в водные объекты, выбросах в атмосферный воздух и образовании отходов, а также уровнях физических воздействий. Данные кри-

терии учитывают возможность переработки или обезвреживания образующихся в результате технологических процессов отходов.

В утвержденных Минпромторгом России методических рекомендациях [10] предложена следующая совокупность критериев по отнесению технологических процессов к НДТ: наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду, экономическая эффективность внедрения и эксплуатации, применение ресурсо- и энергосберегающих методов, период внедрения, промышленное внедрение на двух и более объектах. В предложенной методике мы объединили критерий применения ресурсо- и энергосберегающих методов и наименьший уровень негативного воздействия, расширили количество оцениваемых показателей, а также ввели их количественную оценку с целью более подробного анализа и сравнения нескольких технологий. На основании предложенных нами критериев: репрезентативность, безопасность для окружающей среды, ресурсо- и энергопотребление, маркерные вещества и физические факторы воздействия разработана методика количественной оценки влияния технологии на окружающую среду, приведенная в таблицах с подробной расшифровкой всех показателей. На наш взгляд, предложенная методика дополняет и количественно обосновывает существующие методические рекомендации.

Предлагается рассмотреть возможность использования критериев отнесения технологии к наилучшей доступной на примере оценки наиболее распространенных процессов сульфатной и сульфитной варки целлюлозы.

В общем виде производство целлюлозно-бумажной продукции представлено на рисунке 1.

В настоящее время применяются следующие химические, полухимические и химико-механические методы приготовления целлюлозы [1]:

- 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 для обработки не содержащих древесины волокон;
- холодная сода, для которой применяется предварительная обработка гидроокисью натрия при комнатной температуре, при этом сода используется

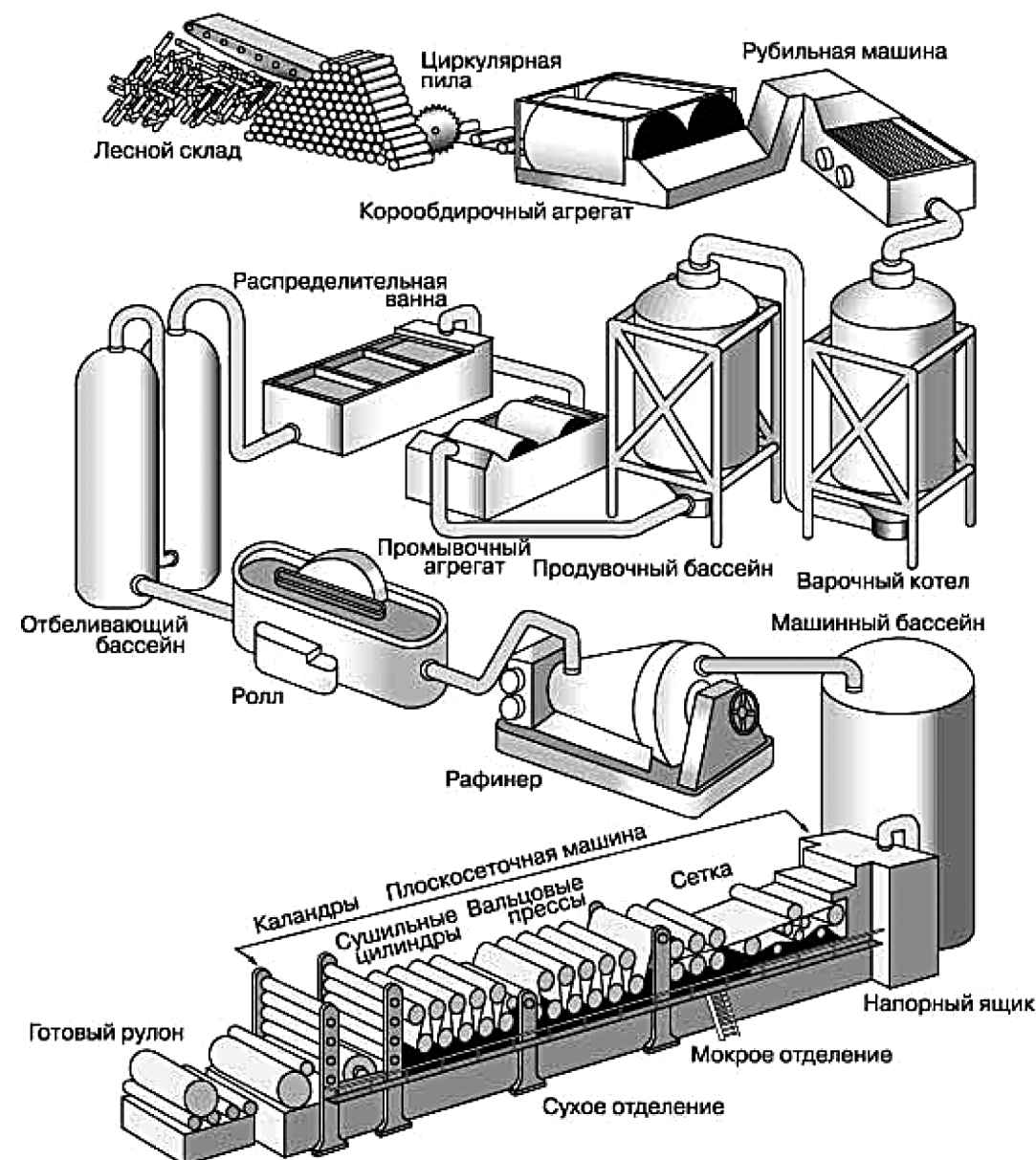


Рисунок 1 – этапы производства целлюлозно-бумажной продукции [3]

в отдельности либо вместе с карбонатом натрия, в частности используется для обработки волокон лиственных пород и недревесных материалов (полухимические методы);

- 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 недревесных сырьевых материалов; некоторые процессы используются в заводских масштабах, но только один процесс освоен в промышленных масштабах.

Наиболее распространенным является 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 [1].

Для сравнительной оценки двух процессов варки целлюлозы (сульфатного и сульфитного) мы применили критерии отнесения технологии к наилучшей доступной.

Величины выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух получены с помощью моделирования [4]. Объемы образования отходов и технологические показатели приведены в проекте отечественного справочника по НДТ [2] и аналогичного европейского справочника [5].

2. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ

2.1 Сульфатная варка целлюлозы (крафт-процесс)

Сульфатная варка целлюлозы является наиболее используемым методом в целлюлозно-бумажной промышленности. Сульфатная варка целлюлозы включает в себя вываривание древесины (или других материалов, содержащих древесину) в водном растворе сульфита натрия и гидроксида натрия, промывку целлюлозы, отбеливание, химическую регенерацию и восстановление побочных продуктов [4].

2.1.1. Выбросы загрязняющих веществ в процессе сульфатной варки целлюлозы

ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО	ЗНАЧЕНИЕ	Единицы	95% ДОВЕРИТ. ИНТЕРВАЛ		Ссылки
Верхний			Нижний		
NO _x (оксиды азота)	1	кг/т воздушно-сухой целлюлозы*	0,85	2,6	Европейская комиссия (2001)
CO (угарный газ)	5,5	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,55	55	US EPA (1985)
НМЛОС (неметановые летучие органические соединения)	2	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	1	4	Европейская комиссия (2001)
SO _x (окиси серы)	2	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,04	4	Европейская комиссия (2001)
TSP (общее содержание взвешенных веществ)	1	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,25	3	Европейская комиссия (2001)
PM10 (мелкодисперсные частицы аэродинамическим диаметром менее 10 мкм)	0,8	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,2	2,4	US EPA (1985) примененный Европейской комиссией (2001)
PM2.5 (мелкодисперсные частицы аэродинамическим диаметром менее 2,5 мкм)	0,6	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,15	1,8	US EPA (1985) примененный Европейской комиссией (2001)

*Воздушно сухая — целлюлоза с содержанием влаги не более 10%.

2.1.2. Технические показатели

Исходные данные приведены в проекте российского справочника [2] и справочниках Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry December 2001 EUROPEAN COMMISSION [5]:

- использование сырья: для производства 1 т целлюлозы используется 4-6,6 м³ древесины (среднее значение принимаем 5,3);
- водопотребление (зависит от более 10 факторов) 15-100 м³/т (среднее значение принимаем 57,5);
- энергопотребление 760 кВт/т;
- образование отходов:

Наименование отхода	Код по Федеральному классификационному каталогу отходов [8]	Класс опасности [8]	Количество, кг/т
Шлам при обработке разнородной древесины (например, содержащий шлам древесно-стружечных и/или древесно-волоконистых плит)	30531362394	4	10
Древесные отходы из натуральной чистой древесины несортированные	30529000000	4	9
Зола от сжигания древесного топлива практически неопасная	61190002405	5	5
Отходы производства целлюлозного волокна	31921000000	4	6
Опасные отходы		3	0,5
Зола от сжигания древесного топлива практически неопасная	61190002405	5	14

2.1.3. Расчет суммы баллов согласно критериям по отнесению технологии к наилучшей доступной (по представленным данным)

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
1.	Репрезентативность	Полнота и достаточность перечня предприятий и технологических операций, на примере которых проведены исследования, обосновывающие выбор НДТ	Сумма баллов пп. 1.1.-1.3. Нет данных по этому разделу						
1.1.	Репрезентативность по количеству предприятий Нет данных	Оценка полноты и достаточности перечня предприятий (объектов), на примере которых проведены исследования, обосновывающие выбор НДТ	шт.	1	2	4	6	8	более 10
1.2.	Репрезентативность по охвату технологий Нет данных	Оценка полноты и достаточности охвата представленных технологических операций	шт.	1	2	4	6	8	более 10
1.3.	Репрезентативность по возможности внедрения Нет данных	Возможность распространения на всю отрасль	% предприятий отрасли	5-10 %	менее 10% предприятий отрасли	10-30%	30-50%	50-70%	более 70%

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	
2.	Безопасность для окружающей среды	Оценка степени воздействия на окружающую среду и степень опасности для человека		Сумма баллов пп. 2.1.-2.3.=5+5+4+3+1+4+3+3+5+5+2+1+2=43					
2.1.	Воздействие на атмосферный воздух (выбросы загрязняющих веществ)	Выбросы веществ 1 класса опасности (чрезвычайно опасные вещества, ПДК < 0,1мг/м³)	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Выбросы веществ 2 класса опасности (высокоопасные вещества, ПДК = 0,1...1,0 мг/м³)	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Выбросы веществ 3 класса опасности (умеренно опасные, ПДК = 1,0...10 мг/м³) по NO _x , SO _x	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	более 10	8-10	6-8	4-6	2-4 (3,0)	менее 2
		Выбросы веществ 4 класса опасности (малоопасные, ПДК > 10 мг/м³) по CO	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	более 10	8-10	6-8	4-6 (5,5)	2-4	менее 2
		Неметановые летучие органические соединения (НМЛОС)	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	более 2	1,0-2,0 (2,0)	0,5-1,0	0,2-0,5	0,1-0,2	менее 0,1

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕ- НИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.1.	Воздействие на ат- мосферный воздух (выбросы загрязня- ющих веществ)	TSP (общее содер- жание взвешенных веществ)	кг/т воз- душно- сухой целлюло- зы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2 (1,0)	менее 1
		PM10 (мелкодисперс- ные частицы аэроди- намическим диаме- тром менее 10 мкм)	кг/т воз- душно- сухой целлюло- зы	более 2	1,0-2,0	0,5-1,0 (0,8)	0,2-0,5	0,1-0,2	менее 0,1
		PM2.5 (мелкодисперс- ные частицы аэроди- намическим диаме- тром менее 2,5 мкм)	кг/т воз- душно- сухой целлюло- зы	более 2	1,0-2,0	0,5-1,0 (0,6)	0,2-0,5	0,1-0,2	менее 0,1
2.2.	Воздействие на во- дные объекты (сбро- сы загрязняющих веществ) Нет данных	Сбросы загрязняю- щих веществ 1 класса (чрезвычайно опасные)	г/т про- дукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 2 класса (высокоопасные)	г/т про- дукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 3 класса (опасные)	г/т про- дукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 4 класса (умеренно опасные)	г/т про- дукции	более 25	20-25	15-20	10-15	5-10	менне 5

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.3.	Воздействие на почвы (образование отходов)	Удельное образование отходов I класса опасности (чрезвычайно опасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Передача отходов I класса опасности на размещение	% образования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов II класса опасности (высокоопасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Передача отходов II класса опасности на размещение	% образования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов III класса опасности (умеренно опасные)	г/т продукции	более 1000	500-1000	300-500 (500)	200-300	100-200	менее 100
		Передача отходов III класса опасности на размещение	% образования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.3.	Воздействие на почвы (образование отходов)	Удельное образование отходов IV класса опасности (малоопасные)	кг/т продукции	более 25	20-25 (25)	15-20	10-15	5-10	менее 5
		Передача отходов IV класса опасности на размещение	% образования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов V класса опасности (практически неопасные)	кг/т продукции	более 25	20-25	15-20 (19)	10-15	5-10	менее 5
		Передача отходов V класса опасности на размещение	% образования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
3.	Ресурсо- и энергопотребление	Оценка ресурсо- и энерго- эффективности предприятий и технологических операций, на примере которых проведены исследования, обосновывающие выбор НДТ	Сумма баллов пп. 3.1.-3.3.=2+4+3=9						
3.1.	Водопотребление	Удельные расход воды на производство единицы продукции	м³/т товарной продукции	более 100	75-100	50-75 (57,5)	35-50	20-35	менее 20

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				О баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
3.2.	Энергопотребление	Удельный расход электроэнергии на производство единицы продукции	кВтч/т товарной продукции	более 3000	2000-3000	1500-2000	1000-1500	500-1000 (760)	менее 500
3.3.	Потребление сырья и материалов	Удельный расход древесины	т/м³ товарной продукции	более 10	8-10	6-8	4-6 (5,3)	2-4	менее 2
4.	Маркерные вещества	Оценка влияния предприятия на окружающую среду по специфическим для каждой отрасли маркерным веществам	Сумма баллов пп. 4.1.-4.3.=4+2+5+5+1=17						
4.1.	Маркерные вещества в сбросах сточных вод	ХПК (химическое потребление кислорода)	мгО ₂ /дм³			128,7			
		БПКп (полное биологическое потребление кислорода)	мг/л	более 6	5-6	5-4	4-3	3-2	менее 2
		АОХ (адсорбируемые органические галогенпроизводные соединения) - для предприятий, производящих отбелку целлюлозы	мг/дм³						
		АОХ (адсорбируемые органические галогенпроизводные соединения) удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т						

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия						
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов	
4.1.	Маркерные вещества в сбросах сточных вод	азот общий (сумма азота аммонийного, нитратного и нитритного)	мг/дм³							
		азот общий - удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т							
		фосфор общий	мг/дм³							
		фосфор общий удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т							
		взвешенные вещества	мг/дм³							
		взвешенные вещества удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т							
4.2.	Маркерные вещества выбросов в атмосферный воздух	Серосодержащие вещества (сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид)	г/т продукции	более 10	8-10	6-8	4-6	2-4 (3,0)	менее 2	
4.3.	Маркерные виды отходов	Отходы цикла регенерации химикатов	кг/тонну продукции	более 10	8-10	6-8 (6,5)	4-6	2-4	менее 2	
		Древесные отходы сортирования (костра, непровар, сучки)	кг/т продукции	более 100	75-100	50-75	35-50	20-35	менее 20 (6,5)	
		Коро-древесные отходы	кг/т продукции	более 100	75-100	50-75	35-50	20-35	менее 20	
		Осадки очистных сооружений	кг/т продукции	более 10	8-10 (10)	6-8	4-6	2-4	менее 2	

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
5.	Физические факторы воздействия на окружающую среду Нет данных	Ионизирующее излучение							
		Шумовое загрязнение	дБ						
		Тепловое загрязнение							
		Электромагнитное излучение							
Диапазон значений, известных по литературным источникам, отмечен в таблице цветом. Показатели в таблице распределены по интервалам, каждому из которых присвоено значение в баллах (по шкале от 0 до 5). Таким образом, распределив значения известных показателей по интервалам и суммируя баллы, относящиеся к данному диапазону, получаем значение, характеризующее воздействие исследуемого процесса (сульфатная варка целлюлозы) на окружающую среду. Общая сумма баллов для крафт процесса =43+9+17=69 (баллов)									

Сульфитная варка целлюлозы
2.2.1. Выбросы загрязняющих веществ в процессе сульфатной варки целлюлозы

ЗАГРЯЗНИТЕЛЬ	ЗНАЧЕНИЕ	Единицы	95% ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ		Ссылки
Верхний			Нижний		
NOx (оксиды азота)	2	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	1	4	Европейская комиссия (2001)
CO (угарный газ)	0,2	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,1	0,4	Европейская комиссия (2001)
НМЛОС (неметановые летучие органические соединения)	4	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	2	8	Европейская комиссия (2001)
SOx (окиси серы)	1	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,5	2	Европейская комиссия (2001)
TSP (общее содержание взвешенных веществ)	0,75	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,4	1,5	US EPA (1985) примененный Европейской комиссией (2001)
PM10 (Мелкодисперсные частицы аэродинамическим диаметром менее 10 мкм)	0,67	кг/т воздушно-сухой целлюлозы	0,3	1,3	US EPA (1985) примененный Европейской комиссией (2001)

2.2.2. Технические показатели

Исходные данные приведены в проекте российского справочника [2] и справочниках Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry December 2001 EUROPEAN COMMISSION [5]:

- использование сырья: для производства 1 т целлюлозы используется 4,2-5,2 м³ древесины (среднее значение принимаем 4,7);
- водопотребление (зависит от более 10 факторов) 15-25 м³/т (среднее значение принимаем 20);
- энергопотребление 1852 кВт/т;
- образование отходов:

Наименование отхода	Код по Федеральному классификационному каталогу отходов [8]	Класс опасности [8]	Количество кг/тонну
Лом и отходы, содержащие незагрязненные черные металлы в виде изделий, кусков, несортированные	46101001205	5	2,8
Кора с примесью земли	30510002294	4	90
Опилки натуральной чистой древесины	30523001435	5	40
Стружка натуральной чистой древесины	30523002225	5	23
Пыль древесная от шлифовки натуральной чистой древесины	30531101424	4	8
Шлам при обработке разнородной древесины (например, содержащий шлам древесно-стружечных и/или древесно-волоконистых плит)	30531362394	4	80
Мусор от офисных и бытовых помещений организаций несортированный (исключая крупногабаритный)	73310001724	4	0,4
Отходы минеральных масел промышленных	40613001313	3	0,03

Критерии отнесения технологий к НДТ

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
1.	Репрезентативность	Полнота и достаточность перечня предприятий и технологических операций, на примере которых проведены исследования, обобщенные в выводе НДТ	Сумма баллов пп. 1.1.-1.3. Нет данных по этому разделу						
1.1.	Репрезентативность по количеству предприятий Нет данных	Оценка полноты и достаточности перечня предприятий (объектов), на примере которых проведены исследования, обобщенные в выводе НДТ	шт.	1	2	4	6	8	более 10
1.2.	Репрезентативность по охвату технологий Нет данных	Оценка полноты и достаточности охвата представленных технологических операций	шт.	1	2	4	6	8	более 10
1.3.	Репрезентативность по возможности внедрения Нет данных	Возможность распространения на всю отрасль	% предприятий отрасли	5-10 %	менее 10% предприятий отрасли	10-30%	30-50%	50-70%	более 70%
2.	Безопасность для окружающей среды	Оценка степени воздействия на окружающую среду и степень опасности для человека	Сумма баллов пп. 2.1.-2.3.=5+5+2+5+4+4+2+2+5+5+5+0+0=44						

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.1.	Воздействие на атмосферный воздух (выбросы загрязняющих веществ)	Выбросы веществ 1 класса опасности (чрезвычайно опасные вещества, ПДК < 0,1мг/м³)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Выбросы веществ 2 класса опасности (высокоопасные вещества, ПДК = 0,1...1,0 мг/м³)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Выбросы веществ 3 класса опасности (умеренно опасные, ПДК = 1,0...10 мг/м³) по NO _x , SO _x	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 10	8-10	6-8 (6,0)	4-6	2-4	менее 2
		Выбросы веществ 4 класса опасности (малоопасные, ПДК > 10 мг/м³) по СО	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 10	8-10	6-8	4-6	2-4	менее 2
2.2.	Воздействие на водные объекты (сбросы загрязняющих веществ) Нет данных	Неметановые летучие органические соединения (НМЛОС)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 2	1,0-2,0	0,5-1,0	0,2-0,5	0,1-0,2 (0,2)	менее 0,1
		TSP (общее содержание взвешенных веществ)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2 (1,0)	менее 1
		PM10 (мелкодисперсные частицы аэродинами- ческим диаметром менее 10 мкм)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 2	1,0-2,0	0,5-1,0 (0,75)	0,2-0,5	0,1-0,2	менее 0,1

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	О БАЛЛОВ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ				
					1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.2	Воздействие на водные объекты (сбросы загрязняющих веществ) Нет данных	PM2.5 (мелкодисперсные частицы аэродинами- ческим диаметром менее 2,5 мкм)	кг/т воздушно- сухой целлюлозы	более 2	1,0-2,0	0,5-1,0 (0,67)	0,2-0,5	0,1-0,2	менее 0,1
		Сбросы загрязняющих веществ 1 класса (чрезвычайно опасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 2 класса (высокоопасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 3 класса (опасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
		Сбросы загрязняющих веществ 4 класса - (умеренно опасные)	г/т продукции	более 25	20-25	15-20	10-15	5-10	менее 5
		Удельное образование отходов I класса опасности (чрезвычайно опасные)	г/т продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1
2.3.	Воздействие на почвы (образование отходов)	Передача отходов I класса опасности на размещение	% обра- зования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов II класса опасности (высокоопасные)	г/тону продукции	более 5	4-5	3-4	2-3	1-2	менее 1

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
2.3	Воздействие на почвы (образование отходов)	Передача отходов II класса опасности на размещение	% обра- зования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов III класса опасности (умеренно опасные)	г/тонну продукции	более 1000	500- 1000	300-500	200-300	100- 200	менее 100 (30)
		Передача отходов III класса опасности на размещение	% обра- зования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов IV класса опасности (малоопасные)	кг/т продукции	более 25 (178,4)	20-25	15-20	10-15	5-10	менее 5
		Передача отходов IV класса опасности на размещение	% обра- зования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%
		Удельное образование отходов V класса опасности (практически неопасные)	кг/т продукции	более 25 (68,5)	20-25	15-20	10-15	5-10	менее 5
		Передача отходов V класса опасности на размещение	% обра- зования отходов данного класса	более 90%	70-90%	50-70%	30-50%	10-30%	менее 10%

№ пп.	КРИТЕРИЙ	РАСШИФРОВКА	ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ					
				О БАЛЛОВ	1 БАЛЛ	2 БАЛЛА	3 БАЛЛА	4 БАЛЛА	5 БАЛЛОВ
3.	Ресурсо- и энерго- потребление	Оценка ресурсо- и энергоэффективности предприятий и техноло- гических операций, на примере которых проведены исследо- вания, обосновываю- щие выбор НДТ	Сумма баллов пп. 3.1.-3.3.=4+2+3=9						
3.1.	Водопотребление	Удельный расход воды на производство единицы продукции	м³/т товарной продукции	более 100	75-100	50-75	35-50	20-35 (20)	менее 20
3.2.	Энергопотребление	Удельный расход электроэнергии на производство единицы продукции	кВтч/т товарной продукции	более 3000	2000- 3000	1500- 2000 (1852)	1000- 1500	500- 1000	менее 500
3.3.	Потребление сырья и материалов	Удельный расход древесины	т/м³ товарной продукции	более 10	8-10	6-8	4-6 (4,7)	2-4	менее 2
4.	Маркерные вещества	Оценка влияния предприятия на окру- жающую среду по спе- цифическим для каждой отрасли маркер- ным веществам	Сумма баллов пп. 4.1.-4.3.=2+2+1+0=5						
4.1.	Маркерные вещества в сбросах сточных вод Нет данных	ХПК (химическое потребление кислорода)	мгО ₂ /дм³			128,7			

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
4.1	Маркерные вещества в сбросах сточных вод Нет данных	БПКп (полное биологическое потребление кислорода)	мг/л	более 6	5-6	5-4	4-3	3-2	менее 2
		АОХ (адсорбируемые органические галоген- производные соеди- нения) — для предпри- ятий, производящих отбелку целлюлозы	мг/дм³						
		АОХ (адсорбируемые органические галоген- производные соеди- нения) удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т						
		азот общий (сумма азота аммонийного, нитратного и нитритного)	мг/дм³						
		азот общий — удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т						
		фосфор общий	мг/дм³						
		фосфор общий удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т						
		взвешенные вещества	мг/дм³						
		взвешенные вещества удельный сброс на 1 т целлюлозы	кг/т						

№ пп.	Критерий	Расшифровка	Единица измерения	Значение критерия					
				0 баллов	1 балл	2 балла	3 балла	4 балла	5 баллов
4.2.	Маркерные вещества выбросов в атмосферный воздух	Серосодержащие вещества (сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид)	г/т продукции	более 10	8-10	6-8 (6,0)	4-6	2-4	менее 2
4.3.	Маркерные виды отходов	Отходы цикла регенерации химикатов	кг/т продукции	более 10	8-10	6-8	4-6	2-4	менее 2
		Древесные отходы сортирования (костра, непровар, сучки)	кг/т продукции	более 100	75-100	50-75 (71)	35-50	20-35	менее 20
		Коро-древесные отходы	кг/т продукции	более 100	75-100 (90)	50-75	35-50	20-35	менее 20
5.	Физические факторы воздействия на окружающую среду Нет данных	Осадки очистных сооружений	кг/т продукции	более 10 (80)	8-10	6-8	4-6	2-4	менее 2
		Ионизирующее излучение							
		Шумовое загрязнение	дБ						
		Тепловое загрязнение							
		Электромагнитное излучение							
Аналогично проводим подсчеты баллов для сульфитного процесса Общая сумма баллов для сульфитного процесса =4+9+5=58 (баллов)									

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные критерии отнесения технологии к наилучшей доступной позволяют наглядно показать и количественно оценить технологию с точки зрения степени воздействия на окружающую природную среду. Чем большее сумма баллов для оцениваемой технологии или технологического процесса, тем слабее оказываемое воздействие на окружающую среду. С помощью данной методики можно производить оценку технологических процессов как по полному перечню показателей, так и по одному или нескольким их видам, например по уровню воздействия на одну из сред (воду, воздух, почвы). Также методика позволяет производить оценку как отдельно взятой технологии, так и всего цикла производства, при этом, чем больше критериев используется для оценки, тем достовернее получаемый результат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководящие принципы по НИМ и указания по НВПД. Категория источников: Производство целлюлозы с использованием элементарного хлора или образующих элементарный хлор химических веществ – 2006
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги и картона. (ПРОЕКТ) – М: 2015 ([HTTP: WWW.VNIISMAT.RU](http://www.vniismat.ru))
3. Энциклопедии Кольера (COLLIER'S ENCYCLOPEDIA), США – 1998
4. Руководство по инвентаризации выбросов Джероуэн Кузнен ЕМЕП/ЕАОС – 2009
5. INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL (IPPC) REFERENCE DOCUMENT ON BEST AVAILABLE TECHNIQUES IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY DECEMBER 2001 EUROPEAN COMMISSION)
6. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 21.07.2014 ГОДА N 219-ФЗ «О ВНЕСЕНИИ ИЗМЕНЕНИЙ В ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН «ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ» И ОТДЕЛЬНЫЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬНЫЕ АКТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ»
7. РАСПОРЯЖЕНИЕ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ОТ 31 ОКТЯБРЯ 2014 Г. «О ПОЭТАПНОМ ГРАФИКЕ СОЗДАНИЯ В 2015 - 2017 Г. Г. ОТРАСЛЕВЫХ СПРАВОЧНИКОВ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ» № 2178-Р
8. ПРИКАЗ РОСПРИРОДНАДЗОРА ОТ 18.07.2014 N 445 (В РЕД. ПРИКАЗОВ РОСПРИРОДНАДЗОРА ОТ 28.04.2015 N 360, ОТ 20.07.2015 N 585) «ОБ УТВЕРЖДЕНИИ ФЕДЕРАЛЬНОГО КЛАССИФИКАЦИОННОГО КАТАЛОГА ОТХОДОВ»
9. ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ В КАЧЕСТВЕ НАИЛУЧШЕЙ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ, А ТАКЖЕ РАЗРАБОТКИ, АКТУАЛИЗАЦИИ И ОПУБЛИКОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИХ СПРАВОЧНИКОВ ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ, УТВЕРЖДЕННЫЕ ПОСТАНОВЛЕНИЕМ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ОТ 23 ДЕКАБРЯ 2014 Г. №1458
10. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕХНОЛОГИИ В КАЧЕСТВЕ НАИЛУЧШЕЙ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ, УТВЕРЖДЕННЫЕ ПРИКАЗОМ МИНПРОМТОРГА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ОТ 31 МАРТА 2015 Г. № 665
11. ПНСТ 22-2014 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения.

ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ И МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В СТОКАХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М.А. Гусакова

к. т. н., зав. лабораторией химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН

О.С. Бровка

к. х. н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров ИЭПС УрО РАН

С.А. Константинова

к. б. н., главный специалист отдела природопользования и устойчивого развития ФГУП «ВНИИ СМТ»

Г.И. Христофорова

главный эколог ОАО «Группа «Илим»

С момента вступления в силу в Российской Федерации Федерального закона от 21.07.2014г. N219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» началась разработка отраслевых информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям. Координатором данной деятельности является созданное приказом Росстандарта от 03.12.2014г. №1920 на базе ВНИИ СМТ Бюро НДТ (<http://burondt.ru/>).

В число первоочередных справочников включен отраслевой справочник по ЦБП «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона». Одним из ключевых вопросов при разработке справочника является согласованная позиция отрасли по установлению маркерных веществ (приоритетных интегральных показателей) в эмиссиях.

Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 г. № 1316-р «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры го-



сударственного регулирования в области охраны окружающей среды» предусматривает возможность контроля и, соответственно, взимания платы за 254 вещества в газовых выбросах, за 249 вещества в сточных водах и 63 в почве.

Актуальность работы определяется принципом необходимой достаточности, направленной на оперативную и упрощенную систему контроля и мониторинга загрязняющих веществ, входящих в состав сточных вод и газовых выбросов предприятий ЦБП.

Несмотря на то, что Россия является мировым лидером по объему запасов древесины (83 млрд. м³), исторически так сложилось, что в нашей стране целлюлозно-бумажная промышленность никогда не входила в число приоритетных отраслей. На сегодняшний день доля целлюлозно-бумажной промышленности в ВВП России по данным Росстата составляет менее 1 %. Если говорить о мировом производстве, то на фоне других стран-производителей целлюлозно-бумажной продукции, мы выглядим более чем скромно: по производству целлюлозы Россия находится на 10-ом месте в мире, а по производству бумаги — на 14-ом.

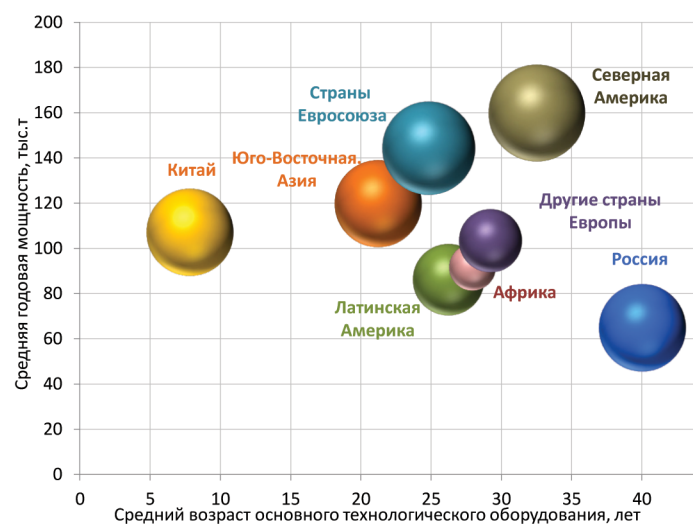


Рисунок 1 – Средний возраст и производственные мощности БДМ и КДМ по странам и регионам, 2014г.

Источник: данные РАО «Бумпром»

Структура производства ЦБП представляет в основном производство целлюлозы и бумаги — 68%, 20% — производство химико-термомеханической массы, 12% — производство массы из макулатуры [1].

Для российской целлюлозно-бумажной промышленности характерна значительная неоднородность. Всего 17 предприятий высокой единичной мощности выпускают более 78% товарной продукции.

Целлюлозно-бумажная промышленность (далее — ЦБП) относится к числу производств, «экологическую репутацию» которых с общественной точки зрения никак нельзя назвать положительной. Это связано с тем, что процесс варки целлюлозы сопровождается образованием серосодержащих веществ, основными из которых являются сероводород и метилмеркаптан. Указанные вещества обладают характерным неприятным запахом, вследствие чего их называют дурнопахнущими. Причиной образования дурнопахнущих соединений является присутствие в варочном щелоке сульфида натрия и в древесине — метоксильных групп. Так же ЦБП является одним из крупнейших потребителей воды и, как следствие, одним из наиболее значительных источников загрязнения воды промышленными стоками.

По данным Росстата общий уровень воздействия ЦБП на окружающую среду в России составляет: выбросы — 1%, отходы 0,1 %, сбросы — 6%.

К сожалению в настоящее время не существует экономически обоснованной технологии, позволяющей на 100 % исключить выбросы и сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду, а установленные нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ (ЗВ) являются трудно достижимыми. Это приводит к тому, что зачастую даже относительно благополучные предприятия ЦБП вместо того, чтобы тратить средства на модернизацию производств в целях сокращения негативного воздействия на окружающую среду, вынуждены расходовать их на большие штрафы.

Российское законодательство предъявляет предприятиям гораздо более жесткие требования. Предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{рх}) для большинства металлов существенно жестче американских требований, а для акрилонитрила ПДК_{рх} вообще отсутствует, что предполагает запрет на его сброс.

Основное различие между европейским и американским подходами к выдаче разрешений природопользователям на сброс в водоем состоит в том, что если стандарт качества вод водоема-приемника позволяет, то допустимые сбросы природопользователей ЕС, основанные на технологических нормативах, могут быть увеличены. В США требование «наилучшей очистки» применяется безотносительно к ассимиляционной емкости водоема-приемника и предельно допустимые сбросы, основанные на технологических нормативах, не могут быть снижены даже в том случае, если стандарт качества поверхностных вод это позволяет.

Решить проблему снижения негативного воздействия целлюлозно-бумажных предприятий на окружающую среду можно путем внедрения современных прин-

ципов технологического нормирования на основе наилучших доступных технологий (далее — НДТ) с учетом отраслевого принципа.

Предлагаемая система показателей в полной мере согласуется с системой показателей, принятой в европейских странах, где процедура выдачи разрешений на право хозяйственной деятельности законодательно закреплена Директивой Совета ЕС 2010/75/ ЕС от 24.11.2010 г. о комплексном предотвращении и контроле загрязнений IPPC (Integrated Pollution and Control) [2]. Директива охватывает отрасли промышленности, оказывающие наибольшее воздействие на окружающую среду, и основана на комплексном подходе выдачи разрешений на выбросы и сбросы загрязняющих веществ на основе наилучших доступных технологий (НДТ). Директива предписывает использовать наилучшие доступные технологии, которые определены для каждой отрасли. Согласно Приложения 1 Директивы IPPC в перечень отраслей промышленности, оказывающих значительное воздействие на окружающую среду, отнесена целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП).

Критериями, позволяющими оценить уровень воздействия на окружающую среду, являются маркерные вещества, характеризующие экологичность применяемых технологий и особенность производственного процесса на объекте.

До введения в силу Федерального закона от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 24.11.2014, с изм. от 29.12.2014) «Об охране окружающей среды» в России понятие «маркерных веществ» отсутствовало, нормирование осуществлялось на основании санитарно-гигиенического нормирования сбросов и выбросов, основанное на предельно-допустимых концентрациях (ПДК) и индивидуальных химических соединений в воде, атмосфере и почве.

Для воды существует две системы ПДК — гигиенические и «рыбохозяйственные». В настоящее время разработано: для воздуха 611 ПДК, большая часть из которых не обеспечена аналитическими методиками; для воды 1324 рыбохозяйственных ПДК, из них 717 для смеси веществ, которые принципиально неподконтрольны, 1356 гигиенических ПДК, из которых минимум 400 принципиально неподконтрольны. Аттестованными методиками, применяемыми на практике, обеспечено не более 200 веществ [3].

В действующих на текущий момент методических указаниях нормативы допустимого воздействия на водные объекты рассчитываются на основе ПДК, при этом не учитывается региональная специфика формирования качества поверхностных вод.

Очевидна необходимость более конструктивного подхода к контролю, широкого использования маркерных веществ (интегральных показателей), формирования приоритетных списков загрязняющих веществ для отраслей хозяйства и других мер по решению проблем экологической безопасности, связанных с химическим загрязнением.

«Маркерное вещество» — наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная взаимосвязь, выбираемый по определенным критериям. Особенностью маркерного вещества является то, что по его значению можно оценить значения всех веществ, входящих в группу (ПНСТ 22-2014).

Одной из предпосылок выявления маркерных веществ является то, что определенные технологические процессы являются источниками эмиссий конкретного перечня загрязняющих веществ, причем массы составляющих компонентов находятся в определенной пропорциональной зависимости.

Целью выделения маркерных веществ является оптимизация процессов производственного контроля и мониторинга качества компонентов окружающей среды, позволяющая существенно снизить затраты, улучшить надежность получаемых результатов.

Выбор маркерных веществ состоит в том, чтобы все выбрасываемые промышленным предприятием загрязняющие вещества разделить на группы, внутри которых существует взаимосвязь, а затем по установленным критериям из каждой группы выбрать вещество-маркер, характеризующее состояние всей группы.

Для водных объектов удобно устанавливать интегральные показатели — показатели, характеризующие группы индивидуальных веществ со сходными свойствами, характеристиками или признаками, характеризующие экологическую эффективность технологических процессов и эффективность работы очистных сооружений, позволяющие оценить общий уровень загрязнений, не осуществляя полной программы индивидуальных измерений.

С учетом специфики технологических процессов на целлюлозно-бумажных комбинатах и наличие на них различного рода инфраструктурных производств, можно требовать определения содержания в сточных ЦБК водах нескольких десятков и даже сотен органических соединений и металлов. Следует также отметить, что на многих водных объектах слабо исследованы естественные процессы, формирующие повышенное содержание веществ, которые используются при контроле влияния стоков предприятий ЦБП на поверхностные воды. Здесь часто отмечаются ситуации, когда высокие значения подобных веществ природного происхождения интерпретируется как негативное влияние промышленных стоков ЦБП. При этом в списке контролируемых показателей есть показатели, для которых методы химического анализа для вод различного происхождения не отработаны на надлежащем уровне. Они имеют плохую воспроизводимость, низкий порог чувствительности и большую зависимость от мешающих примесей. Это касается в первую очередь определения специфических для ЦБП загрязняющих веществ в поверхностных водах таежной зоны (лигнинные вещества, скипидар, фурфурол, талловое масло) [4].

Широкий список контролируемых показателей может негативно сказаться и на результативности мониторинга состава сточных и поверхностных вод. При большом объеме получаемой мониторинговой информации, в том числе частично недостоверной и противоречивой, возможность ее анализа для оперативного принятия необходимых управленческих решений часто в значительной мере снижается. Особенно это относится к водным объектам многоцелевого использования, когда присутствие в воде какого-либо компонента может рассматриваться для одних видов водопользования как позитивный, а для других — как негативный факт. Так, наличие биогенных компонентов будет скорее полезным при использовании вод для биологической очистки и орошения, и нежелательным при промышленном или питьевом водоснабжении.

Стремление к увеличению количества наблюдаемых показателей при проведении экологического контроля влечет за собой целый ряд негативных моментов. Столь широкий список показателей при ужесточении нормируемых концентраций загрязняющих веществ влечет за собой необходимость очистки сточных вод почти до уровня дистиллированной воды.

Среди факторов, которые препятствуют эффективному нормированию сброса загрязняющих веществ со сточными водами в водные объекты по индивидуальным химическим веществам, необходимо выделить следующие:

- неопределенность с выбором количества нормируемых показателей;
- несовершенство нормативной базы по ПДК загрязняющих веществ поверхностных вод;
- несовершенство некоторых методик по определению содержания загрязняющих веществ в поверхностных водах.

Из-за особенностей, реализуемых на предприятиях ЦБП технологий, сточные воды представляют собой многокомпонентную водную систему, содержащую основные группы веществ: взвешенные вещества; растворенные неорганические компоненты; растворенные органические компоненты. Вследствие чего правомерно требовать определение содержания достаточно большого количества соединений различной химической природы и токсичности. В настоящее время в России количество и перечень нормируемых компонентов законодательно не лимитируется и может увеличиваться без ограничений, что создает возможность загнать проблему такого выбора в тупик. В перечень показателей для оценки качества сточных вод предприятий ЦБП включено от 13 до 26 химических показателей, помимо физических характеристик сточных вод, таких как температура, pH, цветность, запах, растворенный кислород, и микробиологических показателей. Эти недостатки исключаются при разработке системы оценки качества природных и сточных вод на основе перечня маркерных веществ (интегральных показателей) [3].

В мировой практике применяется иной принцип нормирования и контроля сбросов и выбросов загрязняющих веществ. Перечень контролируемых показателей определяется для конкретных отраслей промышленности с учетом специфики сточных вод и газовых выбросов, т.е. имеет место отраслевой принцип нормирования. Нормативы сбросов и выбросов загрязняющих веществ для предприятий устанавливаются в кг/т продукции, что эквивалентно понятию «технологический норматив» в Федеральном законе РФ «Об охране окружающей среды». Данный принцип основан на применении наилучших доступных технологий (НДТ) и предусматривает предотвращение или минимизацию образования загрязняющих веществ в производственном процессе. Например, для контроля качества сточных вод при производстве бленной целлюлозы применяют следующие показатели (таблица 1).

Таблица 1 – Перечень основных показателей качества сточных вод ЦБП, контролируемых в мировой практике [5]

НАИМЕНОВАНИЕ НОРМАТИВНОГО ДОКУМЕНТА	ХПК	БПК	ВВ (ВЗВЕ- ШЕННЫЕ ВЕЩЕ- СТВА)	АОХ	Нобщ	Робщ
IPPC (Справочник Европейского со- юза по НСТ в ЦБП)						
Рекомендации Комиссии ХЕЛКОМ		-	-			
Кластерные нормы США						
RAPP (Индонезия)					-	-

Все приведенные в таблице показатели, выраженные в кг/т бленной целлюлозы, характеризуют не индивидуальные химические соединения, а группы веществ, объединенных каким-либо общим признаком (свойством), т.е. являются интегральными показателями.

Обобщенный показатель качества воды — это определяемая непосредственным измерением количественная характеристика ее свойства, важного для оценки

качества воды и обусловленного совместным влиянием содержащихся в воде компонентов. Такой обобщенный показатель может учитывать массу органических веществ, массу неорганических веществ, окисляемость, скорость потребления кислорода, токсичность и другие. Подразумевается, что полную характеристику качества воды может дать система на основе нескольких различных по природе и смыслу обобщенных показателей [3].

В соответствии с п. 5 статьи 67 Федерального закона от 01.01.2015г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» При осуществлении производственного экологического контроля измерения выбросов, сбросов загрязняющих веществ в обязательном порядке производятся в отношении загрязняющих веществ, характеризующих применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду (маркерные вещества).

Институтом экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук (ИЭПС УрО РАН — выполнены работы по обобщению теоретических и практических знаний в сфере более экологических и ресурсосберегающих технологий комплексной переработки возобновляемого растительного сырья, очистки сточных вод, рассмотрены гидрологические и гидрохимические показатели для характеристики и классификации качества вод и использования их для разработки критериев оценки экологического состояния водных экосистем. Исследованы основные закономерности формирования компонентного состава сточных вод в процессах производства целлюлозно-бумажной продукции с использованием современных физико-химических методов анализа. В соответствии с международными стандартами научно обоснован и экспериментально подтвержден перечень маркерных показателей эколого-аналитического контроля качества сточных вод ЦБП (взвешенные вещества, ХПК, БПК, АОХ, азот общий и общий фосфор) и методики их определения. Установлен вклад в значение ХПК индивидуальных компонентов и отдельных фракций веществ различной химической природы, показан приоритетный характер применения данного параметра для целей экологического контроля.

Предложена методика экологической оценки технологии производства предприятий комплексной химической переработки древесины для обеспечения эффективности решений в области управления природными процессами с учетом хозяйственной деятельности с использованием ограниченного перечня показателей уровня сброса/выброса. Базовым принципом сбалансированности экономических, экологических и социальных требований предложен принцип внедрения НДТ.

В перечне контролируемых показателей качества сточных вод предприятий ЦБП можно выделить две группы. К первой группе относятся маркерные (интегральные) параметры, которые в соответствии с методикой аналитического определения

характеризуют содержание в воде ряда различных соединений. В перечень таких параметров в частности входят химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК₂₀/БПК_{5/7}), взвешенные вещества (ВВ), сухой остаток, цветность, минерализация. Ко второй группе относятся специфические загрязняющие вещества, типичные только для сточных производственных вод целлюлозно-бумажных комбинатов. К ним, например, относятся лигнинные вещества, метанол, талловое масло и другие органические соединения.

Из первой группы необходимо выделить такие показатели, как ХПК, БПК₂₀/БПК_{5/7} и взвешенные вещества, которые, с одной стороны, являются стандартными параметрами экологического контроля, и часто имеют случаи превышения ПДК, с другой стороны, зависят от уровня содержания специфических веществ (рисунок 2).

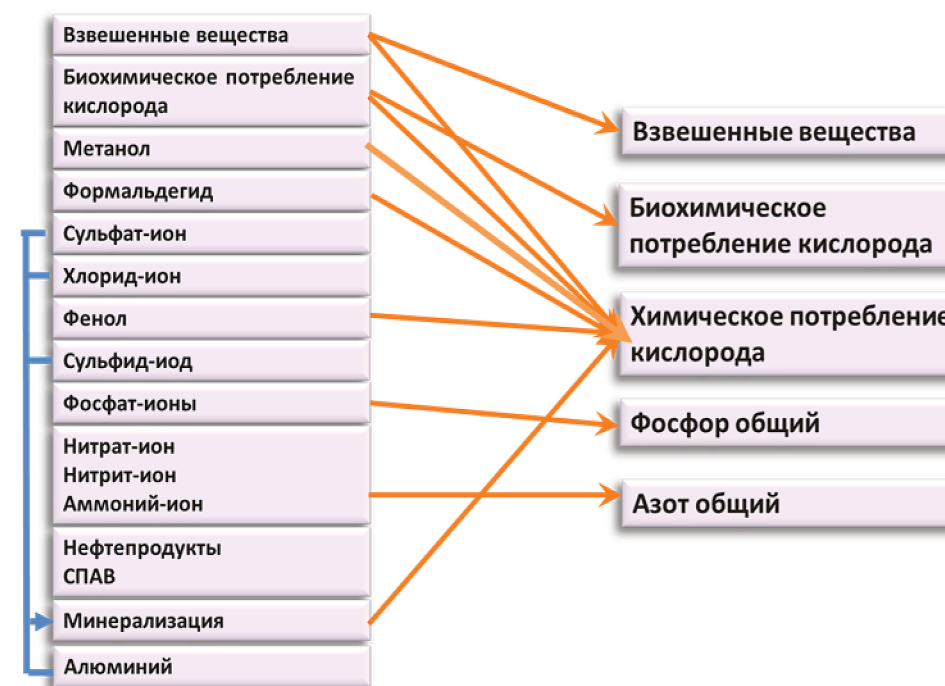


Рисунок 2 – Взаимосвязь между маркерными и специфическими показателями качества сточных вод предприятий ЦБП

Наличие связей между маркерными и специфическими показателями позволяет сделать среди первых выбор репрезентативного параметра.

На основе статистического анализа данных по составу сточных вод предприятий ЦБП Уро РАН было получено, что при наличии довольно разнородного состава сточных вод после биологической очистки для всех производств общим репрезентативным показателем является параметр ХПК.

ХПК — химическое потребление кислорода — мера общей загрязненности воды содержащимися в ней органическими и неорганическими восстановителями, реагирующими с сильным окислителем. Его обычно выражают в миллиграммах эквивалента кислорода на литр исследуемой воды. Указанный метод рекомендуется использовать при анализе сточных вод, окисляемость которых превышает 100 мгО₂/л, в частности при исследовании сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий.

В международных рекомендациях показателем ХПК представлена норма сброса загрязнений со сточными водами ЦБП в виде потерь щелока и органических веществ с ним. В России параметр ХПК введен в государственную статистическую форму отчетности с 1999 года.

Согласно международному стандарту ISO и методик ПНД Ф при оценке качества сточных вод параметр ХПК соответствует общему количеству кислорода, равному количеству бихромата калия, который восстанавливается за счет окисления компонентов различной химической природы и агрегатного состояния, т.е. не только растворенных, но и взвешенных компонентов [3,6-8].

Для подтверждения интегральной природы параметра химическое потребление кислорода проводился комплексный анализ показателя ХПК применительно к технологическим средам предприятий химико-лесного комплекса и оценки эффективности его использования для эколого-аналитического контроля.

Экспериментальный метод анализа строился на определении вклада индивидуальных веществ и групп органических компонентов в маркерный показатель ХПК путем измерения величины химического потребления кислорода исходной воды, воды после удаления нерастворенных взвешенных веществ, растворенных минеральных веществ, выделения органических фракций и определении показателя ХПК каждой индивидуальной фракции веществ, присутствующих в анализируемой воде.

Вклад взвешенных веществ в показатель ХПК сточных вод с различных точек производственного процесса различен, и может составлять более 2% от общего значения ХПК (таблица 2). Следует отметить что данный факт зависит от целого ряда факторов (технологии процесса, эффективности работы оборудования, концентрации ВВ и др.).

Вклад ион-молекулярного состава неорганических компонентов в величину параметра ХПК сточных вод определялся посредством разделения органической и неорганической составляющей сточных вод методом ионной хроматографии. По-

Таблица 2 – Вклад взвешенных веществ в общее значение показателя ХПК для различного типа сточных вод ЦБП

Производство/тип сточных вод	Вклад взвешенных веществ, % общего значения ХПК
Интегрированное целлюлозно-бумажного предприятие, производящее волокнистый полуфабрикат и готовую продукцию (бумага, картон):	
– камера смешения сооружений биологической очистки (БО);	7-8
– I ступень биологической очистки;	40-43
– после биологической очистки.	3-24
Локальные сточные воды сульфатцеллюлозного производства:	
– производство небеленой целлюлозы;	29-49
– производство беленой целлюлозы;	2-10
– ступень кислородно-щелочной обработки;	7-11
– ступень отбели Д0.	2-4
Предприятия, производящие бумагу из макулатурного сырья:	
– до биологической очистки;	35-40
– после биологической очистки.	0,5-5,0
Локальные сточные воды производства ХТММ	33-34

сле ионного обмена происходит снижение параметра ХПК по сравнению с исходной водой за счет извлечения большей части минеральной составляющей из сточных вод. Остаточное содержание минеральных компонентов можно рассматривать как фоновый уровень, который вносит вклад в величину бихроматной окисляемости, сравнимый с погрешностью определения ХПК стандартным методом (10-15 %). Для сточных вод ЦБП вклад растворенных минеральных веществ может составлять до 80 % общего значения ХПК (таблица 3).

Таблица 3 – Вклад растворенных минеральных веществ в общее значение показателя ХПК для различного типа сточных вод ЦБП

Производство/тип сточных вод	Вклад растворенных минеральных веществ, % общего значения ХПК
Интегрированное целлюлозно-бумажное предприятие, производящее волокнистый полуфабрикат и готовую продукцию (бумага, картон):	
— камера смешения сооружений БО;	49-82
— после биологической очистки.	53-82
Локальные сточные воды сульфатцеллюлозного производства:	
— производство небеленой целлюлозы;	15-60
— производство беленой целлюлозы;	55-84
— ступень кислородно-щелочной обработки;	30
— ступень отбелки $D_{0.}$	39
Предприятия, производящие бумагу из макулатурного сырья;	
— до биологической очистки;	27-50
— после биологической очистки.	65
Локальные сточные воды производства ХТММ	34-38

Разница между общим значением показателя ХПК и вкладом взвешенных веществ и растворенных минеральных веществ составляет вклад в ХПК растворенных органических веществ (таблица 4).

Таблица 4 – Вклад растворенных органических веществ в общее значение показателя ХПК для различного типа сточных вод ЦБП

Производство/тип сточных вод	Вклад растворенных органических веществ, % общего значения ХПК
Интегрированное целлюлозно-бумажное предприятие, производящее волокнистый полуфабрикат и готовую продукцию (бумага, картон):	
— камера смешения сооружений БО;	20,4-44
— после биологической очистки.	20-32
Локальные сточные воды сульфатцеллюлозного производства:	
— производство небеленой целлюлозы;	6,8-11,4
— производство беленой целлюлозы;	9,0-15,1
— ступень кислородно-щелочной обработки;	более 50
— ступень отбелки $D_{0.}$	более 50
Предприятия, производящие бумагу из макулатурного сырья	
— до биологической очистки;	8,3-15,5
— после биологической очистки.	17-24
Локальные сточные воды производства ХТММ	27,6-31,9

Состав органической составляющей сточных вод ЦБП имеет очень важное значение. С использованием разработанной схемы фракционирования были выделены представительные фракции основных групп органических компонентов из локальных и общих стоков предприятий ЦБП и определен их вклад в маркерный показатель ХПК. Для определения ХПК лигнинных веществ, нейтральных веществ, нелетучих фенолов, смоляных и жирных кислот (СЖК) были построены калибровочные зависимости ХПК от концентрации вещества. Коэффициент корреляции R^2 составил от 0,94 до 0,99.

Наибольший вклад в органическую составляющую баланса ХПК вносят фракции лигнинных веществ, летучих органических компонентов — летучие с паром фенолы, метанол, скипидар, формальдегид, нелетучие фенолы, экстрактивные вещества (рисунок 3).

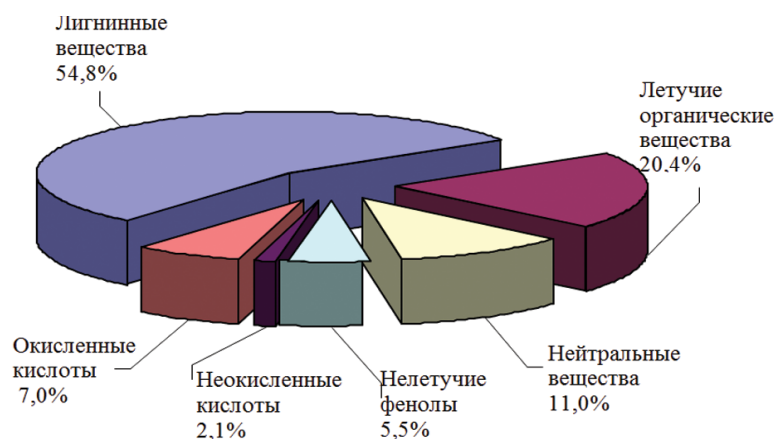


РИСУНОК 3 – БАЛАНС ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВЕЛИЧИНЫ ХПК БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ОДНОГО ИЗ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП

Сводный баланс показателя ХПК представлен на рисунке 3 для общего производственного стока двух интегрированных предприятий, реализующих однотипные технологии и выпускающие схожую номенклатуру продукции.

При реализации однотипных технологических процессов, но варьировании технологических параметров, вида сырья, химикатов, используемого основного оборудования, качество сточной воды характеризуется близкими значениями ХПК. Вместе с тем, анализ состава сточных вод свидетельствует о различии как в количественном содержании индивидуальных компонентов и групп органических соединений, так и в их химической, функциональной природе.

Как видно, для неочищенных производственных стоков наибольший вклад в общий параметр ХПК вносят взвешенные вещества, эффективное удаление которых на стадии механической очистки сточных вод позволит снизить ХПК стоков примерно на 30-40%.

Фракции летучих веществ и лигнинных компонентов оказывают максимальный вклад и в общий баланс ХПК для неочищенных стоков (19-33 отн.% и 12-20 отн.%, соответственно). После прохождения биологической очистки вклад фракции летучих веществ снижается до 5-10 отн.%, лигнинных веществ — примерно в два раза.

Из остальных групп компонентов вклад вносят нелетучие фенольные вещества — 1-3 отн.% и экстрактивные вещества — 0,7-7,7 отн.%.

Суммарный «органический» ХПК при прохождении через биологическую очистку снижается примерно в 5 раз, ХПК летучих компонентов — более чем в 10 раз.

Однако, биоокислению подвергаются не все органические компоненты, содержащиеся в сточных водах. Технология биологической очистки сточных вод позволяет эффективно производить ассимиляцию группы летучих и низкомолекулярных фенольных компонентов, при этом транзитом через систему проходит наиболее

высокомолекулярная составляющая фракция лигнинных компонентов и экстрактивных веществ, представляющих собой «трудноокисляемую» составляющую величины ХПК [3, 6-8].

Особое внимание необходимо уделить растворенной минеральной составляющей производственных сточных вод предприятий ЦБП. Как показано выше в таблице 3 и на рисунке 4 вклад неорганических веществ в показатель ХПК составляет порядка 30 отн.%, при этом, после биологической очистки, при «утилизации» органической составляющей, происходит перераспределение вклада загрязняющих веществ и рост «минеральной составляющей» до 70 отн.%. т.е. минеральные вещества также транзитом проходят в водоем.

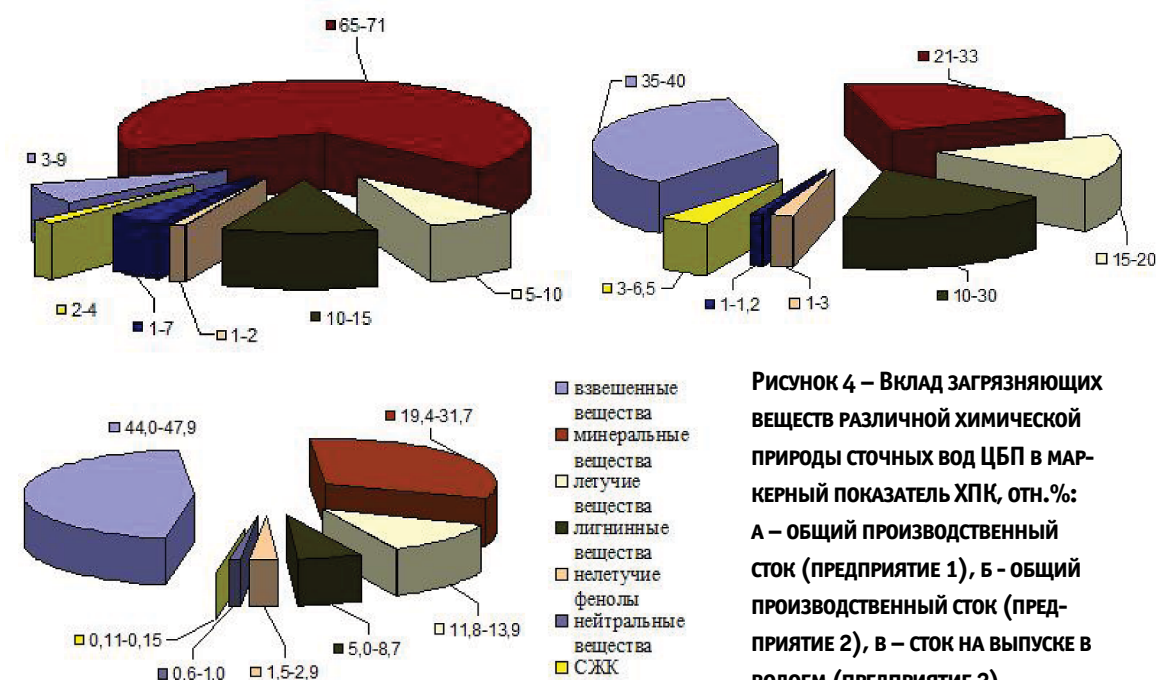


РИСУНОК 4 – ВКЛАД ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ СТОЧНЫХ ВОД ЦБП В МАРКЕРНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ХПК, ОТН. %:
А – ОБЩИЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ СТОК (ПРЕДПРИЯТИЕ 1), Б – ОБЩИЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ СТОК (ПРЕДПРИЯТИЕ 2), В – СТОК НА ВЫПУСКЕ В ВОДОЕМ (ПРЕДПРИЯТИЕ 2)

Таким образом приведенные результаты свидетельствуют о том, что показатель ХПК действительно является маркерной (интегральной) величиной, т.е. функцией концентрации содержащихся в стоке загрязняющих веществ различной химической природы. Однако формальный перенос качественной и количественной оценки приоритетных экотоксикантов и их вклада в показатель ХПК с одного предприятия на другое, даже реализующее однотипные технологии и выпускающее схожую номенклатуру продукции, не является корректным. Внесение изменений в техно-

логический процесс (реконструкция производства, замена используемых химикатов и т.д.) повлечет изменение качества сточных вод.

С целью оценки соответствия методических подходов при организации контроля по приоритетным маркерным показателям выполнен сравнительный анализ методик количественного химического анализа регламентированных отечественными руководящими документами и методик количественного химического анализа регламентированных международными стандартами. Анализ проводился на основе методик ПНД Ф, внесенных в Государственный реестр методик количественного химического анализа и допущенных для целей государственного экологического контроля и методик, включенных в Перечень стандартов Международной организации по стандартизации ISO.

Для определения ХПК применяются отечественные методики ПНД Ф 14.1:2.100-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом» (ПНД Ф 14.1:2.4.190-03 — Определение ХПК фотометрическим методом с применением анализатора жидкости «Флюорат — 02») и международный стандарт ISO 6060 «Качество воды. Определение химического потребления кислорода».

Существуют две отличительные особенности определения ХПК в России и за рубежом. Первым отличием международных методик определения является само понятие ХПК:

Химическое потребление кислорода — общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, *потребляемому растворенным и взвешенным веществом* при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях.

Таким образом международные методики однозначно определяют условия подготовки пробы перед проведением анализа, т.е. перед отбором порции анализируемой воды на анализ склянки со сточной водой следует встряхивать.

Российская методика определения ХПК ПНД Ф 14.1:2.100-97 в зависимости от целей анализа допускает проводить определение ХПК *в нефильтрованной и фильтрованной пробе*.

Второе отличие международных методик состоит в способе определения ХПК проб, содержащих повышенную концентрацию хлорид ионов (более 1 г/л). Российские методики предлагают для этих целей вводить сульфат ртути.

Международные методики более осторожно подходят к этому вопросу. Так международный стандарт ISO 6060 указывает, что «метод не применим к высокоминерализованным водам, содержащим более 1000 мг/л хлорида».

Еще одно отличие заключается в концентрациях добавляемых в анализируемую воду реагентов и в соответствии с этим в диапазоне значений ХПК в аналитической

пробе. В остальном методики определения ХПК бихроматным способом существенно не отличаются.

Недостатком бихроматного метода определения ХПК является следующее: по определению и физическому смыслу показатель ХПК — это количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ до углекислого газа CO_2 и воды H_2O . Большинство органических соединений окисляются по условиям протекающей реакции на 90-100 %. При этом окислитель — бихромат калия в сильноокислой среде — не окисляет многие классы органических соединений, а если окисляет, то не всегда до конца (до углекислого газа и воды). Исключениями являются пиридин и его гомологи, некоторые азотсодержащие гетероциклические соединения, ряд ароматических углеводов и другие органические и неорганические соединения. Это особенно важно для анализа сточных вод, содержащих в качестве основных компонентов вышеперечисленные соединения. Следует также учесть, что лигнинные компоненты и фенолы, вносящие преобладающий вклад в маркерный показатель ХПК, окисляются бихроматом калия не полностью, а лишь до более окисленных и конденсированных структур.

На основе проведенного масштабного статистического анализа было показано, что в широком диапазоне варьирования значений ХПК для сточных вод и поверхностных природных вод в зоне хозяйственной деятельности предприятий ЦБП может использоваться российская методика определения ХПК - ПНД Ф 14.1: 2:4.190-03, значения экспериментальных величин, полученные по которой с допустимой достоверностью совпадают с таковыми, определенными по международной методике ISO 6060 (таблица 5) [3].

Таблица 5 – Сравнительный анализ результатов определения ХПК

Диапазон измерения ХПК	Коэффициент парной корреляции, R^2	Погрешность аппроксимации, %	Коэффициент пересчета
От 0 до 50 мг/дм ³	0,9767	5,04	1,06
От 50 до 200 мг/дм ³	0,9923	3,09	1,04
Св. 200 мг/дм ³	0,9973	2,14	1,02

При разработке проекта информационно-технического справочника «Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона» удельные значения технологических показателей принимали на основе экспертной оценки членов ТРГ1, основанной на сопоставлении полученных отраслевых анкетных данных, данных

РАО «Бумпром» 2004, нормативов сбросов/выбросов загрязняющих веществ и образования отходов, установленных в странах Европейского союза EU BAT.

Анализ эмиссий производства сульфатной целлюлозы (СФА) проводился ОАО «Группа Илим» от всей площадки по валовому сбросу после очистных сооружений для шести ведущих предприятий отрасли: ОАО «Группа ИЛИМ» (Коряжма, Усть-Илимск, Братск), ОАО «Архангельский ЦБК», ОАО «Монди»СЛПК», ЗАО «Интернешнл Пайпер».

На рисунке 5 приведено распределение эмиссий по ХПК для СФА предприятий.

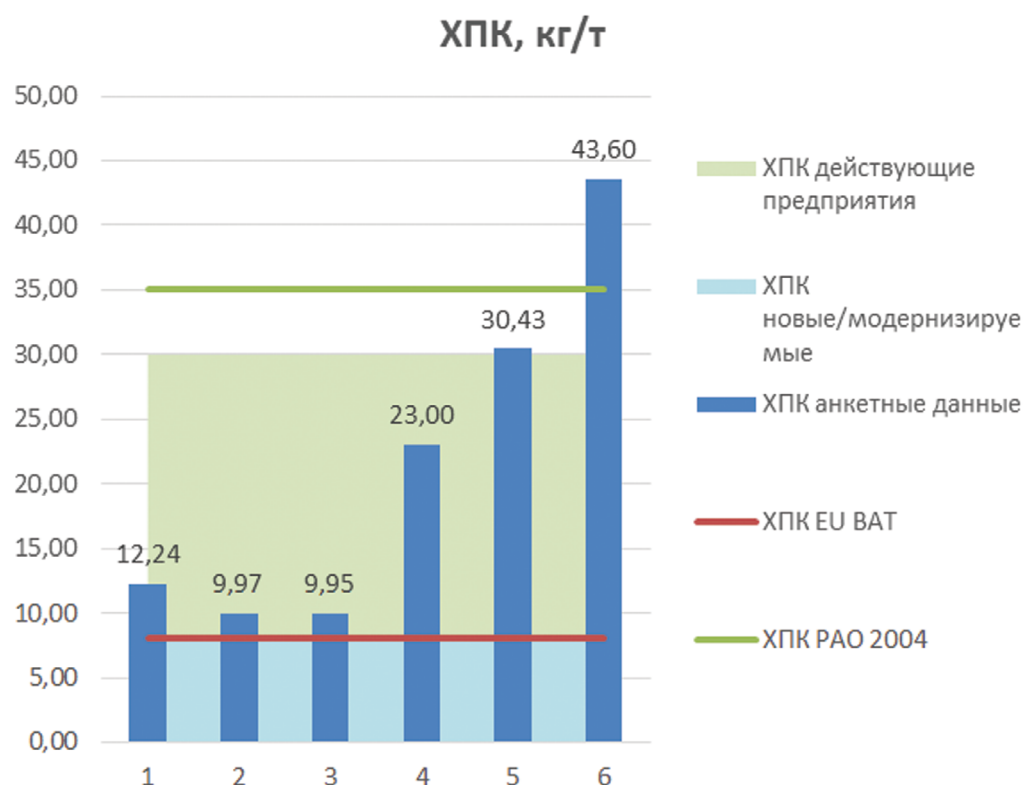


Рисунок 5 – РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭМИССИЙ ПО ХПК ДЛЯ СФА ПРЕДПРИЯТИЙ

Технологический показатель по ХПК рекомендовано принять для интегрированных действующих предприятий вырабатывающих сульфатную целлюлозу — не более 30 кг/т, для новых/модернизируемых предприятий — не более 8 кг/т.

Аналогичный анализ эмиссий для сульфитного производства (СФИ) проводился ОАО «Соликамскбумпром» для: ОАО «Соликамскбумпром», ОАО «Кондопога», ОАО «Волга», ООО «Прикамский картон», ОАО «Сокольский ЦБК».

На рисунке 6 приведено распределение эмиссий по ХПК для СФИ предприятий.

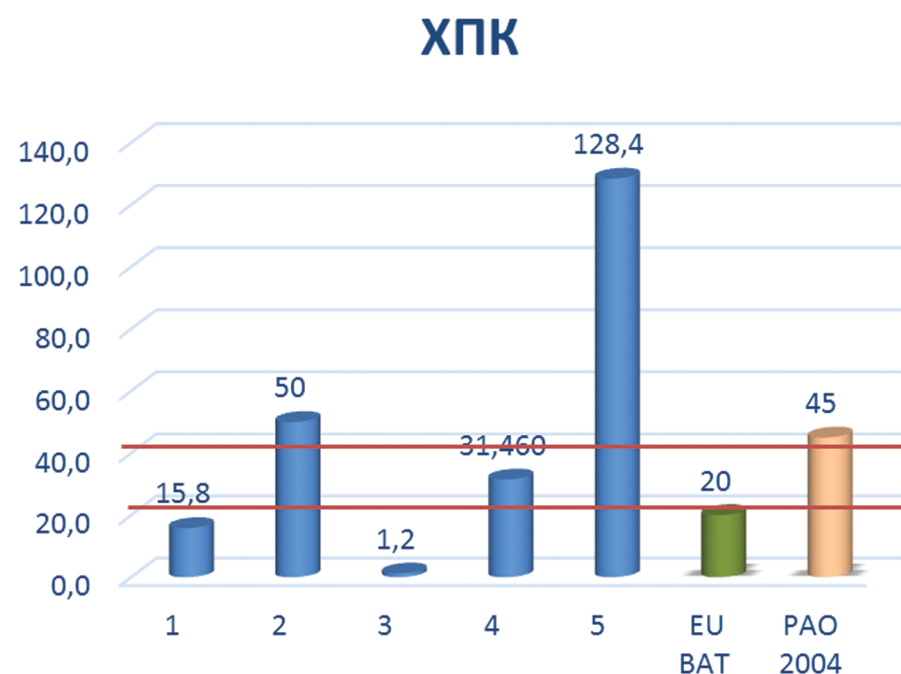


Рисунок 6 – РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭМИССИЙ ПО ХПК ДЛЯ СФИ ПРЕДПРИЯТИЙ

Технологический показатель по ХПК рекомендовано принять для интегрированных действующих предприятий вырабатывающих сульфитную целлюлозу — не более 40 кг/т, для новых предприятий — не более 20 кг/т.

При характеристике сточных вод за *взвешенные вещества* (ВВ) принимают количество загрязняющих веществ, которые задерживаются на фильтре. Результаты определения зависят от типа фильтра, поэтому в методике тип фильтра должен быть определен.

В основе методик ISO 11923:1997 «Качество воды. Определение взвешенных частиц фильтрацией через стекловолокнистый фильтр» и ПНД Ф 14.1:2.110 — 97 «Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом» лежит гравиметрический метод. Различие имеется при определении со-

держания взвешенных веществ в процедуре взвешивания. Согласно ISO 11923:1997 взвешивание производят после высушивания и достижения равновесия во влажностном содержании с воздухом. Согласно ПНД Ф 14.1:2.110 — 97 взвешивание производят после доведения до постоянной массы.

Коэффициент пересчета результатов определения содержания взвешенных веществ по методике ISO 11923:1997 в результаты, полученные по методике ПНД Ф 14.1:2.1 10 — 97 для уровня содержания взвешенных веществ 80–300 мг/дм³ в сточных водах целлюлозно-бумажного производства составляет 1,45 [3].

Биохимическое потребление кислорода в сточных водах — массовая концентрация растворенного в воде кислорода, израсходованного на биологическое окисление содержащихся в воде органических веществ в определенных условиях. БПК — показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде биологически окисляемых органических веществ.

Наиболее употребляемый метод определения БПК — метод разбавления. Исследуемая проба воды разбавляется так, чтобы хватило растворенного кислорода на дыхание и метаболизм бактерий, для чего разбавляющая вода насыщается кислородом. Если исследуемая вода стерильна, ее заражают микроорганизмами и добавляются соли для создания буферной системы на выделяющийся CO₂. Определение БПК основано на измерении концентрации растворенного кислорода в день отбора пробы, а также после инкубации пробы без доступа воздуха в кислородной склянке при постоянной температуре (20 ± 1) °C в течение определенного времени. Обычно определяют БПК за пять суток (БПК₅) или за период полного окисления (БПК_∞). Ориентировочно принимают, что БПК₅ составляет 70 % БПК_∞, но может составлять 10–90%.

В Международных природоохранных соглашениях для оценки биохимического потребления кислорода в сточных водах используют показатель БПК₅.

В России для оценки биохимического потребления кислорода в поверхностных водах водоемов хозяйственно — питьевого, коммунально — бытового, рыбохозяйственного назначения и соответственно в сточных водах используется показатель БПК_∞.

Для оценки биохимического потребления кислорода сточных вод, которые трудно подвергаются биохимическому окислению, наиболее обосновано определение БПК_∞.

Определение БПК_∞ сопряжено с необходимостью подавления сопутствующего биохимическому окислению процесса нитрификации, который происходит при инкубации в кислородных склянках, а также необходимостью контроля за началом процесса нитрификации, так как количество кислорода, пошедшего на нитрифи-

кацию, может значительно превышать количество кислорода на биохимическое окисление. Чаще всего за БПК_∞ принимают 20 суточное БПК, поскольку экспериментально установлено, что к 20 дню все процессы окисления завершаются на 99 %. Этот анализ занимает слишком много времени и для управления процессом биологической очистки сточных вод используется БПК₅.

В перечень внесенных в Госреестр методик количественного анализа включена методика ПНД Ф 14.1:2.3:4.123 — 97 «Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после *n* дней инкубации (БПК_{*n*}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах». В перечень стандартов Международной организации по стандартизации включен стандарт ISO 5815-1:2003 «Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде по истечении *n* суток (БПК_{*n*})». Часть 1. Метод разбавления и засева с добавлением алилтиомочевина» и ISO 5815-2:2003 «Качество воды. Определение биохимической потребности в кислороде по истечении *n* суток (БПК_{*n*})». Часть 2. Метод для неразбавленных проб». Стандарт уточняет общепринятый эмпирический метод определения биохимического потребления кислорода (БПК_{*n*}) для воды.

Принципиальных различий в методах определения БПК по методикам ПНД Ф и ISO нет. Установлена высокая сходимость результатов определения БПК₅.

Некоторое различие наблюдается в трактовании понятия биохимического потребления кислорода. Согласно ISO биохимическое потребление кислорода — массовая концентрация растворенного в воде кислорода, потребленного при определенных условиях на биологическое окисление содержащегося в воде органического и/или неорганического вещества. Согласно ПНД Ф биохимическое потребление кислорода определяют количеством кислорода в мг/дм³, которое требуется для окисления находящихся в воде углеродосодержащих органических веществ, в аэробных условиях в результате биохимических процессов. Следовательно, значение параметра БПК, определенное по методике ПНД Ф не учитывает неорганическую составляющую и может быть использовано при исследовании качества слабонерализованных вод [3].

Распределение эмиссий, на основании которых приняты удельные значения технологических показателей по БПК для СФА и СФИ производств, приведены на рисунках 7 и 8 соответственно.

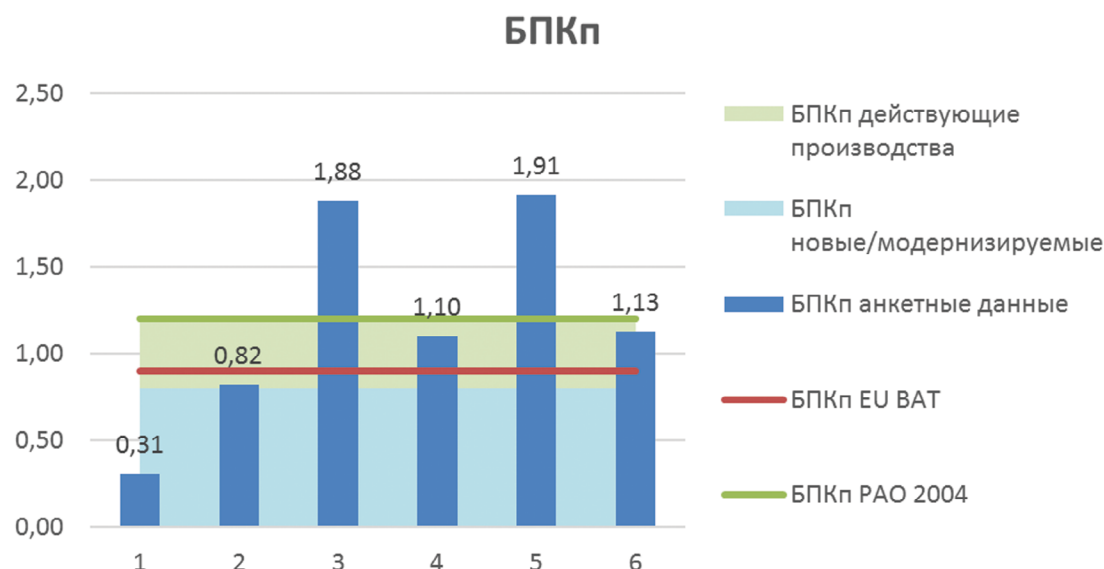


Рисунок 7 – Распределение эмиссий по БПКп для СФА предприятий в сравнении с EU BAT (новые предприятия) и данными РАО Бумпром 2004г.

Технологический показатель по БПКп рекомендовано принять для интегрированных действующих предприятий, вырабатывающих сульфатную целлюлозу — не более 1,2 кг/т, для новых предприятий — не более 0,8 кг/т.

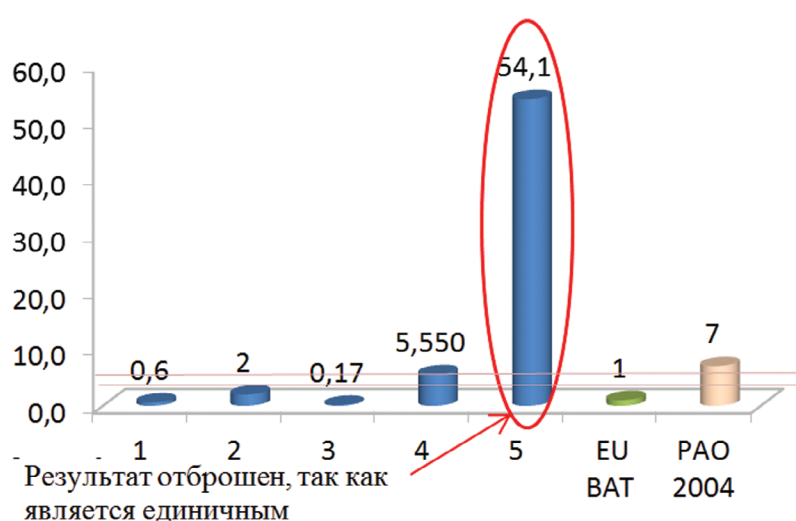


Рисунок 8 – Распределение эмиссий по БПКп для СФИ предприятий в сравнении с EU BAT (новые заводы) и данными РАО Бумпром 2004г

Технологический показатель по БПКп рекомендовано принять для интегрированных действующих предприятий вырабатывающих сульфитную целлюлозу — не более 6,0 кг/т, для новых предприятий — не более 2,6 кг/т.

В сточных водах фосфор может присутствовать в различных состояниях: растворенном, коллоидном и взвешенном. Фосфор является необходимым элементом для жизнедеятельности, однако его избыток приводит к ускорению эвтрофикации водоемов. В растворенном состоянии фосфор может присутствовать в виде: фосфорной кислоты (H_3PO_4); анионов фосфорной кислоты ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}); полифосфатов; фосфорорганических соединений; пестицидов. В нерастворимом состоянии в виде взвешенных в воде труднорастворимых фосфатов, включая природные минералы, белковые фосфорорганические соединения.

В Международных природоохранных соглашениях в сточных водах оценивается общее содержание фосфора, в России — минеральные растворимые формы.

В Государственный реестр методик количественного химического анализа включены методики: ПНД Ф 14.1:2.112-04 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат — ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой» и ПНД Ф 14.1:2:4.165-00 «Методика выполнения измерений суммарной массовой концентрации минерального и органического фосфора (общего фосфора) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом».

Техническим комитетом ТК 147 международной организации по стандартизации ISO для определения фосфора был подготовлен Международный стандарт ISO 6878:2004 «Качество воды. Определение фосфора и фосфатов».

Проведенные сравнительные анализы по определению содержания общего фосфора в сточных водах по методикам (ПНД Ф 14.1:2.106-97) и ISO 6878 (рисунок 8) показали хорошую сходимость результатов. Определение содержания общего фосфора возможно, как по методике определения фосфатов в пересчете на общий фосфор (ПНД Ф 14.1:2.112-04), так и по методике определения общего фосфора (ПНД Ф 14.1:2.106-97), коэффициент парной корреляции составил 0,945 (рисунок 10). Сравнительные результаты по определению содержания фосфатов в пересчете на общий фосфор в биологически очищенных сточных водах (ПНД Ф 14.1:2.112-04) и общего фосфора по ISO 6878 также показали высокий коэффициент парной корреляции 0.9248 (рисунок 9) [3].

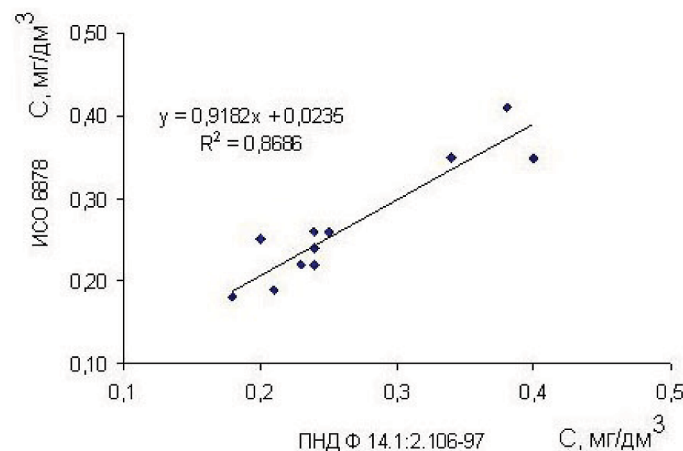


РИСУНОК 8 – КОРРЕЛЯЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ $P_{\text{общ}}$ В СТОЧНЫХ ВОДАХ, ОПРЕДЕЛЕННОГО ПО МЕТОДИКАМ ПНД Ф 14.1:2.106-97 И ISO 6878

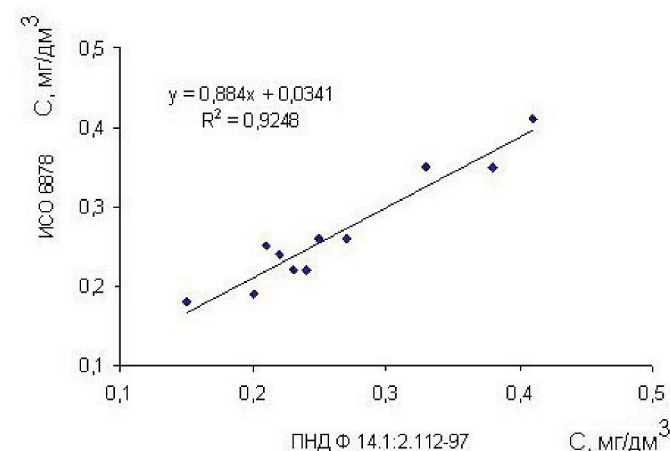


РИСУНОК 9 – КОРРЕЛЯЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В СТОЧНЫХ ВОДАХ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПО МЕТОДИКАМ ПНД Ф 14.1:2.112-97 (ФОСФАТЫ В ПЕРЕСЧЕТЕ НА $P_{\text{общ}}$) И ISO 6878 ($P_{\text{общ}}$)

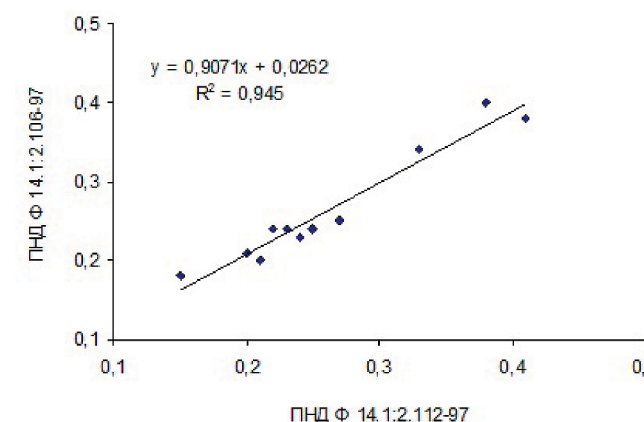


РИСУНОК 10 – КОРРЕЛЯЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В СТОЧНЫХ ВОДАХ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПО МЕТОДИКАМ ПНД Ф 14.1:2.112-97 (ФОСФАТЫ В ПЕРЕСЧЕТЕ НА $P_{\text{общ}}$) И ПНД Ф 14.1:2.106-97 ($P_{\text{общ}}$)

В сточных водах азот представлен в виде: минеральной составляющей (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) и органической составляющей (аминокислоты, белок тканей организмов, органические соединения). Азот, как и фосфор, относится к биогенным элементам, входящим в состав живых организмов. Поступление большого количества азота и фосфора в водные объекты приводит к их эвтрофикации.

В Международных природоохранных соглашениях в сточных водах предприятий ЦБП, сбрасываемых в водоем, оценивается азот общий, в России — ионы аммония, нитрит и нитрат- ионы. В Перечень внесенных в Госреестр методик количественного химического анализа внесена методика ПНД Ф 14.1:2.206 - 04 «Методика выполнения измерений массовой концентрации общего азота в природных и сточных водах титриметрическим методом».

В перечень стандартов Международной организации по стандартизации включены стандарты ISO «Качество воды. Определение азота по Кьельдалю». Минерализация сплавом Деварда (ISO 10048). Метод определения общего азота с персульфатом аммония (ISO 11905-1).

Критический анализ методик определения общего азота по ISO показал, что наиболее корректной является методика ISO 10048 — Метод Кьельдаля (минерализация сплавом Деварда: 45 % алюминия, 50 % меди, 5 % цинка). На основе модельных растворов различных форм азота: хлорида аммония, нитрата и нитрита калия, глицина при трех уровнях концентраций (5, 10 и 100 мг/л) для этой методики была оценена точность и воспроизводимость. Относительное стандартное отклонение (коэффициент вариации) при определении концентрации общего азота в модельных растворах не превышает 5 % и с повышением концентрации азота в пробе снижается, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов анализа; погрешность метода составляет 0,1-2,4 % за исключением определения нитритов (до 44%) (рисунок 11).

Сравнительный анализ содержания общего азота проведен на сточных водах ЦБП. Содержание общего азота определялось по методике ISO 10048. Различные формы азота (нитратный, нитритный, аммонийный) определялись по отечественным методикам ПНД Ф:

- ПНД Ф 14.1.1–95 «Методика выполнения измерения массовой концентрации ионов аммония в очищенных сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера»;
- ПНД Ф 14.1:2.3–95 «Методика выполнения измерения массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса»;
- ПНД Ф 14.1:2.4–95 «Методика выполнения измерения массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой».

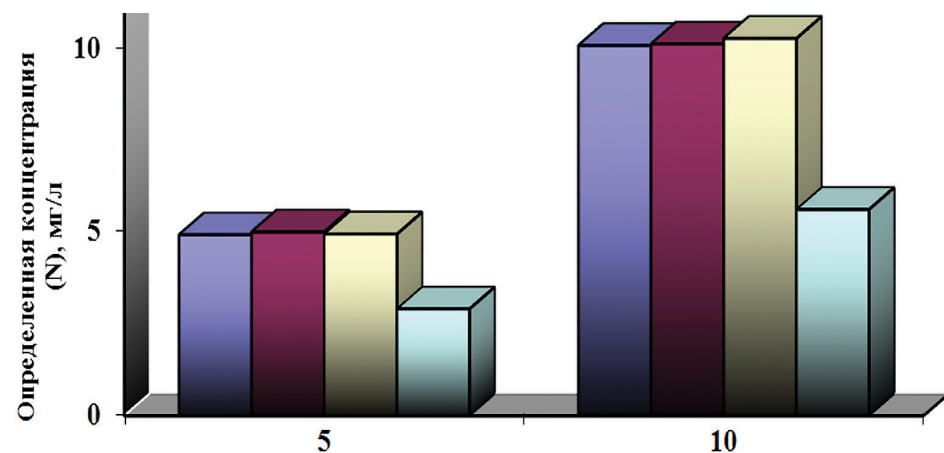
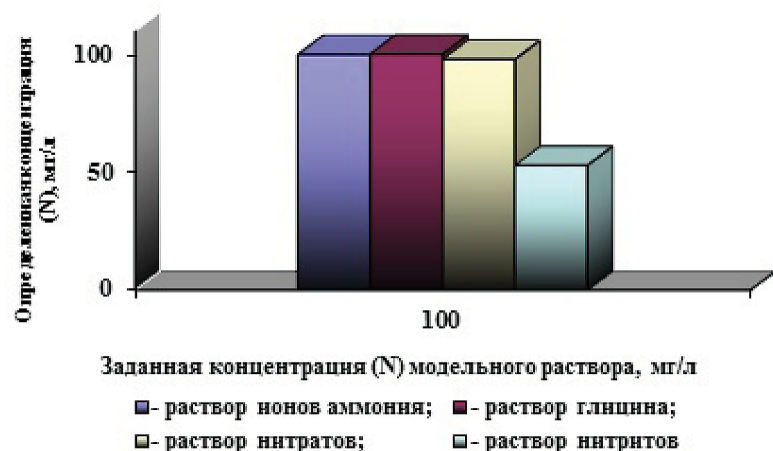


РИСУНОК 11 – ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ АЗОТА НА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПО МЕТОДИКЕ ISO 10048



Анализ сточных вод, поступающих на станцию БОПС и сбрасываемых в водоем, на содержание общего азота по методике ISO 10048 показал высокую сходимость результатов с суммой концентраций различных форм азота, определенных по отечественным методикам ПНД Ф, относительное отклонение в среднем составляет от 6,5 до 12,0 %. Низкая точность определения нитритного азота по методике ISO не оказывает влияния на результат определения, так как содержание нитритного азота в исследуемых пробах сточных вод не превышает 1,7 % (рисунки 11, 12) [3].

Аналогичные исследования проведены для методики ПНД Ф 14.1:2.206-04 «Методика выполнения измерений массовой концентрации общего азота в природных и сточных водах титриметрическим методом». Однако из-за недостатков и различ-

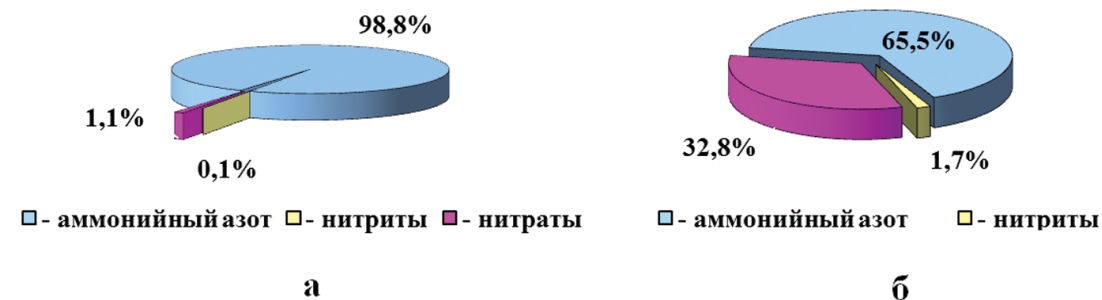


РИСУНОК 12 – СОСТАВЛЯЮЩИЕ ОБЩЕГО АЗОТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПЕРЕД (А) И ПОСЛЕ (Б) БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

тений в методике при определении массовой концентрации азота на модельных растворах и промышленных стоках двух предприятий не удалось получить корректные результаты. В настоящем виде эта методика не может быть рекомендована для определения общего азота и требует существенной доработки.

Общее содержание азота при использовании российских методик определения различных форм азота возможно выполнять суммированием результатов определения различных форм азота (рисунок 13).

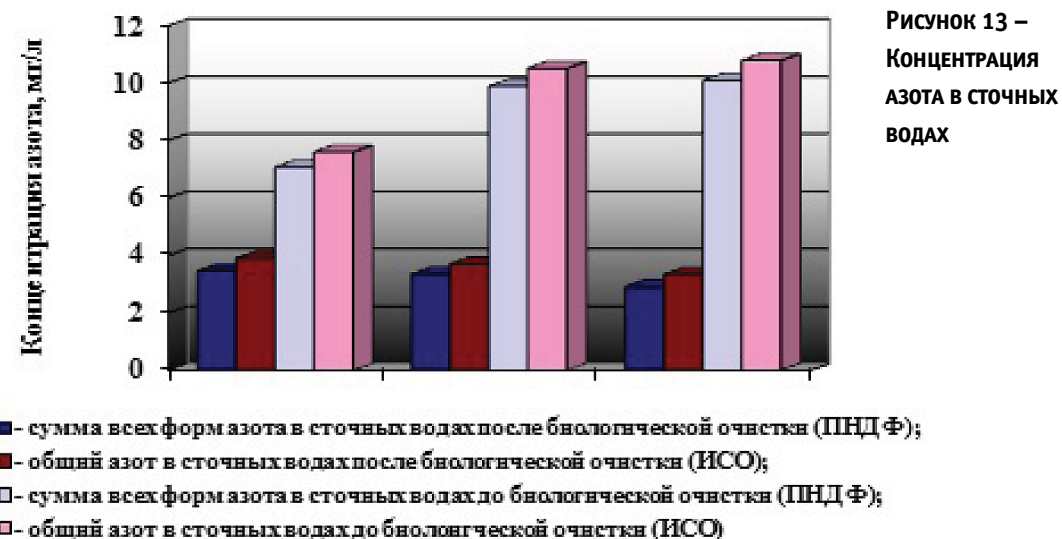


РИСУНОК 13 – КОНЦЕНТРАЦИЯ АЗОТА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Производство целлюлозы и бумаги достаточно сложный объект, включающий различные процессы, а также процессы с различными стадиями. Диоксины образу-

ются в результате химических реакций при отбелке целлюлозы с использованием молекулярного хлора и распределяются в сточные воды, в иловые осадки, образующиеся при очистке сточных вод, а также в готовую беленую продукцию. Согласно Стокгольмской конвенции целлюлозно-бумажная промышленность входит в категорию источников диоксинов (полихлорированных дибензо-р-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ)), относящихся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) «непреднамеренного производства».

АОХ («адсорбируемый органически связанный хлор») – суммарный неспецифичный параметр, общепринятый в мировой практике для оценки экологической эффективности технологий производства беленой целлюлозы, является «мерой» защиты окружающей среды от диоксинов.

Снижение сбросов ПХДД/ПХДФ, непреднамеренно образующихся в технологических процессах, является задачей технологической. Движущей силой перехода на экологически безопасные технологии является природоохранное законодательство, нормативная база которого основана на принципе наилучших доступных технологий, а нормирование направлено на технологические процессы. Технологическое нормирование, основанное на принципе НДТ, является эффективным способом предотвращения эмиссии диоксинов в окружающую среду и относится к «мерам», предусмотренным для выполнения глобальной Стокгольмской конвенции о СОЗ. В России переход на технологическое нормирование еще не был установлен законодательно, когда ИЭПС УрО РАН совместно с ОАО «Архангельский ЦБК» совместно выполнили работу по реализации модели технологического нормирования по диоксинам по АОХ.

Таким образом, итоги анализа современного состояния методического обеспечения эколого-аналитического контроля состава и качества сточных и оборотных вод, а также реализуемых российских и международных подходов к решению данных проблем, убедительно показывают идентичность в принципах выбора маркерных показателей, установленных для контроля качества сточных вод.

Нормирование качества сточных водах предприятий ЦБП по перечню приоритетных показателей автоматически повлечет за собой очистку сточных вод по другим параметрам до экологически приемлемого уровня. При контроле качества речных вод к этому списку рекомендуется добавить определение растворенного кислорода, как интегрального индикатора состояния водных экосистем. Для оценки безопасности стоков в качестве контроля целесообразно использовать биотестирование.

Здесь необходимо иметь в виду одно обстоятельство. В перечень приоритетных показателей, рекомендуемых международными организациями (ЕС, ХЕЛКОМ, ЕРА) входят общий азот и общий фосфор. Для этих ингредиентов в Российской

Федерации отсутствуют ПДК для поверхностных вод, и их определение производится не на всех предприятиях ЦБП. Для решения данной проблемы можно нормирование по общему азоту и общему фосфору заменить на нормирование по аммонийному азоту и фосфатам, соответственно. Эти показатели имеют ПДК и входят в программы экологического мониторинга (контроля) всех предприятий ЦБП в Российской Федерации.

Российские целлюлозно-бумажные предприятия в основном являются интегрированными производствами, на которых производимый волокнистый полуфабрикат перерабатывается в готовую продукцию. Следовательно, каждый отдельно взятый блок будет вносить свой вклад в общий уровень сброса сточных вод и загрязняющих веществ в водоем.

В европейском документе Best Available Techniques Reference Document 07.2014 [2] представлена методика расчета значения концентрации загрязняющих веществ для биологически очищенных сточных вод интегрированного предприятия, где учитывается привнос загрязняющих веществ от каждого производства. Следует отметить, что нормативы на сброс сточных вод и загрязняющих веществ установлены с учетом использования на предприятии различного уровня наилучших доступных технологий.

Аналогично приведенному в европейском документе примеру расчета можно продемонстрировать этот подход для одного из российских интегрированных предприятий отрасли. Расчет может быть произведен как по среднемесячным значениям, так и по среднегодовым.

Рассчитаем среднемесячное значение концентраций сброса загрязняющих веществ по показателю ХПК с учетом нормативов для предприятий ЦБП стран ЕС (таблица 6).

ТАБЛИЦА 6 – ПРИМЕР РАСЧЕТА СРЕДНЕМЕСЯЧНОЙ НАГРУЗКИ УРОВНЯ ЭМИССИЙ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ ХПК

ТЕХНОЛОГИЯ/ПРОИЗВОДСТВО	ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ, Т/МЕС	СРЕДНЕГОДОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ УРОВНЯ ЭМИССИИ ХПК, КГ/Т*	УРОВЕНЬ СБРОСА СТОЧНЫХ ВОД, М ³ /Т*
Производство беле- ной сульфатной цел- люлозы	28020	7-20	25-50
Производство не- беленой сульфатной целлюлозы	28570	2,5-8	15-40
Производство ней- трально-сульфитной целлюлозы	15050	3,2-11*	11-20
Неинтегрированное бумажное производ- ство	48601	0,15-1,5	3,5-20

* данные Best Available Techniques Reference Document 07.2014

Нагрузка по ХПК (низкий уровень):

$$7 \times 28020 + 2,5 \times 28570 + 3,2 \times 15050 + 0,15 \times 48601 = 323015 \text{ кг/т}$$

Нагрузка по ХПК (высокий уровень):

$$20 \times 28020 + 8 \times 28570 + 11 \times 15050 + 1,5 \times 48601 = 1027412 \text{ кг/т}$$

Объем сточных вод (низкий уровень):

$$25 \times 28020 + 15 \times 28570 + 11 \times 15050 + 3,5 \times 48601 = 1464704 \text{ м}^3/\text{т}$$

Объем сточных вод (высокий уровень):

$$50 \times 28020 + 40 \times 28570 + 20 \times 15050 + 20 \times 48601 = 3816820 \text{ м}^3/\text{т}$$

Таким образом норматив сброса загрязняющих веществ по показателю ХПК должен быть 221-269 мг/м³.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны уровни эмиссий по другим нормируемым приоритетным показателям.

Можно отметить, что для предприятий ЦБП стран ЕС законодательно установлены обоснованные, достаточно жесткие требования по уровню эмиссий загрязняющих веществ по маркерным показателям для всех предприятий ЦБП стран ЕС, так как риск для водного объекта считается приемлемым, то есть при сбросе в водный объект стоков с такой концентрацией не нарушаются механизмы самовосстановления, са-

моочистения водного объекта, не происходит угнетения жизнедеятельности водных биоресурсов (таблица 7). В качестве допустимых эмиссий в окружающую среду заложена техническая и технологическая возможность достижения таких показателей.

ТАБЛИЦА 7 – СРАВНЕНИЕ РОССИЙСКИХ И ЕВРОПЕЙСКИХ НОРМАТИВОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ ХПК

ПОКАЗАТЕЛЬ	EU-BAT*	BAT**	НДС	ПДК
ХПК/ COD	160-460 мгО ₂ /л	400 мгО ₂ /л	40 мгО ₂ /л	15-30 мгО ₂ /л

* EU-BAT — Директива IPPC;

** International Finance Corporation World Bank Group Environmental, Health, and Safety Guidelines. Pulp and Paper Mills.

Как уже указывалось, в России в основу нормирования заложены нормативы качества окружающей среды — ПДК, в частности, нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, которые характеризуют пригодность ее для обитания водных биологических ресурсов и обеспечивают безопасность продукции из них. Рыбохозяйственные ПДК — это показатели состава и свойств естественного природного состояния воды поверхностных водных объектов, не затронутых антропогенным воздействием. Однако в развитых странах нет водных объектов, не затронутых антропогенным воздействием. Поэтому наиболее оптимальным при установлении технологического норматива представляется введение дополнительного контроля токсичности стоков. В соответствии с Приказом Росрыболовства от 04.08.2009 № 695 «Об утверждении Методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» в общих требованиях к составу и свойствам воды водных объектов рыбохозяйственного значения указано, что сточная вода на выпуске в водный объект не должна оказывать острого токсического действия на тест-объекты, вода водного объекта в контрольном створе не должна оказывать хронического токсического действия на тест-объекты.

При исследовании сточных вод целлюлозно-бумажного производства установлено: показатель ХПК характеризует содержание всех загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах. При этом, показатель БПК, взвешенные вещества, азот общий (азот аммонийный, нитратный, нитритный), фосфор общий (фосфаты) характеризуют эффективность работы очистных сооружений. Показатель АОХ характеризует экологичность технологии отбелки, показатель токсичность — безопасность очищенных сточных вод для водных биоресурсов.

Таким образом достаточно 7 маркерных показателей для оценки воздействия на окружающую среду сбросов предприятий ЦБП вместо 25, применяемых сегодня. Для определения большинства из них имеются соответствующие аттестованные методики и аналитическое оборудование, отвечающее современным требованиям по чувствительности, точности и избирательности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российская Ассоциация организаций и предприятий целлюлозно-бумажной промышленности РАО «Бумпром». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bumprom.ru/> (18.04.2014).
2. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям в целлюлозно-бумажной промышленности. Краткий обзор. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.airgov-ernance.eu/pdf/reference_document_on_best_available_techniques_in_the_pulp_and_paper_industry_executive_summary_ru.pdf (18.04.2014).
3. Боголицын К. Г., Соболева Т.В., Гусакова М. А., Почтовалова А.С., Личутина Т. Ф. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод ЦБП. Екатеринбург, 2010 – С. 60-108
4. Оптимизация нормирования сброса стоков предприятий ЦБП в водотоки. Т.Ф. Личутина, И.В. Мискевич, О.С. Бровко, М.А. Гусакова – Екатеринбург, УРО РАН. – 2005; 211 с.
5. Гермер Э. И. Современная концепция экологического нормирования технологических процессов ЦБП и возможные пути ее реализации в России. 1. О проекте новой системы экологического нормирования – предпосылки его появления и концептуальные решения; проблемы, оставшиеся за рамками проекта // Известия вузов. Лесной журнал. – 2008. – № 2. – С. 108–117.
6. Личутина Т. Ф., Боголицын К. Г., Гусакова М. А. Комплексная оценка негативного воздействия на окружающую среду предприятий ЦБП в соответствии с технологическими нормативами Европейского сообщества // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 8. – С. 52–62.
7. Экологическая оценка производства продукции на целлюлозно-бумажных предприятиях бассейна р. Северная Двина в соответствии с требованиями Европейского сообщества / Т. Ф. Личутина, М. А. Гусакова, И. В. Мискевич [и др.] // Известия вузов. Лесной журнал. – 2011. – № 1. – С. 84–89.
8. Личутина Т. Ф., Боголицын К. Г., Гусакова М. А. Экологическая оценка деятельности предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Перспективные направления утилизации отходов // Российский химический журнал. – 2011. – Т. LV, № 1. – С. 101–107.

ВЫБОР МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА, МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ОБЛАСТИ НДТ

А.С. Малявин

к.т.н., заведующий лабораторией технологии удобрений ОАО «НИУИФ»

О.Р. Кадыров

начальник отдела экологических проектов Управления экологической, промышленной безопасности и охраны труда ОАО «Газпром Нефтехим Салават»

Е.В. Супрун

главный специалист РАПУ

С.И. Ломаш

заместитель технического директора-главного инженера по экологии, начальник экологического отдела ОАО «ЗМУ КЧХК»

В соответствии с федеральным законом [1] наилучшая доступная технология (НДТ) — это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности ее применения [1, 2].

В настоящее время страна располагает мощностями по производству более 23 035,3 тыс. т минеральных удобрений в пересчете на 100 % питательных веществ.



В 2014 г. объем выпуска минеральных удобрений составил 19615,8 тыс. т., в том числе объем выпуска азотных удобрений 8209,5 тыс. т., фосфорных — 3008,8 тыс. т., калийных — 8397,5 тыс. т. Загрузка мощностей в производстве минеральных удобрений составила 81 %. Основное производство минеральных удобрений обеспечивают предприятия, возведенные в прошлом веке. С целью обеспечения эффективности хозяйственной деятельности подавляющее большинство компаний провели модернизацию, повышая технический уровень развития. Кроме этого в отрасли наблюдалось и строительство новых производственных площадок, внедряя инновационные технологии. Однако, любой хозяйствующий субъект, ведя производственную деятельность, вызывает изменения в окружающей среде.

Основными экологическими проблемами отрасли являются сокращение выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду, образование и размещение отходов (побочных продуктов) производства и потребления.

Реализуемый в настоящее время комплексный подход к решению указанных проблем позволяет не только минимизировать негативное воздействие, но и сокращает потребление энергоресурсов, в том числе природных вод, а также сырья и материалов, добываясь максимального возврата в производство побочных продуктов (отходов производства, слабоминерализованных сточных вод и т.д.).

Целью данной статьи является обоснование перечня приоритетных показателей маркерных веществ, которые характеризуют применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду.

Одним из основных критериев отнесения технологических процессов, оборудования, технических способов, методов к НДТ является наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду, выраженный в удельных величинах эмиссий (по перечню маркерных веществ, определенных в соответствующей отрасли) [3, 4]. При этом маркерное вещество определяется как загрязняющее вещество, характеризующее применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду [1].

В соответствии с действующим законодательством отрасль минеральных удобрений учитывает в качестве загрязняющих порядка сотни загрязняющих веществ, затрачивая значительные средства на обеспечение системы экологического контроля [5].

Для проведения оценки существующих технологий с целью определения НДТ одной из важнейших первоочередных задач являлось определение (выбор) маркерных веществ из перечня загрязняющих.

Таким образом, обозначенная в соответствующих нормативно-правовых актах (НПА) возможность при оценке воздействия на окружающую среду пользоваться маркерными веществами, позволит унифицировать технико-экологические показатели применяемых технологий.

Из перечня веществ, выбрасываемых отдельным производством, выбирается одно (в ряде случаев — несколько), которое характеризует работу производства в целом — маркер выбросов [6]. В ряде случаев контролю подлежит интегральный показатель или же вещество, на которое «пересчитываются» другие вещества при выбросе, примером может служить показатель — NO_x «сумма оксидов азота».

Выбор маркерных веществ (показателей) должен быть основан на следующих принципах, заложенных в [1]:

- рассматриваемое вещество (показатель) характерно только для этого процесса (вещество является частью сырьевого потока, образуется в результате протекания основных или побочных процессов);
- вещество присутствует в эмиссиях постоянно (или систематически с высокой известной частотой);
- загрязняющее вещество в эмиссиях присутствует в значимых концентрациях (а в перспективе в концентрациях, позволяющих автоматизировать их контроль);
- метод (методы) определения данного вещества должен быть доступным, легко воспроизводимым и соответствовать требованиям обеспечения единства измерений;
- вещество должно оказывать значительное воздействие на окружающую среду, т.е. быть токсичным, высокотоксичным, или же, при невысокой токсичности, обладать большой массой эмиссии;

Немаловажным условием для возможности отнесения веществ к маркерным является наличие наработанного объема статистических данных, достаточного для обобщения и корреляции с технологическими режимами работы на данном производстве и на других аналогичных производствах.

Отправной точкой в выборе маркерных веществ в области производства аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот может быть принят перечень веществ, утвержденных Распоряжением Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р [7] с учетом технологических особенностей конкретных производств и приведенных выше факторов. В таблице 1 представлены загрязняющие вещества в соответствии с перечнем [7], эмиссии которых потенциально-возможны, исходя из состава сырья, продуктов и полупродуктов.

ТАБЛИЦА 1 – ПЕРЕЧЕНЬ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ВОЗМОЖНЫХ ЭМИССИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА, МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

ЭМИССИЯ	ВЕЩЕСТВО
ВЫБРОСЫ	Азота диоксид
	Азота оксид
	Азотная кислота
	Аммиак
	Аммиачная селитра (аммоний нитрат)
	Взвешенные частицы PM10
	Взвешенные частицы PM2,5
	Взвешенные вещества
	Пыль неорганическая с содержанием кремния менее 20, 20-70, а также более 70 %
	Серная кислота
	Серы диоксид
	Углерода оксид
	Фосфорный ангидрид (дифосфор пентаоксид)
	Фториды газообразные (гидрофторид, кремний тетрафторид) (в пересчете на фтор)
	Фториды твердые
	Фтористый водород, растворимые фториды
	Хлористый водород
СБРОСЫ	Аммоний-ион
	Аммиак
	Калий
	Кальций
	Карбамид (мочевина)
	Натрий
	Нитрат-анион
	Нитрит-анион
	Сульфат-анион (сульфаты)
	Сульфиды
	Сульфит-анион
	Фосфаты (по фосфору)
	Фторид-анион
	Хлорид-анион (хлориды)

С целью выделения приоритетов для задач эколого-технологической оценки технологий и выбора маркерных веществ, проведен анализ существующих нормативно-правовых актов, методик, отчетов в области охраны окружающей среды, технологических регламентов и специальной литературы [8 - 17].

В соответствии с [8] типовыми многотоннажными загрязняющими атмосферу веществами при выпуске аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот являются NO_x , NH_3 , CO , SO_2 , соединения фтора и пыль, максимальные концентрации которых колеблются в широких пределах в зависимости от типа производства. Например, концентрация NO_x изменяется от 10 до 50 ppm в производстве капролактама и слабой HNO_3 соответственно, концентрация NH_3 от 5 до 100 ppm в производстве карбамида и аммиачной селитры соответственно. Наибольшие значения имеют концентрации CO, изменяющиеся от 1000 до 21000 ppm в производстве аммиака и капролактама соответственно.

Аналогичный набор веществ приведен в «Информационном письме о списке приоритетных веществ, содержащихся в окружающей среде, и их влиянии на здоровье населения» [9]:

- основные вещества в атмосферном воздухе РФ, в том числе: взвешенные вещества PM10 PM2,5; NO_2 ; SO_2 ; HF; NH_3 ; CO;
- нормативы (рекомендации) содержания химических веществ в воде: нитраты, нитриты, фтор;

Руководством по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства больших объемов неорганических веществ и перегонки каменноугольной смолы (IFC, Группа всемирного банка) [10] предусмотрен контроль следующих веществ (см. таблицы 2 и 3)

Таблица 2 – Уровни выбросов в атмосферу

Загрязняющее вещество	Единицы измерения	Нормативное значение
Заводы по производству аммиака ¹⁾		
NH ₃	мг/Нм ³	50
NO _x	мг/Нм ³	300
Твердые частицы	мг/Нм ³	50
Заводы по производству азотной кислоты		
NO _x	мг/Нм ³	300
N ₂ O	мг/Нм ³	800
NH ₃	мг/Нм ³	10
Заводы по производству серной кислоты ²⁾		
SO ₂	мг/Нм ³	450 (2 кг/т кислоты)
SO ₃	мг/Нм ³	60 (0,075 кг/т кислоты)
H ₂ S	мг/Нм ³	5
NO _x	мг/Нм ³	200
Заводы по производству фосфорной кислоты		
Фториды (газообразные) в пересчете на HF	мг/Нм ³	50
Твердые частицы	мг/Нм ³	50 (0,10 кг/т фосфатной руды)

¹⁾ Для производства аммиака более характерно NO_x и CO;

²⁾ Для производства серной кислоты из серы выбросы H₂S и NO_x являются нехарактерными; при этом в контролируемые показатели необходимо ввести параметр «туман и брызги серной кислоты».

Таблица 3 – Рекомендуемые нормативы сбросов

Загрязняющее вещество	Единицы измерения	Нормативное значение
pH	единицы pH	6-9
Повышение температуры	°C	не более, чем на 3
Заводы по производству аммиака ¹⁾		
NH ₃	мг/л	10 (0,1 кг/т)
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
Заводы по производству азотной кислоты ¹⁾		
NH ₃	мг/л	10
Нитраты	г/т	25
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
Заводы по производству серной кислоты ^{1),2)}		
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30
Заводы по производству фосфорной кислоты ¹⁾		
Фосфор	мг/л	5
Фториды	мг/л	20
Общее содержание твердых взвешенных веществ	мг/л	30

¹⁾ Параметр «общее содержание взвешенных веществ» не может использоваться в качестве характеристического показателя технологии при наличии на промплощадке объединенной очистки сточных вод.

²⁾ Производству серной кислоты в условиях РФ указанные сбросы не характерны.

В государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году» [11] в качестве основных загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на здоровье человека и экосистемы, выделены следующие: твердые вещества, диоксид серы, диоксид и оксид азота, оксид углерода, а также НМ ЛОС, бенз(а)пирен и формальдегид (последние 3 не характерны для производств удобрений). При этом выбросы тяжелых металлов более характерны для горно-металлургических предприятий, автотранспорта, топливно-

энергетического комплекса, производств строительных материалов, предприятий по сжиганию отходов.

Из анализа литературных источников по промышленной экологии [13, 14, 15, 16, 17] можно отметить, что при крупнотоннажном производстве неорганических веществ основными веществами, загрязняющими атмосферу, являются: оксиды серы, азота, взвешенные частицы. Также фиксируются еще около 400 веществ, из которых характерными для производства минеральных удобрений являются также фтор и серная кислота (см. таблицу 4 [13]), оксид углерода и аммиак (от производства аммиака) [15], фтористые соединения и фосфаты в сточных водах производства экстракционной фосфорной кислоты [16].

Таблица 4 – Выбросы загрязняющих веществ в химическом производстве

Химическое производство	Загрязняющие вещества
Серной кислоты	Оксиды серы, серная кислота
Азотной кислоты	Оксиды азота
Хлора и гидроксида натрия	Хлор, хлоросодержащие соединения
Вискозного волокна	Сероводород, дисульфид углерода
Суперфосфата	Соединения фтора
Фтористоводородной кислоты	Соединения фтора
Фосфорной кислоты	Соединения фтора
Сложных удобрений	Фтор
Целлюлозы	Гидросульфид, диоксид серы
Очищенной нефти	Оксид углерода, альдегиды, углеводороды, органические кислоты, диоксид серы, диоксид азота

В результате обобщения данных, приведенных во всех вышеозначенных перечнях, с учетом имеющихся внедренных аналитических методов определения, методик анализа и соответствующего набора фактических данных (приемлемого для статистической обработки), а также выделения из перечня характерных только для данной технологии веществ, был сформирован список маркерных веществ для каждой из имеющихся технологий (таблица 5).

Так как процессы производства минеральных удобрений описываются достаточно простыми и неразветвленными химическими уравнениями, образование

побочных продуктов невозможно или сведено к минимуму, применение интегральных показателей нецелесообразно, за исключением определения суммы оксидов азота.

Относительно показателей по взвешенным веществам РМ10 и РМ 2,5 можно отметить следующее:

1. Данные показатели характеризуют твердые пыли, вдыхаемые человеком, представленные нерастворимыми веществами, в тоже время минеральные удобрения — хорошо или достаточно хорошо растворимые соединения, которые в легких человека при вдыхании перейдут в растворимое состояние;
2. В настоящее время нет стандартизированных методов пробоотбора и проведения замеров по данным показателям;
3. Отсутствуют наработанные данные, позволяющие со статистической достоверностью сделать какие-либо выводы о наличии подобных компонентов в выбросах, а также о взаимосвязи между выбросом этих веществ и технологическими параметрами работы установок.

Таблица 5 – Перечень маркерных веществ

Продукт производства	Маркерные вещества	
	В выбросах	В сбросах
Аммиак	NO_x ; CO	азот аммонийный (NH_4^+)
Азотная кислота из аммиака	NH_3 ; NO_x	азот нитратный (NO_3^-); азот аммонийный (NH_4^+)
Серная кислота и олеум из серы	SO_2 ; SO_3 ; туман и брызги серной кислоты (в пересчете на моногидрат)	сульфаты (SO_4^{2-})
Фосфорная кислота, получаемая сернокислотным разложением фосфатного сырья	соединения фтора (в пересчете на F)	соединения фтора (в пересчете на F); фосфаты (PO_4^{3-})

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 5

ПРОДУКТ ПРОИЗВОДСТВА	МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА	
	В ВЫБРОСАХ	В СБРОСАХ
Удобрения на основе сернокислотной переработки фосфатного сырья (МАФ, ДАФ, сульфоаммофосы (NPS), ЖКУ (жидкие комплексные удобрения), NPK удобрения)	NH_3 ; соединения фтора (в пересчете на F)	соединения фтора (в пересчете на F); азот аммонийный (NH_4^+); фосфаты (PO_4^{3-})
Удобрения на основе азотнокислотной переработки фосфатного сырья (NP удобрения, NPK удобрения, кальцийазотосульфат (CNS))	NH_3 ; F; NO_x	азот аммонийный (NH_4^+); азот нитратный (NO_3^-); соединения фтора (в пересчете на F); фосфаты (PO_4^{3-})
Азотно калийные (NK)	NO_x	азот нитратный (NO_3^-)
Азотно-кальциевые (NCa)	NO_x	азот нитратный (NO_3^-)
Удобрения на основе переработки аммиака и азотной кислоты (аммиачная селитра (АС), известково-аммиачная селитра (ИАС))	NH_3 ; NH_4NO_3	азот аммонийный (NH_4^+); азот нитратный (NO_3^-)
Азотосульфат (NS),	NH_3	азот аммонийный (NH_4^+)
NK-удобрения	NH_3 ; NO_x	азот аммонийный (NH_4^+); азот нитратный (NO_3^-)
Карбамид	NH_3	азот аммонийный (NH_4^+); <i>карбамид</i>
Карбамидно-аммиачная смесь (КАС)		
Фосфорные удобрения (суперфосфат, двойной суперфосфат)	соединения фтора (в пересчете на F)	соединения фтора (в пересчете на F); фосфаты (PO_4^{3-})

ОКОНЧАНИЕ ТАБЛИЦЫ 5

ПРОДУКТ ПРОИЗВОДСТВА	МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА	
	В ВЫБРОСАХ	В СБРОСАХ
PK-удобрения	соединения фтора (в пересчете на F)	соединения фтора (в пересчете на F); фосфаты (PO_4^{3-})
Калийные удобрения	KCl	
Хлористый калий	NaCl	
Сульфат калия	серная кислота (в пересчете на моногидрат)	сульфаты (SO_4^{2-})
Сульфат аммония	NH_3	азот аммонийный (NH_4^+)
Натриевая селитра	NO_x ; NaNO_2 ; NaNO_3	азот нитратный (NO_3^-)

В связи с ускоренными темпами проведения модернизации предприятий, внедрения инновационного оборудования, меняется воздействие на окружающую среду. В новых нормативных документах повышаются требования к оборудованию, которое позволяет сокращать масштаб негативного воздействия на окружающую среду.

Как свойственно мировой практике, повышение технико-экономических показателей при производственных процессах позволяет снижать и потери химических веществ, что способствует сокращению образования загрязняющих веществ при технологическом цикле. Поэтому развитие положительного опыта, направленного на снижение объема удельных выбросов и сбросов загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, одна из приоритетных задач отрасли по производству минеральных удобрений. Однако следует учесть, что не все российские предприятия могут выдержать натиск стремительной глобализации без переходного периода, который может привести условия в промышленной деятельности на требуемый уровень.

Таким образом, с учетом приведенного в статье анализа нормативно-правовых актов в области санитарно-эпидемиологического законодательства, нормами экологической и промышленной безопасности, положений [1], а также принимая во внимание согласованное экспертное мнение технической рабочей группы (ТРГ 2), перечень маркерных веществ, представленный в таблице 5, принят в качестве маркерных веществ при написании справочника НДТ № 2 «Производство аммиака, удобрений и неорганических кислот».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН Российской Федерации от 21 июля 2014 г. №219 ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».
2. ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения»
3. ПНСТ 23-2014 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий»
4. Приказ Минпромторга РФ от 31.03.2015 № 665 «Об утверждении Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии»
5. Левин Б.В. НДТ в российской отрасли минеральных удобрений – новые принципы регулирования и стимулирования развития // Наилучшие доступные технологии. Применение в различных отраслях промышленности. Сборник статей 2. – М.: Изд-во «Перо», 2015. – С. 25-45
6. МУ 2.1.6.792-99 Выбор базовых показателей для социально-гигиенического мониторинга (атмосферный воздух населенных мест).
7. РАСПОРЯЖЕНИЕ Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-Р «Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды»
8. ОНД 90 Руководство по контролю источников загрязнения атмосферы. Часть I. Часть II (Постановление № 8 от 30 октября 1990 г.)
9. «Информационное письмо о списке приоритетных веществ, содержащихся в окружающей среде, и их влиянии на здоровье населения» (Министерство здравоохранения РФ, 7 августа 1997 г. № И/109-111)
10. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства больших объемов неорганических веществ и перегонки каменноугольной смолы. (IFC, Группа всемирного банка, 10 декабря 2007. – 36 с.)
11. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году». — Министерства природных ресурсов и экологии РФ, 2014. – 463 с.
12. Вековщина С.А. Обоснование приоритетов при формировании доказательной базы в системе «среда-здоровье» в условиях химического загрязнения // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – Т. 13. — № 1. – 2011. – С. 1844-1847
13. Промышленная экология // Под ред. В.В. Денисова. – Москва – Ростов-на-Дону, 2009. – 720 с.
14. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства фосфорных удобрений. (IFC, Группа всемирного банка, 30 апреля 2007. – 27 с.)
15. Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 432 с.
16. Семенова И.В. Промышленная экология. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 528 с.
17. Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клушин В.Н. Техника защиты окружающей среды: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1981. – 368 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКОГО СПРАВОЧНИКА ПО НДТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ

Е.А. Аврамова

начальник отдела Управления охраны окружающей среды АО «Уралэлектромедь»

П.А. Макеев

зам. начальника Управления внешних связей ООО «УГМК-холдинг»

К.И. Машкович

начальник отдела воздухоохранной деятельности и отчетности Департамента экологии ПАО «ГМК «Норильский никель»

Д.А. Тоцев

*ведущий инженер горно-металлургического отдела ФГУП «ВНИИ СМТ»
руководитель секретариата ТРГ 3 «Производство меди»*

1. О ДОСТИЖИМЫХ НОРМАТИВАХ

Действующие в настоящее время в Российской Федерации нормативы предельно допустимых концентраций (далее — ПДК) загрязняющих веществ, используемые при нормировании эмиссий (сбросов и выбросов) промышленных предприятий, разрабатываются исходя из критериев, связанных с риском для биологических объектов в виде санитарно-эпидемиологических и рыбохозяйственных нормативов, единых для всей территории Российской Федерации. С этой точки зрения их и к нормативам качества окружающей среды можно отнести лишь с достаточной степенью условности. Однако на сегодня именно они применяются при расчете нормативов допустимого воздействия эмиссий от промышленных процессов.

Современный подход заключается в переходе на технологическое нормирование на основе наилучших доступных технологий (далее — НДТ), который позволяет:

- переключиться с регулирования на основе упомянутых выше предельно жестких, а порой и невыполнимых для промышленности, нормативов на реально достижимые технологические нормативы, основанные на показателях



экологической результативности передовых промышленных предприятий отрасли;

— избавиться от нормирования эмиссий десятков (а то и сотен) загрязняющих веществ и выстроить регулирование на основе нескольких маркерных веществ, характерных для технологий производства в конкретных отраслях.

Такой подход, с одной стороны, будет способствовать снижению нагрузки на предприятия, а с другой, — повышению эффективности системы государственного экологического регулирования.

К числу основных инструментов «умного регулирования» относятся информационно-технические справочники наилучших доступных технологий (далее — справочники НДТ).

При разработке справочника НДТ «Производство меди» определение перечня контролируемых маркерных веществ являлось одной из главных задач соответствующей технической рабочей группы (ТРГ 3). В настоящей статье описывается подход к решению задачи по формированию такого перечня при разработке данного справочника.

В приведенных ниже таблицах 1 и 2 сравниваются зарубежные технологические показатели концентрации загрязняющих (маркерных) веществ, используемые для определения технологических нормативов эмиссий, соответствующих НДТ по производству меди, с российскими нормативами ПДК для выбросов и сбросов.

Количественно в большинстве случаев российские нормативы ПДК существенно (иногда на несколько порядков) жестче зарубежных технологических нормативов. Однако, строго говоря, такое прямое сопоставление не слишком представительно. Российские нормативы ПДК устанавливаются, исходя из критерия риска для биологических объектов, прежде всего, рисков для здоровья человека, в то время как технологические нормативы определяются на основе показателей экологической результативности для наилучших технологий предприятий конкретной отрасли промышленности (производства). В то же время, при определении, например, нормативов предельно допустимых выбросов для конкретных предприятий применяемые российские методики расчетов позволяют вычислить такие их значения, которые могут на порядки превышать зарубежные технологические нормативы. Это лишний раз свидетельствует в пользу перехода к технологическому нормированию, когда нормативы не «вычисляются» на базе ПДК, а выбираются из значений технологических показателей, достигаемых на лучших по экологической результативности предприятиях отрасли.

На начальном этапе внедрения технологического нормирования эти нормативы хотя и будут менее жесткими, чем зарубежные, но зато станут отражать реальный уровень технологического развития, характерный на сегодня для конкретной отрасли. Дальнейший прогресс и улучшение показателей экологической результативности уже будут отсчитываться, отталкиваясь от реально достижимого уровня.

ТАБЛИЦА 1 – ЗНАЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНЫХ ВЫБРОСАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЫПЛАВКЕ И РАФИНИРОВАНИИ МЕДИ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЗАРУБЕЖНЫМ ПОКАЗАТЕЛЯМ НДТ И РОССИЙСКИМ ПДК ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ (СРЕДНЕСУТОЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ, МГ/ММЗ, ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ)

ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	ЕС / МФК		Германия [4]	Канада [5]	Финляндия [6]	Россия [7] 2)
		2001 [1] 2)	2014 проект [3]				
SO ₂	Первичная выплавка и конвертирование при содержании SO ₂ в отходящих газах	>99,1% 1)	100 – 450				0,05
SO ₂	Вторичная выплавка и конвертирование, первичное и вторичное пирометаллургическое рафинирование, электролитическая очистка и обеднение шлаков	>99,7% 1)	200 – 770				0,05
NO _x		50-200	200 – 500	200 – 500/ 800 3)	300	80-250	0,05
Пыль		100-300	–	200 – 500/ 570 3)		0,04	0,06 7) 0,04 8)
Общий органический углерод (в пересчете на С)	Гидрометаллургические процессы или процессы электролитического выделения	1-5	10	10/20 3)	120	1 - 10	0,035/0,06
Диоксиды, нгМЭТ/м ³		5 – 15 / 5 – 50	5 – 50	23/50 3)	50		1
Кислые газы (в пересчете на Н ₂ SO ₄)		0,1-0,5	0,1-0,5	0,5	0,1 - 0,5		0,5
ЛОС/растворители (в виде соединений)		50	50	50 3)			0,1
		5-15	1 - 50 6)				4)

ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	ЕС / МФК		Германия [4]	КАНАДА [5]	Финляндия [6]	Россия [7] ²⁾
		2001 [1] [2]	2014 проект [3]				
Ртуть	Все процессы (Кроме электролиза)	5)	0,02 – 0,05 ⁶⁾	0,2 ³⁾		0,01 т/год	0,0003
Медь (Cu)			0,02 – 1 ⁶⁾	5 ³⁾		3,6 т/год	0,001/ 0,002
Никель (Ni)			1 0,01 – 0,1 ⁶⁾	1 ³⁾	5	3,6 т/год	0,001
Цинк (Zn)			0,01 – 0,5 ⁶⁾			3,6 т/год	0,003/ 0,05
Свинец (Pb)			0,04 – 1 ⁶⁾	5 ³⁾	2	1,08 т/год	0,0003
Мышьяк (As)			0,01 – 0,15 ⁶⁾	1 ³⁾	0,3	1,8 т/год	0,0003
Кадмий (Cd)			0,001 – 0,05 ⁶⁾	0,2 ³⁾	2	1,08 т/год	0,0003

1) Эффективность нейтрализации выбросов SO₂

2) Единые для всей территории РФ нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

3) Оттененные цифры соответствуют общим (не для НДТ) нормативам, утвержденным в законодательстве Германии

4) В РФ общий норматив ПДК на ЛОС (летучие органические соединения) отсутствует. В общий перечень ЛОС, для которых приняты нормативы ПДК или ОБУВ (ориентировочно безопасных уровней воздействия), входит 702 позиции. При этом только для десятка позиций (фреонов, скипидара и пентана) значения ПДК составляют единицы (от 10 до 25). Для всех остальных позиций они составляют доли единицы (вплоть до десятичных).

5) В справочнике [1] приводится лишь процентное соотношение различных металлов в выбрасываемой пыли для основных типов процессов

6) Приводятся справочно на основе данных по отдельным предприятиям из источника [3]. В кратких описаниях НДТ значения этих технологических показателей отсутствуют, т.е. они не рассматриваются как основа для определения технологических нормативов содержания соответствующих веществ в выбросах.

7) ПДК среднесуточное для NO

8) ПДК среднесуточное для NO₂

Таблица 2 – Значения содержания загрязняющих веществ в сбрасываемых в водные объекты стоках, образующихся при выплавке и рафинировании меди, соответствующие зарубежным показателям НДТ и российским хозяйственным ПДК (среднесуточное значение ПДК, мг/л, если не указано другое)

ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО	ЕС / МФК		Германия [4]	КАНАДА [5]	Финляндия [6]	Россия ²⁾	
	2001 [1] [2]	2014 проект [3]				Хозпитьевые [8]	Рыбхоз [9]
Медь (Cu)	0,1	0,5	0,5	4	3,6 т/год	1	0,001
Никель (Ni)	0,1	0,5	0,5	0,5	3,6 т/год	0,02	0,001
Цинк (Zn)	0,13	1	1	30	3,6 т/год	1	0,01
Свинец (Pb)	0,05	0,5	0,5	1-7	1,08 т/год	0,01	0,006
Мышьяк (As)	0,01	0,3	0,1	5	1,8 т/год	0,01	0,05
Кадмий (Cd)	0,05	0,1	0,2	0,02	0,108 т/год	0,001	0,005
Ртуть (Hg)	0,01	0,05	0,05	0,03	0,01 т/год	0,01	0,0001
pH	6-9 ¹⁾			6-9,5		6,5-8,5	
Общее содержание взвешенных твердых частиц	20 ¹⁾			15		0,25/0,75 ³⁾	
ХПК	50 ¹⁾		40			15/30 ³⁾	

¹⁾ Общие нормативы для производства любых цветных металлов, приведенные в руководстве МФК [2]. В справочнике ЕС ([1], [3]) значения технологических показателей НДТ по этим веществам не устанавливаются.

²⁾ Единые для всей территории Российской Федерации нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [8] и нормативы ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [9].

³⁾ Оттененные цифры соответствуют нормативам, принятым в Российской Федерации для водных объектов культурно-бытового водопользования

2. ЧТО ТАКОЕ МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА?

В Федеральном законе от 10.01.2002 №7-ФЗ [10] четкое определение термина «маркерное вещество» отсутствует. Тем не менее, этот термин упоминается в контексте требований к производственному экологическому контролю (ПЭК) в ст. 67 данного закона:

«5. При осуществлении производственного экологического контроля измерения выбросов, сбросов загрязняющих веществ в обязательном порядке производятся в отношении загрязняющих веществ, характеризующих применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду (маркерные вещества)».

Таким образом, речь идет о загрязняющих веществах, наиболее характерных для конкретных технологий и наиболее значимых с точки зрения воздействия на окружающую среду, а не обо всех веществах, которые могут присутствовать в выбросах и сбросах. В общем случае под маркером понимается наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная взаимосвязь, устанавливаемая по определенным критериям. Особенностью маркерного вещества является то, что по его значению можно оценить значения всех веществ, входящих в группу.

3. МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ВЫБРОСОВ

3.1 Краткая экологическая характеристика загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах, образующихся при производстве меди

В выбросах предприятий цветной металлургии в целом и медеплавильных заводов в частности основные объемы загрязняющих веществ приходятся на диоксид серы, пыль, состоящую в основном из металлов и / или их соединений (это могут быть различные металлы в зависимости от состава исходного сырья). Кроме того, правда в существенно меньших объемах и лишь на отдельных переделах, возможны выбросы оксидов азота, оксида углерода, летучих органических соединений, полихлордibenзодиоксинов/фуранов (ПХДД/Ф).

При определении маркерных веществ ТРГ 3 за основу был принят следующий перечень загрязняющих веществ в составе выбросов, контроль (измерение) которых предусмотрен Справочником ЕС по НДТ для предприятий цветной металлургии (в части производства меди) в рамках краткого описания — BAT 18¹:

- пыль;
- мышьяк и его соединения в пересчете на As;
- кадмий и его соединения в пересчете на Cd;

- медь и ее соединения в пересчете на Cu;
- свинец и его соединения в пересчете на Pb;
- другие металлы, если они присутствуют;
- ртуть и ее соединения в пересчете на Hg;
- SO₂;
- NO_x в пересчете на NO₂;
- общие летучие органические соединения (TVOC);
- летучий органический углерод (VOCs);
- полихлордibenзодиоксины/фураны (ПХДД/Ф);
- H₂SO₄.

В таблице 3 приведена информация о значимости выбросов в атмосферный воздух для ключевых (маркерных) загрязняющих веществ на различных этапах технологического процесса производства меди.

Таблица 3 – Значимость возможных выбросов в атмосферу при производстве меди

Источник выбросов	Пыль, содержащая металлы	ПХДД/Ф	Органический углерод	Соединения серы
Обработка материалов	**	НП	НП	НП
Хранение сырья	***	НП	НП	НП
Сушка	***	*	*	**
Переработка скрапа	**	(вторичн.) ^{***}	* (вторичн.)	*
Плавка	***	(вторичн.) ^{***}	* (вторичн.)	(переработка) ^{***}
Выдержка	*	НП	НП	НП
Конвертирование	***	* (вторичн.)	* (вторичн.)	(переработка) ^{***}
Очистка	**	* (вторичн.)	* (вторичн.)	*
Плавка/литье	* (** для сплавов)	* (вторичн.)	* (вторичн.) + CO	НП
Ковшовая транспортировка	*	НП	НП	*
Электролиз	НП	НП	НП	(серная кислота)*
Переработка шлака	**	НП	*CO (из электропечи)	*
Примечание: *** наиболее значимые; * наименее значимые; НП — неприменимо				

¹ BAT – аббревиатура термина «best available techniques» (англ.). В российских нормативных правовых актах в качестве эквивалента употребляется термин «наилучшие доступные технологии (НДТ)», хотя более корректным является перевод «наилучшие доступные методы».

3.1.1 Диоксид серы

Исторически наиболее острой экологической проблемой, связанной с производством меди из первичного сырья, являются выбросы диоксида серы, составляющие 75 — 80% от общего объема загрязняющих веществ в отходящих газах, образующихся при обжиге и плавке сульфидных концентратов, содержащих значительное количество серы (до 25 - 30 %). На медеплавильных заводах ЕС эта проблема была эффективно решена, и в настоящее время в среднем 98,9% серы извлекается из выбросов и используется для производства различных продуктов: в основном серной кислоты или жидкого диоксида серы, а также гипса или элементарной серы. В Российской Федерации на предприятиях цветной металлургии, включая медеплавильные, эта проблема решена не везде (особенно в части неорганизованных выбросов).

Вследствие негерметичности металлургического оборудования наиболее значимыми источниками выбросов диоксида серы являются участки обжига, плавки и конвертирования при производстве меди из первичного сырья с применением сульфидных концентратов. При этом возможно образование неорганизованных выбросов. Диоксид серы может также выбрасываться в атмосферу на этапе сушки концентрата (в основном при сжигании топлива на горелках) и на этапе первичного рафинирования, поскольку черновая медь содержит от 0,03 до 1% растворенной серы. В газах, образующихся на этапах вторичной плавки, ввиду присутствия серы в топливе и сырьевых материалах также может присутствовать диоксид серы в небольших объемах.

3.1.2 Пыль, металлы / соединения металлов

По выбросам пыли цветная металлургия также является одной из основных отраслей-загрязнителей. Прямые и неорганизованные выбросы пыли на этапах плавки, конвертирования и рафинирования могут быть значительными. Эти выбросы имеют существенное значение, так как на соответствующих этапах технологического процесса предусмотрено удаление из меди летучих металлов, таких как цинк и свинец, а также мышьяка и кадмия, содержащихся в отходящих газах.

Выбросы металлов в существенной степени зависят от состава пыли, образующейся в рамках применяемых технологических процессов. Состав может быть различным и определяется характером технологического процесса, являющегося источником пыли, и перерабатываемого сырья. Например, пыль, образующаяся в конвертере для плавки скрапа, полностью отличается от пыли с конвертера штейна. В европейском справочнике по НДТ для предприятий цветной металлургии в качестве одного из технологических показателей (по переделам) определяются лишь общие объемы выбросов пыли, поскольку единые показатели по концентрации отдельных металлов можно установить лишь с помощью специальных исследований.

В таблице 4 на основе информации из европейских источников [3] приведено процентное соотношение металлов, содержащихся в пыли, образующейся на разных стадиях технологического процесса производства меди, а в таблице 1 — диапазоны этих величин по данным измерений в виде данных по концентрации металлических составляющих пыли в чистом газе в целом по всем технологическим процессам производства вторичной меди. Важно подчеркнуть, что они приведены как ориентировочные и не рассматриваются в качестве основы для определения технологических нормативов содержания соответствующих веществ в выбросах.

Таблица 4 – Основные составляющие пыли, образующейся при реализации технологических процессов производства меди [3]

Компонент	Пыль с ЭФ печи при плавке концентрата на штейн	Пыль шахтной печи	Пыль конвертера	Пыль с ЭФ конвертера штейна	Пыль электрической печи обеднения шлака	Пыль анодной печи
Pb, %	0,1 – 5	5 – 50	5 – 30	2 – 25	2 – 15	2 – 20
Zn, %	0,1 – 10	20 – 60	25 – 70	5 – 70	25 – 60	5 – 40
Sn, %	0,1 – 1	0,2 – 5	1 – 20	0,1 – 4	–	–
Cu, %	5 – 30	2 – 12	2 – 15	10 – 25	0,5 – 2,5	15 – 25
As, %	0,1 – 4	–	–	–	–	0,5 – 10
Ni, %	0,1 – 1	0,1 – 1	–	0,1 – 1	–	–

3.1.3 Полихлордибензодиоксины / фураны (ПХДД/Ф)

Основные экологические проблемы при производстве вторичной меди связаны с отходящими газами, образующимися при работе печей различного типа. Например, при наличии небольших количеств хлора во вторичном сырье имеется вероятность образования ПХДД/Ф, в связи с чем предпринимаются усилия по решению вопроса об уничтожении этих опасных соединений. Использование в качестве основного сырьевого материала электронного лома, содержащего невоспламеняющиеся пластиковые покрытия и элементы, может привести к образованию смешанных галогенизированных диоксинов. Условия для образования ПХДД/Ф могут возникать при переплавке/рафинировании меди, в частности при использовании ломов и стружки, содержащих примеси хлоринов, присутствующих в используемых смазочно-охлаждаемых эмульсиях.

ПХДД/Ф образуются при реагировании газообразных веществ с хлорорганическими прекурсорами. Источники углерода есть повсюду, поэтому для образования

ПХДД/Ф достаточно даже малых количеств хлора в сырье или в топливе. В связи с этим среди процессов, тяготеющих к образованию ПХДД/Ф, правда, в достаточно ограниченной степени, можно назвать процессы горения, спекания руд, плавки металлов и пирометаллургические процессы. Первоначальный синтез основной части ПХДД/Ф происходит при прохождении охлаждаемого отходящего газа через температурный интервал примерно от 40°C до 200°C в присутствии углерода, хлора, кислорода и каталитически активного металла, например, меди.

3.1.4 Летучие органические соединения (ЛОС)

Цветная металлургия не относится к перечню основных отраслей, связанных с антропогенными выбросами ЛОС [11]. Тем не менее, выбросы органических веществ могут фиксироваться на предприятиях по вторичной выплавке меди, в первую очередь, в связи с переработкой ломов, которые нередко содержат пластик (например, оплетка кабелей) или неочищенную от смазочных масел стружку. Соответственно, на предприятиях по первичной плавке меди в общем случае нет необходимости контролировать содержание в выбросах летучих органических соединений, поскольку указанные компоненты в исходном сырье для приготовления шихты отсутствуют.

В российской системе экологического регулирования предусмотрен обширный перечень ЛОС, контролировать которые в полном объеме на практике не представляется ни возможным, ни необходимым. Более того, по данным проводившегося ТРГ 3 анкетирования российских медеплавильных предприятий перечни нормируемых и контролируемых ЛОС у них различны, например:

Предприятие 1: фенол, формальдегид, керосин

Предприятие 2: бутан-1-ол, бензин (нефтяной, малосернистый) (в пересчете на углерод), керосин, метилбензол (толуол), этанол (спирт этиловый), 2-этоксипропанол, бутилацетат, пропан-2-он (ацетон), 2-Метилпропан-1-ол (изобутилен), формальдегид, 4,4-Диметил-1,3-диоксан.

При этом в форме государственного статистического наблюдения 2-ТП (воздух) отдельной позицией предусмотрено предоставление информации по суммарному объему ЛОС, как по суммарному объему выбросов ЛОС (по коду 006), так и по всем индивидуальным веществам из группы ЛОС, подлежащим государственному учету и нормированию в соответствии с действующим законодательством.

В дальнейшем для эффективного контроля ЛОС целесообразно принятие регулятором решения по общим подходам к нормированию и контролю ЛОС, возможно, аналогичным европейским.

3.1.5 Оксид углерода

В процессе плавки в печах, где необходимо поддерживать восстановительную атмосферу, могут образовываться значительные концентрации угарного газа. Это происходит, в первую очередь, при плавке высококачественной меди в шахтных печах, сопровождающейся литьем в формы или производством катанки, так как выпуск такого рода продукции требует контроля уровня кислорода для достижения наиболее высокой электрической проводимости продукции. Таким образом, процесс протекает в восстановительных условиях, и содержание окиси углерода в отходящих газах может увеличиться. Угарный газ также образуется при работе печи очистки шлака и при работе шахтной печи, а также в некоторых случаях содержится в отходящих газах.

Как показано в таблице 3, выбросы СО имеют некоторую значимость, правда, минимальную, лишь в двух из двенадцати анализируемых процессов.

3.1.6 Оксиды азота

Некоторые этапы процесса производства меди реализуются при высоких температурах с применением кислорода. Это сокращает парциальное давление азота в пламени и снижает объемы образования оксидов азота, при условии, что в очень горячих зонах азот присутствует в небольших количествах. Таким образом, контроль оксидов азота при производстве меди целесообразен на тех переделах и для тех процессов, для которых характерно применение кислородного дутья, т.е. прежде всего при выплавке вторичной меди. Согласно европейским данным стандартные уровни выбросов оксида азота при переработке вторичной меди составляют от 50 до 500 мг/нм³ в зависимости от печи и типа технологической операции. Применение высокоэффективных технологий требует установления баланса между использованием энергии и достигнутым значением NO_x.

3.2 Подход к определению маркерных веществ

На основании данных анкетирования предприятий медной подотрасли, проведенного ТРГ 3, была сформирована сводная таблица 5, отражающая практику нормирования и ПЭК по конкретным загрязняющим веществам, содержащимся в выбросах.

Таблица 5 – Контроль загрязняющих веществ из перечня ЕС на медеплавильных предприятиях в РФ [12]

Загрязняющие веще- ства	Номер предприятия								Принятие в каче- стве мар- кера	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Пыль	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Мышьяк и его соединения (в пересчете на As)	+	–	+	–	–	+	+	+	+	
Кадмий и его соединения (в пересчете на Cd)	+	–	+	+	+	–	–	–	+	
Медь и ее соединения (в пересчете на Cu)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Свинец и его соединения (в пересчете на Pb)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Другие металлы (значимые)	Fe	–	–	Fe, Ni, Mn, Cr, Al, Zn	Fe, Zn	Zn	Ni	Fe	Ni, Zn	
Ртуть и ее соединения (в пересчете на Hg)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
SO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
NO _x (в пересчете на NO ₂)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Летучие органические соединения	+	–	–	–	+	–	–	–	?	
ПХДД/Ф	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
H ₂ SO ₄	+	НП	НП	НП	НП	НП	+	+	+	(только для элек- тролиза)
Оксид углерода	+		–		–		–		–	

Необходимость контроля цинка и его соединений неоднозначна: данная позиция (для атмосферного воздуха) отсутствует в «Перечне загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды», утвержденном Распоряжением Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р [13].

Ртуть исключена в связи с отсутствием ее в составе сырья для первичного производства меди и в перечне веществ, контролируемых на предприятиях.

В сентябре 2014 г. Российская Федерация в соответствии с Распоряжением правительства РФ от 07.07.2014 г. №1242-р [14] подписала Минаматскую конвенцию по ртути [15]. В рамках данной конвенции НИИ Атмосфера проводит работу по созданию кадастра ртутных загрязнений ОС в России. Одним из компонентов работы является проведение практических исследований по определению выбросов ртути от промышленных объектов. В связи с важностью выполнения международных обязательств Российской Федерации, в случае обоснования в данной работе значимости выбросов ртути в составе выбросов медеплавильных предприятий, можно будет впоследствии добавить ртуть в перечень маркерных веществ для справочника НДТ «Производство меди».

Основным источником возможного образования ПХДД/Ф в медной промышленности является производство вторичной меди (очень загрязненные исходные материалы, содержащие хлористые и органические соединения). Основные выбросы диоксинов именно на этапе плавки ломов подтверждаются оценками агентства охраны окружающей среды США, приведенными в таблице 6.

Таблица 6 – Выбросы диоксинов при производстве меди в США [16]

Источник эмиссии	нгМЭТ/кг продукта	Всего, г/год	
		1995	1987
Производство меди из природного сырья	<0,31	<0,5	<0,5
Переплавка медного лома	3,6 – 16600	266	966

Таким образом, диоксины целесообразно измерять только на предприятиях, использующих в качестве сырья для производства меди лом меди и медных сплавов. Однако определение содержания диоксинов очень затруднительно в связи с их высокой токсичностью, низкой концентрацией и, соответственно, очень низким пределом обнаружения. Стоимость определения диоксинов чрезвычайно высока и обычно превышает 1000 долл. США на одну пробу. Кроме того в России крайне небольшое количество лабораторий способно определить диоксины [17].

Описанное выше не позволяет в настоящий момент включить диоксины в перечень

маркерных веществ. Тем не менее, исходя из опасности диоксинов и их негативного воздействия на ОС, техническая рабочая группа включила в перечень НДТ технические способы предотвращения/минимизации риска образования и эмиссии диоксинов.

Результаты выбора маркерных веществ в рамках ТРГ 3 также сопоставлялись с результатами НИР [18, 19], проведенной в 2010 году ООО «Институт «Гипроникель», для установления технологических нормативов выбросов (далее по тексту — ТНВ) Медного завода Заполярного филиала ГМК «Норильский никель» (см. таблицу 7).

Таблица 7 – Перечень маркерных веществ для определения технологических показателей

ТНВ Медного завода ЗФ ГМК «Норильский никель» [18]						Соответствие маркерным веществам в справочнике РФ
Технологический процесс Загрязняющее вещество	Сушка	Плавка	Конвертирование	Огневое рафинирование	Электролиз	
Пыль неорганическая до 20% SiO ₂	+	+	+	+		+
Сера диоксид		+	+	+		+
Углерод оксид	+	+	+	+		+
Никель оксид	+	+	+	+	Никель (II) сульфат	+
Медь (II) оксид	+	+	+	+	Медь (II) сульфат	+
Кобальт оксид	+	+	+			–
Свинец и его неорганические соединения	+	+	+			+
Оксиды азота	+	+	+	+		+
Серная кислота			+	+	+	+(только для электролиза)

В основном перечень веществ, определенный для технологического нормирования на Медном заводе компании Норникель, соответствует перечню веществ, предложенному для российского справочника по НДТ (за исключением оксида кобальта). В связи с этим следует отметить, что перерабатываемое на медном заводе сырье содержит оксид кобальта, который не характерен для сырья, перерабатываемого на других предприятиях отрасли. В соответствие с рекомендациями НИИ Атмосферы выброс оксида кобальта не считается значимым, т.к. рассчитанный удельный выброс для каждого технологического передела не превышает 0,001 кг/т. В связи с вышесказанным данное вещество было исключено из состава маркерных.

Выбросы серной кислоты для конвертирования и огневого рафинирования рассчитываются по коэффициенту конверсии от общего содержания серы, поэтому в перечень маркерных веществ (веществ для контроля) для этих переделов они не вошли.

На результаты проведенной работы по установлению ТНВ были получены заключения ФГУП «Институт «Гинцветмет», Сибирского Федерального университета, рекомендующие его к дальнейшему представлению в контролирующие органы, однако на тот момент отсутствовала соответствующая законодательная база.

Результирующий перечень маркерных веществ, характерных для производства меди, принятый для российского справочника, в сопоставлении с перечнем маркерных веществ, принятом в справочнике ЕС приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Сопоставление перечней маркерных веществ для выбросов в справочниках по НДТ ЕС и РФ

Наименование загрязняющих веществ	Контролируемые по справочнику ЕС (BAT 18)	Перечень, предложенный для справочника РФ
Пыль	+	+
Мышьяк и его соединения в пересчете на As	+	+
Кадмий и его соединения в пересчете на Cd	+	Исключено
Медь и ее соединения в пересчете на Cu	+	+
Свинец и его соединения в пересчете на Pb	+	+

Окончание таблицы 8

Наименование загрязняющих веществ	Контролируемые по справочнику ЕС (BAT 18)	Перечень, предложенный для справочника РФ
Другие металлы, если они присутствуют	+	+ (Ni, Zn)
Ртуть и ее соединения в пересчете на Hg	+	Исключено
SO ₂	+	+
NO _x в пересчете на NO ₂	+	+
Общие летучие органические соединения	+	Исключено
Летучий органический углерод	+	Исключено
Полихлордibenзодиоксины/фураны (ПХДД/Ф)	+	Исключено
H ₂ SO ₄	+	+
* Обоснование исключения см. выше		

4. МАРКЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СБРОСОВ

Используемая при производстве меди вода применяется для охлаждения металлургических агрегатов, промывки анодов и катодов, приготовления растворов для электролиза и циркулирует, в основном, в замкнутых циклах, и сброс промышленных стоков в водные объекты предприятиями отрасли незначителен. В тех случаях, когда такой сброс происходит, в стоках могут содержаться ионы таких металлов, как железо, кадмий, медь, мышьяк, никель, олово, ртуть, свинец, сурьма, цинк. Стоки также могут обладать повышенными значениями показателя кислотности за счет присутствия серной и, существенно реже и в существенно меньших объемах, соляной и плавиковой (фтористоводородной) кислот.

Для сбросов сточных вод предприятий медной промышленности вне зависимости от этапа технологического процесса установлен единый перечень маркерных загрязняющих веществ. Данный перечень из справочника ЕС был использован для сопоставления с данными, представленными российскими предприятиями. Результаты сопоставления приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Вещества, контролируемые в сбросах [12]

По справочнику ЕС	Номер российского предприятия				
	1	2	3	4	5
As	Сбросы в природные водные объекты отсутствуют	+	+	Сбросы в природные водные объекты отсутствуют	+
Cd		+	+		–
Cu		+	+		+
Hg		–	–		–
Ni		+	+		+
Pb		+	+		–
Zn		+	+		+

Ситуация по ртути аналогична ситуации по ртути для выбросов. В настоящее время ртуть не контролируется и не включена в перечень маркерных веществ. Однако при необходимости выполнения международных обязательств Российской Федерации и подтверждении содержания ртути в сбросах отечественных предприятий она будет включена в перечень дополнительно.

По предложениям членов ТРГ 3 в перечень были добавлены два маркерных показателя: взвешенные вещества и pH (см. таблицу 10).

Таблица 10 – Сопоставление перечней маркерных веществ для сбросов в справочниках по НДТ ЕС и РФ

Наименование загрязняющих веществ	Справочник НДТ ЕС	Справочник НДТ РФ
As	+	+
Cd	+	Исключено
Cu	+	+
Hg	+	Исключено
Ni	+	+
Pb	+	+
Zn	+	+
Взвешенные вещества	–	+
pH	–	+

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье рассмотрен подход к определению маркерных веществ при подготовке информационно-технологического справочника по НДТ для производства меди. Итоговые перечни маркерных веществ для выбросов и сбросов сформированы на базе перечней, приведенных в окончательной редакции проекта Справочника ЕС по НДТ для предприятий цветной металлургии (октябрь 2014 г.) с учетом особенностей отечественных предприятий. По перечням имеются положительные результаты голосования в рамках ТРГ 3. В качестве обоснования перечней маркерных веществ использованы: материалы ЕС и Международной финансовой корпорации (МФК); данные отечественных предприятий, представленные по запросам ТРГ 3; результаты НИР по установлению технологических нормативов выбросов для Заполярного филиала ГМК «Норильский никель» и ряд других источников.

Для предприятий медной подотрасли переход к регулированию на основе НДТ с учетом перечня маркерных веществ, рассматриваемого в данной статье, крайне актуален, как в связи с принятыми нормативными решениями, так и в связи с давно назревшей необходимостью рационализации (а фактически создания) системы экологического нормирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник ЕС по НДТ для производства цветных металлов – Европейское бюро НДТ – декабрь 2001. [EU BREF IN THE NON-FERROUS METALS INDUSTRIES, DECEMBER 2001]
2. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для выплавки и рафинирования цветных металлов – Международная финансовая корпорация – 2007. [[HTTP://WWW.IFC.ORG/WPS/WCM/CONNECT/504E130048855CFF8D8CDF6A6515BB18/SMELTING%2BAND%2BREFINING%2B-%2BRUSSIAN%2B-%2BFINAL.PDF?MOD=AJPERES&CACHEID=504E130048855CFF8D8CDF6A6515BB18](http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/504e130048855cff8d8cdf6a6515bb18/SMELTING%2BAND%2BREFINING%2B-%2BRUSSIAN%2B-%2BFINAL.PDF?MOD=AJPERES&CACHEID=504e130048855cff8d8cdf6a6515bb18)]
3. Справочник ЕС по НДТ для производства цветных металлов (окончательный проект второй редакции) – Европейское Бюро НДТ – октябрь 2014 [[HTTP://EIPPCB.JRC.EC.EUROPA.EU/REFERENCE/BREF/NFM_FINAL_DRAFT_10_2014.PDF](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_FINAL_DRAFT_10_2014.PDF)]
4. Отчет по наилучшим доступным технологиям (НДТ) при производстве меди [в Германии] [[HTTP://WWW.UMWELTBUNDESAMT.DE/SITES/DEFAULT/FILES/MEDIEN/PUBLIKATION/LONG/2560.PDF](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2560.pdf)]
5. Руководство по наилучшим экологическим практикам для выплавки и рафинирования цветных металлов – Министерство охраны окружающей среды Канады – 1999. [[HTTP://WWW.EC.GC.CA/LCRE-SEPA/DOCUMENTS/CODES/FAMC-BMSR/FAMC-BMSR_ENG.PDF](http://www.ec.gc.ca/lcre-sepa/documents/codes/famc-bmsr/famc-bmsr_eng.pdf)]
6. Финский экспертный отчет по наилучшим доступным технологиям (НДТ) при производстве меди и побочном производстве драгоценных металлов. Хельсинки, 1999. [[HTTPS://HELDA.HELFIN-KI.FI/HANDLE/10138/40423](https://helda.helsinki.fi/handle/10138/40423)]
7. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного

- врача РФ от 30 мая 2003 г. №114. [[HTTP://WWW.CONSULTANT.RU/DOCUMENT/CONS_DOC_LAW_42954/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_law_42954/)]
8. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 30 апреля 2003 г. №78. [[HTTP://WWW.CONSULTANT.RU/DOCUMENT/CONS_DOC_LAW_43149/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_law_43149/)]
 9. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены Приказом Росрыболовства от 18.01.2010 №20. [[HTTP://WWW.GARANT.RU/PRODUCTS/IPO/PRIME/DOC/2070984/](http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/)]
 10. Федеральный закон от 10.01.2002 №7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (с изменениями, внесенными Федеральным законом от 21.07.2014 № 219-ФЗ)
 11. Протокол об ограничении выбросов летучих органических соединений или их трансграничных потоков к Конвенции 1979 года о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния
 12. Анкеты о деятельности предприятий, собранные в рамках ТРГ 3
 13. Распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-Р
 14. Распоряжение Правительства РФ от 07.07.2014 г. №1242-Р
 15. Минаматская конвенция о ртути [[HTTP://MERCURYCONVENTION.ORG/PORTALS/11/DOCUMENTS/BOOKLETS/MINAMATA_CONVENTION_RUSSIAN.PDF](http://mercuryconvention.org/Portals/11/Documents/Booklets/Minamata_Convention_Russian.pdf)]
 16. Шелепчиков А.А. Загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксином и диоксиноподобными веществами [[HTTP://WWW.DIOXIN.RU/HISTORY/DIOXIN-INFO.HTM#_EDN7](http://www.dioxin.ru/history/dioxin-info.htm#_edn7)]
 17. Диоксинофобия: факты и домыслы// ЭкоПрогресс. – № 9. – июль 2012
 18. Технические нормативы выбросов (ТНВ) загрязняющих веществ для основных производств ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» – Том 1. Технические нормативы выбросов для технологических агрегатов
 19. Технические нормативы выбросов (ТНВ) загрязняющих веществ для основных производств ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» – Том 2. Технические нормативы выбросов для технологических переделов

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ МАРКЕРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Т.В. Гусева

ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.т.н., профессор

А. И. Захаров

заведующий кафедрой общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.

Я. П. Молчанова

доцент кафедры менеджмента и маркетинга РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.

М.А. Вартамян

доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н.

К. А. Щелчков

*ведущий инженер отдела природопользования и устойчивого развития ФГУП "ВНИИ СМТ",
руководитель секретариата ТРГ 4 "Производство керамических изделий"*

Производство керамических изделий отнесено к областям применения наилучших доступных технологий (НДТ) распоряжением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 г. № 2674-р [1]. В 2015 г. в рамках технического комитета по стандартизации «Наилучшие доступные технологии» создана техническая рабочая группа № 4 «Производство керамических изделий», эксперты которой разработали проект отраслевого информационно-технического справочника по НДТ (далее — справочник НДТ). При подготовке материалов для справочника НДТ эксперты учли результаты российских научно-исследовательских работ и пилотных проектов, выполненных при участии ведущих предприятий по производству керамических изделий (прежде всего, [2-8]), а также проанализировали значительный массив зарубежных публикаций, посвященных наилучшим доступным технологиям, экологической маркировке и анализу жизненного цикла керамических изделий (см., например, [9-17]).

Керамические изделия изготавливают из различных видов сырья, формируют различными способами, обжигают в печах разных типов, готовые изделия имеют разнообразную форму, размеры и цвет. Но основные этапы производства изделий из



керамики (технологические переделы) одинаковы для всех ее видов и включают массоподготовку (объединяет подготовку сырьевых материалов и формовочных масс), формование, сушку, обжиг (однократный или многократный в зависимости от вида изделия) и послеобжиговую обработку. Для изделий хозяйственно-бытового назначения, художественной керамики, санитарно-технических изделий и некоторых видов строительной керамики отдельной стадией является декорирование, которое может включать в себя ангобирование, глазурирование и нанесение рисунков [18, 19].

Сырье для производства керамики условно подразделяют на основное и вспомогательное. Основное сырье преобладает по содержанию и в значительной степени определяет технологические свойства перерабатываемой массы, внешний вид и технические данные готового изделия. Вспомогательное сырье регулирует технологические свойства исходных масс, способствует оптимизации технологических процессов, снижает температуру обжига, улучшает отдельные характеристики готового продукта. Сырье может быть основным или вспомогательным в зависимости от технологии производства конкретного изделия. В качестве основного сырья может быть использован как один материал, например, глинозем (Al_2O_3) для изготовления корундовой керамики, так и несколько компонентов, например, глина, кварцевый песок и полевой шпат для производства фарфоровых изделий [18, 19].

В соответствии с общей схемой производства сырьевые материалы смешивают, затем полученной массе прессованием, способами пластического формования или шликерного литья придают заданную форму. Для улучшения качества смешения и формования обычно используют воду, которая затем испаряется при сушке. Далее изделия загружают в печь (в случае печей периодического действия) либо пропускают через непрерывно действующую роликовую или туннельную печь (в последнем случае изделия предварительно помещают на вагонетки). В производстве шмота применяют вращающиеся печи.

В процессе обжига происходит необратимое изменение структуры материала, поэтому необходимо обеспечить правильный режим термообработки: скорость нагревания, продолжительность выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения. Важный фактор получения требуемых свойств изделий — правильно выбранная среда обжига. Готовую продукцию упаковывают и отправляют на склад до отгрузки потребителям [18, 19].

Глинами называют тонкодисперсные осадочные горные породы, состоящие в основном из гидроалюмосиликатных минералов и способные при замачивании водой образовывать легко деформируемую пластичную массу, которая при высыхании сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает камнеподобное состоя-

ние. Кроме гидроалюмосиликатов в глинах присутствуют различные примеси [20].

Глины являются главным, а в ряде случаев — единственным компонентом формовочных масс в производстве керамического кирпича, плитки, шамотных огнеупоров, посуды, санитарно-технических изделий; в то же время глины используют как добавку в технологии карбидкремниевых огнеупоров, муллитокорундовой, стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой и других видов керамики. В состав масс для производства изделий на основе глин могут входить один или несколько ее видов, а также так называемые «отошающие» — непластичные компоненты (измельченный кварц, полевой шпат и др.) [21].

Глины или глинистые породы (осадочные и сланцевые глины, тяжелые суглинки) в основном применяют в производстве кирпича. Органические добавки (опилки, отходы целлюлозно-бумажного производства) и неорганические вспомогательные вещества (кизельгур, перлит) вводят в изделия для увеличения объема пор. При производстве лицевого кирпича для получения требуемой окраски в формовочную массу вводят оксиды металлов (MnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3), хромиты, а также известняк ($CaCO_3$), доломит ($CaMgCO_3$). Карбонат бария ($BaCO_3$) добавляют для уменьшения высолов. В случаях аномально высокого содержания соединений серы в глине (свыше 0,5 %) в формовочную массу добавляют также известь ($CaCO_3$) для связывания оксидов серы с целью уменьшения их выбросов в атмосферу. Эти добавки вводят в твердом виде непосредственно перед формованием или в процессе массоподготовки [22].

Таким образом, основные сырьевые материалы для производства керамических изделий — это глина, кварцевый песок, полевой шпат. В качестве топлива в Российской Федерации используют преимущественно природный газ; есть некоторые сведения о применении угля, а также об использовании добавок значительного количества опилок в шихту, что можно рассматривать как шаг в направлении сокращения потребления ископаемого топлива¹.

В технологические процессы самых массовых производств керамического кирпича и плитки практически не вовлекаются вещества, в процессе термической обработки которых могут образовываться особо токсичные соединения (такие, например, как полициклические ароматические углеводороды или хлорорганические соединения). Присутствующие нередко в разрешениях на выброс ЗВ в атмосферу сажа, бенз(а)пирен, толуол, ацетон, оксиды железа, марганца, фтористый водород, углеводороды и другие вещества при инвентаризации отнесены (в основном)

на счет ремонтных участков, гаражей и т.п. Более того, как правило, установленные значения выбросов упомянутых ЗВ являются расчетными, а не измеренными.

В целом, можно предположить, что включение производства керамических изделий в перечень областей применения наилучших доступных технологий обусловлено прежде всего тем, что на предприятиях реализуются высокотемпературные технологические процессы, сопровождающиеся выбросом в воздух продуктов сгорания топлива. Это предположение соответствует позиции экспертов Европейского союза, подготовивших Справочный документ по НДТ производства керамических изделий, утвержденный в 2007 г. [9].

Российский информационно-технический справочник по НДТ представляет собой документ по стандартизации, разработанный в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых для обеспечения высокой ресурсоэффективности и экологической результативности производства керамических изделий. Естественно, уже сама задача проведения сравнительного анализа предполагает выбор ключевых показателей, связанных непосредственно с технологическими процессами производства, для сопоставления сведений, содержащихся в разрешительной, отчетной документации и в материалах, предоставленных предприятиями.

Обсуждая источники сведений о ресурсоэффективности и экологической результативности производства керамических изделий, следует начать с того, что в официальных документах федерального уровня воздействие крупных предприятий по производству керамических изделий на окружающую среду (ОС) отражено в позициях «Производство строительных материалов» (2000-2006 гг.), «Обрабатывающие производства» (2007-2013 гг.), в том числе «Производство прочих неметаллических минеральных продуктов» (2007-2013 гг.) [23]. Производство огнеупоров также могло получить отражение в разделе «Металлургическое производство и производство готовых металлических изделий». Однако раздел «Влияние основных видов отраслей экономической деятельности на состояние окружающей среды», присутствовавший в Государственном докладе за 2011 г. (равно как и в более ранние годы) [24], в Государственные доклады за 2012 и 2013 гг. уже не включен [25, 26]².

В докладах о состоянии ОС, подготовленных в субъектах федерации, в ряде случаев приводятся более детальные сведения о предприятиях-загрязнителях ОС. В некоторых докладах присутствуют данные о валовых выбросах загрязняющих веществ (ЗВ), о суммарных объемах сточных вод, поступивших в поверхностные

¹ В России функционирует предприятие по производству кирпича, на котором в качестве топлива (100%) используются отходы заготовки древесины и деревообработки, но это скорее исключение из общего правила.

² Отчёт за 2014 г. всё ещё не размещён на официальном сайте Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации.

объекты, об образовании отходов и нарушении земель. Лишь незначительное число крупных компаний, выпускающих керамические строительные материалы и огнеупоры, включено в перечень основных загрязнителей ОС в некоторых регионах России. При описании факторов воздействия обсуждаемых предприятий на ОС отмечается, в частности, рост выбросов ЗВ в воздух в период 2009–2011 гг. (упоминаются выбросы пыли, оксидов азота и серы), а также, в некоторых случаях, увеличение количества отходов производства и нарушение земель (связанное, в том числе, и с тем, что некоторые компании занимаются не только производством продукции, но и добычей полезных ископаемых). Наряду с этим в региональных докладах о состоянии ОС отмечается, что многим предприятиям удалось совершенствовать технологические процессы, внедрить новую средозащитную технику, сократить потребление воды (в том числе, в производстве огнеупоров). Показательным примером может служить размещение предприятий по производству керамического кирпича и плитки в Ленинградской области: несмотря на открытие новых площадок и рост производства, в 2012–2015 гг. областной Комитет по природным ресурсам не упоминает ни один из заводов в числе объектов, оказывающих значительное негативное воздействие на состояние ОС [27].

Несмотря на отсутствие сведений, непосредственно отражающих экологические аспекты производства керамических изделий, анализ официальных документов федерального и регионального уровня нельзя назвать безрезультатным. Чтение этих документов позволяет выделить перечень загрязняющих атмосферный воздух веществ, которые, по всей вероятности, следует считать приоритетными: монооксид углерода, диоксид серы, оксиды азота (II и IV), твердые вещества (пыль). В числе специфических веществ для отдельных регионов перечислены также летучие органические соединения, бенз(а)пирен, формальдегид, тяжелые металлы. В отношении пресных водных систем обсуждаются такие показатели, как биохимическое потребление кислорода (определяемое как БПК₅), концентрации аммонийного азота и биогенных веществ. В число токсикантов промышленного происхождения, поступающих в почвы, включены тяжелые металлы, мышьяк, фтор, нефть и углеводороды нефти, бенз(а)пирен, сульфаты и нитраты (см. например, Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году» [26]). Отметим, что значительное внимание уделено и выбросам парниковых газов.

Рассматривая список основных загрязняющих веществ, перечисленных в государственных и региональных докладах, нельзя не вспомнить о том, что в Глобальной системе мониторинга окружающей среды установлен перечень приоритетных ЗВ для программ импактного, регионального и глобального мониторинга. Для им-

пактного мониторинга воздуха в числе приоритетных мы находим диоксид серы, тропосферный озон, оксиды углерода (II и IV), ряд тяжелых металлов, асбест. Биогенные вещества, тяжелые металлы, фториды и углеводороды нефти присутствуют в списке приоритетных ЗВ для мониторинга состояния водных систем [28]. Несмотря на то, что приоритеты были установлены около сорока лет назад, основные ЗВ по-прежнему присутствуют в программах мониторинга, хотя климатическим изменениям и мониторингу выбросов парниковых газов уделяется гораздо более серьезное внимание [29]. Целевые показатели по снижению эмиссий в ОС в государствах — членах Европейского союза устанавливаются в отношении оксидов азота, оксидов серы, летучих органических соединений (кроме метана, который рассматривается как парниковый газ), аммиака, мелких частиц (PM_{2.5}) [30] и парниковых газов [31].

Таким образом, списки наиболее существенных, поступающих в ОС от антропогенных источников, приоритетных для включения в программы импактного мониторинга загрязняющих веществ в различных странах и регионах, примерно одинаковы. Но в каждом случае следует также уделять внимание особо токсичным специфическим соединениям, которые могут быть вовлечены в производственные процессы или образованы при их реализации.

При разработке справочника НДТ «Производство керамических изделий» идентификацию наиболее существенных для производства керамических изделий загрязняющих веществ проводили, следуя общему порядку определения НДТ, установленному Методическими рекомендациями по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии [32] с учетом таких факторов, как токсичность образующихся в технологических процессах ЗВ для человека, водных систем, их вклад в развитие процессов закисления и эвтрофикации водных объектов и почв, а также в общий поток выбросов парниковых газов на территории Российской Федерации.

Говоря о ключевых, наиболее существенных, приоритетных веществах, мы намеренно избегали понятия «маркерное вещество». Но не обратиться к нему нельзя. Итак, в соответствии с ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения», «Маркерное вещество — наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная связь, выбираемый по определенным критериям. Особенностью маркерного вещества является то, что по его значению³ можно оценить значения всех веществ, входящих в груп-

³ Очевидно, речь идёт о содержании маркерного вещества в той или иной среде, например, в отходящих газах или сточных водах. Вероятно, при доработке предстандарта термин будет уточнён.

пу» [33]. Понятно, что в отношении производства керамических изделий трудно говорить о маркерных веществах в таком контексте: перечень ЗВ, образующихся собственно в технологических процессах, весьма незначителен.

Тем не менее, придерживаясь общей логики идентификации наиболее значимых экологических аспектов и воздействий на окружающую среду, с некоторой натяжкой можно говорить о маркерных показателях или параметрах. Напомним, что экологический аспект — это элемент деятельности организации, ее продукции или услуг, который может взаимодействовать с ОС. Воздействие на окружающую среду — это любое изменение в ОС, положительное или отрицательное, полностью или частично являющееся результатом экологических аспектов организации [34].

Обратимся к значимым аспектам воздействия на ОС при производстве керамических изделий. При массоподготовке в воздух может выделяться пыль основных и вспомогательных сырьевых материалов. В данном случае пыль можно назвать наиболее значимым (если не единственным) представителем загрязняющих веществ вообще. Однако пыль может несколько различаться как по химическому, так и по гранулометрическому составу. В разрешительной документации российских предприятий по производству керамических изделий присутствует пыль неорганическая, содержащая 70–20% SiO_2 . Очевидно, что установка средозащитной техники на участках массоподготовки и послеобжиговой обработки изделий позволяет сократить выбросы пыли в воздух без изменения ее химического состава. Выбирая маркерный показатель, следует сосредоточить внимание на содержании пыли в отходящих газах участков массоподготовки после очистки (то есть, поступающих непосредственно в воздух). Выделение различных по химическому составу фракций не представляется целесообразным. Вопрос содержания в отходящих газах мелких частиц ($\text{PM}_{2.5}$ и PM_{10}) недостаточно изучен; сведений, позволяющих с уверенностью говорить об их образовании и выбросах в воздух, сопровождающих производство керамических изделий, нет. Тем самым, мы выбрали маркерный технологический показатель: степень очистки отходящих газов участка массоподготовки (и, для ряда подотраслей, окончательной послеобжиговой обработки изделий). Этот показатель относится к маркерной группе веществ — неорганической пыли, содержащей 70–20% SiO_2 . Определение концентрации пыли и степени очистки не представляет особой сложности, что весьма важно в контексте планирования и реализации программ производственного экологического мониторинга и контроля.

Основным технологическим показателем, характеризующим ресурсоэффективность производства керамических изделий, является удельное потребление энергии. Этот параметр удобнее, чем показатели энергоэффективности, которые классически должны описываться в размерности массы выпущенной продукции

на единицу использованной энергии. Основная доля энергии расходуется на обжиг изделий, эта энергия на подавляющем большинстве предприятий получается за счет сжигания природного газа. Кроме того, в производственных процессах используется электроэнергия. Технологический показатель, определяемый как удельное потребление энергии на единицу массы выпущенной продукции (ГДж/т) удобен для проведения сравнительного анализа предприятий, в том числе и оценки доли рекуперированного тепла, использованного в процессе сушки. Кроме того, этот показатель можно использовать для расчета выбросов парниковых газов, так как основной поток диоксида углерода, образующегося при производстве керамических изделий, обусловлен именно сжиганием топлива. Несмотря на то, что, по всей вероятности, в Российской Федерации выбросы парниковых газов не будут включены в комплексные экологические разрешения, то, что их образование принято во внимание при выборе одного из показателей (в данном контексте — маркерного), в целом соответствует рекомендациям Министерства промышленности и торговли Российской Федерации [32]. Определение расхода природного газа и электроэнергии организованы на всех предприятиях, хотя, как свидетельствуют результаты анкетирования предприятий, выделение затрат энергии на осуществление основных производственных процессов в некоторых случаях вызывало сложности.

В процессе сжигания природного газа (прежде всего, для проведения процессов сушки и обжига изделий), как уже неоднократно было отмечено, в воздух поступают продукты сгорания (в том числе неполного сгорания): оксиды углерода (загрязняющим веществом в его традиционном смысле является только монооксид углерода), оксиды азота (образующиеся прежде всего за счет окисления азота воздуха), а также летучие органические соединения (ЛОС, в первую очередь, углеводороды C1–C4). Если говорить о полноте сжигания топлива, то монооксид углерода можно считать маркером группы, в которую входит как собственно CO, так и ЛОС. Надежных сведений о количественных характеристиках выбросов ЛОС предприятиями по производству керамических изделий нет, тем более, что и состав широкой группы веществ, называемой в целом летучими органическими соединениями, далеко неоднозначен.

Следует подчеркнуть, что ни монооксид углерода отдельно, ни оксиды азота отдельно не могут служить маркерами условий сжигания топлива; при изменении температуры и соотношения «природный газ : воздух» меняется и соотношение между содержанием монооксида углерода и оксидов азота в отходящих газах. Кроме того, чем выше полнота сгорания топлива, тем более высокой энергоэффективности производства удастся достичь предприятию.

В случае использования сырья с высоким содержанием соединений серы

в воздух могут поступать оксиды серы (преимущественно — диоксид). При этом следует подчеркнуть, что в процессе сбора информации при подготовке справочника НДТ сведения о выбросах диоксида серы предоставили немногие отечественные предприятия.

С точки зрения массы и приведенной массы (с учетом таких условных показателей токсичности как предельно допустимые концентрации ЗВ в воздухе рабочей зоны и в воздухе населенных пунктов [35, 36])⁴ выбрасываемых в воздух загрязняющих веществ наиболее значимыми являются оксиды азота и монооксид углерода.

Приведенную массу выбросов ЗВ рассчитывают с учетом поправки на опасность воздействия на человека следующим образом [37]:

$$\alpha_i^{опас} = \left(\frac{ПДК_{ссСО}}{ПДК_{сси}} \cdot \frac{ПДК_{пзСО}}{ПДК_{пзи}} \right)^{0,5}$$

Полученные результаты приведены в таблице 1. Подчеркнем, что приведенные данные характеризуют диапазоны наиболее характерных значений удельных выбросов, взятых из анкет принявших участие в сборе информации предприятий. Однако можно предположить, что практически все значения удельных масс выбросов основаны на расчетных концентрациях соответствующих веществ в отходящих газах, а не на результатах измерений.

Таблица 1 – Характеристики основных загрязняющих веществ

Загрязняющее вещество	Характеристики выброса в производстве кирпича		Характеристики выброса в производстве плитки	
	Удельная масса, кг / т продукции	Удельная приведенная масса, усл. кг / т продукции	Удельная масса, кг/ т продукции	Удельная приведенная масса, усл. кг / т продукции
NO ₂	0,01 - 0,7	0,27 - 19	0,06 - 0,6	1,62-16,2
NO	0,01 - 0,08	2,1 - 17	0,02 - 0,2	0,42-4,2
SO ₂	≤ 1,3	≤ 14	≤ 0,1	≤ 1,1
CO	0,12 - 7,0	0,12 - 7,0	0,11 - 3,5	0,11 - 3,5

⁴Приведенная масса выброса загрязняющих веществ в течение долгого времени использовалась при оценке эколого-экономического ущерба от загрязнения атмосферы. Не обсуждая вопросы монетизации ущерба, отметим, что учёт относительной опасности загрязняющих веществ (по отношению к «эталонному веществу – монооксиду углерода) представляется вполне оправданным.

Таким образом, к основным загрязняющим веществам, поступающим в атмосферный воздух при производстве керамических изделий, следует отнести оксиды азота, монооксид углерода и пыль; для предприятий, использующих сырье с высоким содержанием соединений серы, целесообразно также учитывать присутствие в составе отходящих газов диоксида серы. С позиций представительности и значимости их можно считать маркерными (но пыль называть веществом все же не следует).

С точки зрения получившего более широкое распространение понимания маркерных веществ как тех, которые не только характерны для конкретного производства, но и отличают его от других, позволяют выделить вклад рассматриваемого предприятия в загрязнение ОС, оксиды азота, монооксид углерода и пыль таковыми не являются. Действительно, эти ЗВ поступают в атмосферный воздух от множества передвижных и стационарных источников загрязнения. Но, с другой стороны, никаких особенных, исключительных, узнаваемых веществ, поступающих в воздух от предприятий по производству керамических изделий, как уже сказано, выделить нельзя.

В настоящее время существуют надежные газоанализаторы для определения монооксида углерода, оксидов азота и серы, однако вопрос целесообразности автоматических измерений требует особого обсуждения. В целом, подходы к организации программ производственного экологического мониторинга и контроля для предприятий по выпуску керамических изделий должны быть согласованы в процессе разработки соответствующего информационно-технического справочника и отраслевых приложений к нему.

Обращаясь к теме маркерных веществ в производственных сточных водах, необходимо прежде всего подчеркнуть, что в самом массовом производстве — производстве кирпича — они практически не образуются. Исключением служат сточные воды от промывки оборудования, мытья полов в цехах. Вопросу их использования на участках массоподготовки были посвящены диссертационные работы, выполненные в СССР еще в 80-е годы [38]. Хозяйственно-бытовые сточные воды либо очищаются на самих предприятиях (особенно в тех случаях, когда они расположены в небольших рабочих поселках), либо передаются на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов. В других производствах следует говорить прежде всего о присутствии в производственных сточных водах взвешенных частиц. Выделять в составе этих частиц соединения тех или иных металлов (как правило, пигментов) нет смысла: во-первых, они труднорастворимы в воде, а во-вторых, спектр веществ может меняться. В ряде производств (например, в производстве керамической плитки) существует возможность организации водооборота при условии предварительной очистки производственных сточных вод от взвешенных частиц. В целом, содержание взвешенных частиц

можно было бы назвать маркерным параметром (отражающим присутствие целой группы веществ), но только в том случае, когда речь идет о сбросе сточных вод после очистки в природные водные объекты. В анкетах предприятий, поступивших в ТРГ 4 в процессе сбора информации, состав сточных вод описан такими параметрами, как БПК₅, ХПК, содержание взвешенных веществ, углеводородов нефти и пр. Приходится сделать вывод о том, что специалисты включили в анкеты описание хозяйственно-бытовых, а также, вероятно, ливневых сточных вод или отразили факты смешения потоков сточных вод разного генезиса. Так или иначе, маркерное вещество для описания производственных сточных вод производства керамических изделий выделить не представляется возможным; маркерным показателем для некоторых подотраслей с натяжкой можно считать содержание взвешенных веществ.

В заключение отметим, что вопрос выбора маркерных показателей для любого производства достаточно сложен и не всегда имеет однозначное решение. Такие маркеры, как присутствие свободного хлора в воде принимающего водного объекта при поступлении производственных сточных вод текстильных предприятий, применяющих хлорное отбеливание целлюлозы, или накопление соединений свинца в почвах и растительности в зоне воздействия хрустальных заводов, встречаются редко и стали уже хрестоматийными примерами [39]. В контексте разработки информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям и идентификации технологических показателей (в том числе, «привязанных» к маркерным веществам) следует говорить именно о существенных, характеризующих технологические процессы, поступающих в ОС в значительных количествах, надежно определяемых современными аналитическими методами веществах или параметрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 г. № 2674-р «Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий»
2. Баженов Ю. М., Алимов Л. А., Воронин В. В., Трескова Н. В. Проектирование предприятий по производству строительных материалов и изделий. М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2005. 472 с.
3. Ашмарин Г. Д. Состояние и перспективы развития производственной базы керамических стеновых материалов в России // Строительные материалы: Бизнес. 2006. № 7. С. 24-27.
4. Захаров А. И., Бегак М. В. Программа гармонизации экологических стандартов как инструмент повышения эффективности производства строительной керамики // Строительные материалы. 2009. № 4. С. 17-19.
5. Захаров А. И., Бегак М. В., Гусева Т. В., Вартанян М. А. Перспективы повышения энергетической и экологической результативности производства изделий из керамики // Стекло и керамика. 2009. № 10. С. 19-25.
6. Сальников В. С., Ерзин О. А., Курский С. С. Управление энергопотреблением технологического

комплекса производства керамических изделий // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2009. № 4. С. 229-232.

7. Бегак М. В., Боравская Т. В., Руут Ю., Молчанова Я. П., Захаров А. И., Сивков С. П. Наилучшие доступные технологии и комплексные экологические разрешения: перспективы применения в России. / Под ред. М. В. Бегака. М.: ООО «ЮРИНФОР-ПРЕСС», 2010. 220 с.
8. Гусева Т. В., Бегак М. В., Молчанова Я. П., Аверочкин Е. М., Вартанян М. А. Перспективы внедрения наилучших доступных технологий и перехода к комплексным экологическим разрешениям в производстве стекла и керамики // Стекло и керамика. 2014. № 7. С. 26-36.
9. REFERENCE DOCUMENT ON BEST AVAILABLE TECHNIQUES IN CERAMIC MANUFACTURING INDUSTRY. THE EUROPEAN IPPC BUREAU, 2007. URL: [HTTP://EIPPCB.JRC.EC.EUROPA.EU/REFERENCE/BREF/CER/BREF_0807.PDF](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CER/BREF_0807.PDF).
10. BACKGROUND DOCUMENT FOR LIFE-CYCLE GREENHOUSE GAS EMISSION FACTORS FOR CLAY BRICK REUSE AND CONCRETE RECYCLING. EPA. 2003. URL: [HTTP://EPA.GOV/EPAWASTE/CONSERVE/TOOLS/WARM/PDFS/CLAYBRICKANDCONCRETE_11_07.PDF](http://epa.gov/epawaste/CONSERVE/TOOLS/WARM/PDFS/CLAYBRICKANDCONCRETE_11_07.PDF).
11. GONZÁLEZ I., GAL N E., MIRAS A. FLUORINE, CHLORINE AND SULPHUR EMISSIONS FROM THE ANDALUSIAN CERAMIC INDUSTRY (SPAIN). PROPOSAL FOR THEIR REDUCTION AND ESTIMATION OF THRESHOLD EMISSION VALUES // APPLIED CLAY SCIENCE. 2006. VOL. 32. ISSUES 3-4. P. 153-171.
12. KORONEOS C., DOMPROS A. ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF BRICK PRODUCTION IN GREECE // BUILDING AND ENVIRONMENT. 2007. № 42. P. 2114-2143.
13. WATARI K., NAGAOKA T., SATO K., HOTTA Y. A STRATEGY TO REDUCE ENERGY USAGE IN CERAMIC FABRICATION: NOVEL BINDERS AND RELATED PROCESSING TECHNOLOGY // SYNTHESIOLOGY – ENGLISH EDITION. 2009. VOL. 2. №2. P. 132-141.
14. BENVENISTE G., GAZULLA C., FULLANA P. SECTORAL LIFE CYCLE ANALYSIS OF CERAMIC TILE. CASTELLON: QUALICER'10. 2010. 24 p.
15. BOVEAA M. D., D AZ-ALBOA E., GALLARDOA A., COLOMERA F. J., SERRANO J. ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF CERAMIC TILES: IMPROVEMENT PROPOSALS // MATERIALS & DESIGN. 2010. VOL. 31, IS. 1. P. 35-41.
16. EBRD SUB-SECTORAL ENVIRONMENTAL AND SOCIAL GUIDELINES. CLAY, CERAMIC AND REFRACTORY MATERIALS. URL: [HTTP://WWW.EBRD.COM/ENVIRONMENT/E-MANUAL/SUBSECS/CERAMIC.PDF](http://www.ebrd.com/environment/e-manual/SUBSECS/CERAMIC.PDF).
17. ALMEIDA M., DIAS A.G., CASTANHEIRA E., ARROJA L. ENVIRONMENT PRODUCT DECLARATION IN CERAMIC MATERIALS AS SUSTAINABILITY TOOL // CENTRE OF ENVIRONMENTAL AND MARINE STUDIES. UNIVERSITY OF AVEIRO. URL: [HTTPS://WWW.GOOGLE.NL/WEBHP?SOURCEID=CHROME-INSTANT&ION=1&ESPV=2&IE=UTF-8#Q=ALMEIDA+ENVIRONMENT+PRODUCT+DECLARATION+IN+CERAMIC+MATERIALS+AS+SUSTAINABILITY+TOOL](https://www.google.nl/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=ALMEIDA+ENVIRONMENT+PRODUCT+DECLARATION+IN+CERAMIC+MATERIALS+AS+SUSTAINABILITY+TOOL).
18. Химическая технология керамики / Под ред. И. Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2012. 496 с.
19. Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. Киев: Высшая шк., 1990. 399 с.
20. Салахов А. М., Салахова Р. А. Керамика для технологов. Казань: Изд-во Казананского гос. технол. ун-та. 2010. 232 с.
21. Кульметьева В. Б., Порозова С. Е. Керамические материалы: получение, свойства, применение. Пермь: Изд-во Пермского гос. технического ун-та, 2009. 236 с.
22. Кошляк Л. Л., Калиновский В. В. Производство изделий строительной керамики. М.: Высшая школа, 1990. 207 с.
23. Государственные доклады о состоянии и об охране окружающей среды Российской

Федерации. Официальный сайт Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1101>

24. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году. М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2012. 353 с.
25. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году. М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2013. 472 с.
26. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году. М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2014. 455 с.
27. Информация о состоянии окружающей среды в Ленинградской области [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nature.lenobl.ru/programm/rept?id=38698>.
28. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 365 с.
29. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAM. GEMS WATER. QUALITY CONTROL. URL: <http://www.unep.org/gemswater/>.
30. EMISSIONS OF THE MAIN AIR POLLUTANTS IN EUROPE. URL: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/main-anthropogenic-air-pollutant-emissions/assessment>.
31. THE POLICY CLIMATE INTERACTIVE. EUROPEAN UNION. URL: <http://www.thepolicyclimate.org/re-gions/eu/subjects/emissions>
32. Методические рекомендации по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии (утверждены приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 марта 2015 г. № 665).
33. ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».
34. ISO 14001:2015. ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEMS – REQUIREMENTS WITH GUIDANCE FOR USE.
35. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30.05.2003 № 114 (ред. от 12.01.2015) «О введении в действие ГН 2.1.6.1338-03» (вместе с «ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы»), утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 21.05.2003).
36. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30.04.2003 № 76 «О введении в действие ГН 2.2.5.1313-03 (вместе с ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы»), утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003.
37. Колоярцева Е. В., Ермоленко Б. В. Анализ существующих методов эколого-экономической оценки воздействия предприятий на окружающую среду // Успехи химии и химической технологии. Том XXII. 2008. № 13 (93). С. 47-52.
38. Вербавичус Э. Б. Обезвреживание и использование токсичных промышленных отходов при производстве керамических материалов: автореферат дис. ... кандидата технических наук : 11.00.11 / Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. М, 1989. 20 с.
39. Гусева Т. В., Веницианов В., Молчанова Я. П. Маркерные показатели в оценке состояния водных объектов при малой антропогенной нагрузке (на примере р. Пры) // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 4. С. 342-349.

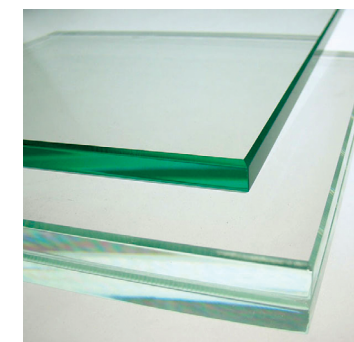
ВЫБОР МАРКЕРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ХОДЕ ПОДГОТОВКИ ИНФОРМАЦИОННО- ТЕХНИЧЕСКОГО СПРАВОЧНИКА ПО НАИ- ЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ «ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛА»

С. В. Секин
В. И. Литвин
В.Н. Цевелев

Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство стекла» (далее ИТС) представляет собой документ по стандартизации, разработанный в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых для обеспечения высокой ресурсоэффективности и экологической результативности производства стекла.

В ходе разработки ИТС были проанализированы отечественные и зарубежные источники, характеризующие производство стекла с точки зрения воздействия на окружающую среду (ОС) [1-4].

Производство стекла включает в себя несколько подотраслей, и каждая характеризуется своими особенностями как с точки зрения производства, так и с позиций воздействия на окружающую среду (ОС). Основные процессы, реализуемые при изготовлении различных видов продукции, включают подготовку шихты, высокотемпературную варку стекольной массы, выработку и отжиг стеклоизделий. Данные виды деятельности являются приоритетными экологическими аспектами, контролируемыми в рамках систем экологического менеджмента предприятий, и преимущественно сопровождаются выбросами загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Подчеркнем, что экологические аспекты представляют собой в данном случае элементы деятельности, взаимодействующие с ОС [5].



В технологических процессах производства стекла вода используется для охлаждения, промывки оборудования и различных видов обработки изделий, после чего загрязняющие вещества попадают в окружающую среду со сточными водами с предприятий. В большинстве подотраслей состав сточных вод напрямую зависит от состава исходной воды, поступающей на предприятия; в число соединений, приносимых в результате реализации технологических процессов, могут входить взвешенные вещества и, в некоторых подотраслях, поверхностно-активные вещества и углеводороды.

Еще одним экологическим аспектом (не отличающимся высокой значимостью) в производстве стекла является образование отходов производства, которые используются повторно или в небольших количествах вывозятся для размещения на полигоны.

С учетом приоритетных экологических аспектов для различных подотраслей производства стекла в ходе разработки ИТС предложен ряд технологических показателей (в размерности удельного (на единицу сваренной стекломассы) потребления энергии и удельных выбросов основных загрязняющих веществ. Предполагается, что эти технологические показатели будут использованы для установления нормативов и определения условий комплексных экологических разрешений для предприятий стекольной промышленности. Для выбора параметров, подлежащих производственному экологическому мониторингу и контролю в производстве стекла, были рекомендованы основные маркерные показатели — наиболее существенные характеристики приоритетных экологических аспектов и соответствующих им воздействий на окружающую среду. Отметим, что такое понимание в целом не противоречит термину, установленному ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии». Термины и определения: «Маркерное вещество — наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная связь, выбираемый по определенным критериям. Особенностью маркерного вещества является то, что по его значению можно оценить значения всех веществ, входящих в группу» [6]. Понятно, что в отношении производства стекла сложно говорить о маркерных веществах в таком контексте: перечень загрязняющих веществ, образующихся собственно в технологических процессах, весьма незначителен.

Пыль неорганическая (суммарно) является типичным для стекольного производства фактором воздействия на ОС во всех подотраслях стекольной промышленности. Выброс в атмосферный воздух пыли является результатом операций по транспортировке, обработке, хранению и смешиванию компонентов сырья; также следует учитывать выброс компонентов шихты с отработанными печными газами [1, 3].

Основными причинами выбросов оксидов азота (NO_x) являются их образование из азота воздуха при сжигании топлива, распад азотных соединений в шихте и окисление азота, содержащегося в топливе. Монооксид углерода (CO) образуется в небольших количествах при нормальном режиме работы печей, однако при перепадах пламени его образование возрастает многократно, но кратковременно [1, 2].

Присутствие оксидов серы (преимущественно SO_2) в отходящих газах стекловаренных печей определяется содержанием соединений серы в топливе (для природного газа обычно небольшим) и в сырьевых материалах [1-4]. Однако, в настоящее время отсутствуют надежные данные о физико-химических процессах образования оксидов серы, в связи с чем их не следует относить к маркерным веществам до проведения исследований процессов образования и разработки надежных методик определения их количества.

Источники выбросов в атмосферу HCl и HF , за исключением производства специальных сортов стекла, обычно связаны с присутствием в сырьевых материалах примесей (например, хлорида натрия или кальция) и реже — с присутствием в шихте незначительного количества фторида кальция (CaF_2) [1, 2]. По оценкам специалистов, имеющих многолетний опыт работы в отрасли, металлы и соединения HCl и HF не следует считать характерными для отечественных предприятий.

Выброс металлов в окружающую среду — специфическая черта для некоторых подотраслей (например, производства свинцового хрусталя и цветного стекла). Незначительное количество тяжелых металлов может присутствовать в качестве примесей в некоторых сырьевых материалах и стеклосебе. В справочном документе по НДТ, выпущенном в Европейском Союзе в 2013 году, и в Заключении по НДТ указано, что суммарные удельные выбросы таких элементов, как As, Se, Co, Ni, Cd, Se, Cr, Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn (в зависимости от вида сортового стекла и изделий из него) могут достигать 3-5 г/т продукции. Удельные выбросы свинца также достигают нескольких граммов на тонну продукции и образуются как при подготовке шихты и стекловарении, так и при обработке изделий [1].

Маркерными показателями состава сточных вод в некоторых подотраслях производства стекла могли бы стать взвешенные вещества, однако в настоящее время нет надежных данных, чтобы установить технологические параметры для этих маркерных показателей.

Следует подчеркнуть, что в мониторинге загрязнения окружающей среды также применяется термин «маркерные показатели» как наиболее существенные для оценки качества той или иной среды. Причем в конкретных случаях всегда встает вопрос о том, каким образом следует выбирать маркерные характеристики и подлежат ли они нормированию. Авторы ряда работ, выполненных на рубеже XX-XXI вв., предла-

гали подходы к выбору маркерных показателей и их нормированию в объектах ОС с использованием функции желательности [7-9].

Однако при решении обратной задачи — определении маркерных веществ для установления технологических показателей и выбора параметров, подлежащих производственному экологическому мониторингу и контролю, должны использоваться иные подходы. Прежде всего внимание следует уделять мерам, направленным на предотвращение и (или) сокращение негативного воздействия на ОС, и наиболее просто и надежно определяемым параметрам, характеризующим приоритетные экологические аспекты производства. Поэтому следует сделать вывод, что при выборе маркерных показателей целесообразно ограничиться основными загрязняющими веществами, поступающими в ОС на стадии приготовления шихты, в процессе стекловарения и при обработке изделий. К этим веществам следует отнести пыль (косвенно этот, по сути, интегральный показатель будет характеризовать и потери соединений тяжелых металлов), оксиды азота и монооксид углерода.

В ходе пилотных проектов, которые могут быть организованы при участии российских стекольных предприятий, целесообразно не только уточнить перечень маркерных параметров и значения технологических показателей, но и разработать проект национального стандарта по производственному экологическому контролю. Обсуждение подходов к выбору, порядку измерения и интерпретации полученных значений маркерных показателей позволит сформировать согласованную с заинтересованными сторонами основу для оценки соответствия предприятий стекольной промышленности требованиям наилучших доступных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) REFERENCE DOCUMENT FOR THE MANUFACTURE OF GLASS, 2013. URL: [HTTP://EIPPCB.JRC.EC.EUROPA.EU/REFERENCE/BREF/GLS_ADOPTED_03_2012.PDF](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/GLS_ADOPTED_03_2012.PDF).
2. ENERGY AND ENVIRONMENTAL PROFILE OF THE U.S. GLASS INDUSTRY. ENERGETICS, 2002. URL : [HTTP://WWW.NREL.GOV/DOCS/FY02OSTI/32135.PDF](http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32135.pdf).
3. Бухгалтер Л.Б., Акользин А.П., Михайленко Н.Ю. Методологические подходы разработки экологически безопасных производств в стекольной промышленности // Экология и промышленность России. 2000. № 11. С.27-29.
4. Шапилова М.В., Тимофеева И.Т. Охрана окружающего воздуха в стекольной промышленности. М.: Легпромбытиздат, 1992.
5. Чехов О.С., Назаров В.И., Калыгин В.Г. Вопросы экологии в стекольном производстве. — М.: Легпромбытиздат, 1990.
6. ISO 14001:2015 ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEMS — REQUIREMENTS WITH GUIDANCE FOR USE.
7. ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».
8. Федоров В.Д. Оценка приоритета в ряду загрязнителей // Всесторонний анализ окружающей природной среды. — М.: Госкомгидромет, 1992. С. 138-144.

9. Тютюрев В. А., Шуман В. Н. Альго-тест для оценки качества водной среды с использованием функции желательности // Труды Всероссийской конференции «Экология химических производств». Москва, 1997. С. 64-66.

9. Гусева Т.В., Печников А.В., Цевелев В.Н. Оценка влияния хрустальных производств на распределение свинца на прилегающих территориях. Химическая промышленность, 1994. № 6. С.78-83.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА МАРКЕРОВ В СПРАВОЧНОМ ДОКУМЕНТЕ ПО НДТ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

С.П. Сивков

к.т.н.

Е.Н. Потапова

д.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева

Производство цемента может осуществляться способами, различающимися потреблением тепла (топлива), электрической энергии и природных материальных ресурсов. Сам процесс производства цемента сопровождается эмиссией в окружающую среду различных веществ и физических явлений, оказывающих негативное влияние на экологию: пыли, вредных и токсичных газов, соединений металлов, органических веществ, а также шума, запаха и т.п. (рисунок 1). Наибольший объем загрязняющих веществ выбрасывается на стадии обжига портландцементного клинкера. Сбросов загрязняющих веществ в водоемы и образование твердых отходов при производстве цемента практически не происходит.



Использование полного перечня особенностей производства, выбросов вредных веществ или физических явлений для сравнения технологий с целью выбора наилучших из них, обеспечивающих максимальную защиту окружающей среды, является чрезвычайно сложной или практически невыполнимой задачей.

Федеральным законом от 21 июля 2014 г. № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» определено, что измерения при осуществлении производственного экологического контроля производятся в отношении маркерных загрязняющих веществ, определяемых для контроля загрязнения окружающей среды в зависимости от применяемых технологических процессов [1]. Само определение термина «маркерное вещество», представлено в п. 2.17 ПНСТ 22-2014 [2] как «наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная взаимосвязь, выбираемый по определенным критериям. Особенностью маркерного вещества является то, что по его значению мож-

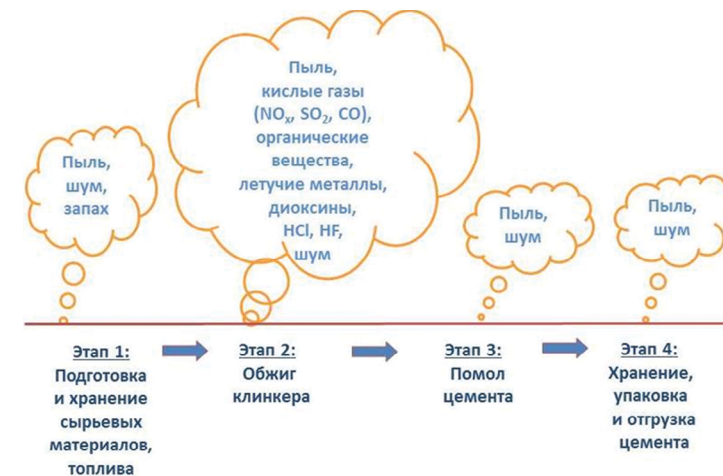


РИСУНОК 1 – Основные выбросы при производстве цемента

дотвращения и сокращения негативного воздействия на окружающую среду ..., включая соответствующие *параметры экологической результативности, ресурсо- и энергоэффективности, а также экономические показатели*¹. По нашему мнению, при выборе показателей, характеризующих тот или иной технологический процесс, прием или метод при производстве цемента и их влияние на окружающую среду следует использовать не термин «маркерное вещество», а термин «маркер» в более широком его смысле, в частности показатели ресурсо- и энергоэффективности производства, связанные с экологией производства цемента.

С учетом опыта разработки европейских справочных документов по наилучшим доступным технологиям при производстве цемента [3] предлагается использовать следующие маркеры:

- *маркеры* — *показатели технологической эффективности производства*, обобщенные параметры процесса производства цемента, оказывающие значительное влияние на экологию. В качестве таких маркеров предлагается использовать:
 - удельный расход сырьевых материалов на производство 1 т портландцементного клинкера и портландцемента;
 - удельный расход тепла (топлива) на обжиг 1 т портландцементного клинкера;
 - удельный расход энергии на производство 1 т портландцемента

¹ Выделено авторами статьи

- *маркеры* — вещества или физические явления, возникающие при производстве цемента, эмитируемые в окружающую среду и наносящие ощутимый экологический вред окружающей среде и здоровью человека. В качестве таких маркеров предлагается использовать:

- выбросы в атмосферу:

- пыли;
- оксидов азота NO_x ;
- диоксида серы SO_2 ;
- оксида углерода CO ;

- уровень шума

Ниже приводятся обоснования выбора маркеров, предложения по периодичности их контроля и нормативам показателей.

Удельный расход сырьевых материалов на производство 1 т портландцементного клинкера и портландцемента. Данный маркер напрямую связан с ресурсоемкостью процесса производства цемента. Основными природными материалами для производства цемента являются известняк и глина, в меньшей степени — природный гипсовый камень или ангидрит, природные кремнеземсодержащие породы. Суммарный расход природных материалов достигает 1,50 — 1,57 т/т цемента. Между тем природные материалы могут быть частично заменены на промышленные отходы. При этом не только снижается потребление невозобновляемых природных ресурсов, но и уменьшается ущерб окружающей среде, наносимый отвалами промышленных отходов. Кроме того, поскольку техногенные материалы зачастую подвергаются предварительному обжигу, их использование в составе цемента приводит к снижению выбросов важнейшего парникового газа — диоксида углерода CO_2 . Чем ниже удельный расход природных сырьевых материалов и выше доля промышленных отходов на производство 1 т портландцементного клинкера и портландцемента, тем выше экологическая результативность рассматриваемой технологии.

Удельный расход тепла (топлива) на обжиг 1 т портландцементного клинкера. Этот маркер отражает энергоемкость, точнее, топливеемкость процесса производства цемента. Чем ниже удельный расход топлива на обжиг портландцементного клинкера, тем ниже выбросы CO_2 и других вредных газообразных веществ на тонну произведенной продукции.

Удельный расход тепла зависит, главным образом, от способа производства цемента (мокрого, сухого или комбинированного). Дополнительным способом экономии тепла при обжиге клинкера является использование альтернативного топлива — топливосодержащих отходов. Благодаря высокой температуре в печи для обжига портландцементного клинкера (до 1500 °C) в ней можно сжигать практиче-

ски любые, в том числе высокотоксичные отходы, без нанесения заметного ущерба окружающей среде. Способствует снижению удельного расхода тепла на обжиг клинкера и широкое использование различных промышленных отходов в качестве сырьевых компонентов или минеральных добавок к цементам.

Удельный расход электроэнергии на производство 1 т портландцемента. Данный маркер отражает энергоэффективность процесса производства цемента. Чем ниже удельный расход электрической энергии на производство цемента, тем ниже экологический ущерб, наносимый окружающей среде при генерации этой энергии на электрических станциях

На потребление электрической энергии при производстве цемента влияет, главным образом, объем перерабатываемых материалов и конструкция помольных агрегатов. Использование современных мельниц в сочетании с пресс-валками позволяет снизить удельный расход энергии на помол материала почти в два раза. Для поиска источников повышенного потребления энергии и ее оптимизации в настоящее время широко используют системы энергетического менеджмента.

Таким образом три вышеперечисленных маркера — показатели технологической эффективности процесса производства цемента — являются обобщающими параметрами, связанными (напрямую или косвенно) с экологическим ущербом окружающей среде, вызываемым выбросами парниковых газов и потреблением невозобновляемых природных ресурсов.

Что касается выбора перечня маркеров — веществ или физических явлений, то с производством цемента чаще всего ассоциируются выбросы пыли, поскольку технология его производства включает в качестве обязательного процесса тонкое измельчение материалов. Однако производство цемента — это одновременно и высокотемпературный процесс, для которого ключевыми загрязняющими веществами являются выбросы оксидов азота NO_x и углерода CO . Кроме того, при высокотемпературном процессе синтеза портландцементного клинкера может происходить разложение исходных сырьевых материалов, в том числе с выделением экологически вредных газообразных веществ и соединений, например диоксида серы SO_2 , галогенов (HCl , HF) и металлов с высокой летучестью. В зарубежной практике в качестве дополнительных маркеров при производстве цемента используются выбросы органических веществ и полихлорированных дифензоп-диоксинов (ПХДД) и дифензофуранов (ПХДФ). Однако роль этих маркеров велика только в случае широкого использования отходов производства различного происхождения в качестве сырьевых материалов или альтернативного топлива, что пока не характерно для цементной промышленности РФ.

Выбросы пыли. Источники выбросов пыли на цементных заводах могут быть стационарными, когда координата источника выброса не изменяется во времени,

и передвижными (нестационарными), например автотранспорт. Источники выбросов пыли подразделяются также на организованные и неорганизованные. Из организованного источника пыль поступает в атмосферу через специально сооруженные газоходы, воздухопроводы и трубы. Неорганизованный источник образуется в результате нарушения герметичности оборудования. К неорганизованным источникам относят дороги, автостоянки, склады сыпучих материалов и другие площадные источники [4].

Основным источником организованных выбросов пыли на цементных заводах являются вращающиеся печи, клинкерные холодильники, мельницы сухого помола (цементные, угольные), цементные силоса, установки для тарирования и отгрузки цемента. Неорганизованные выбросы пыли возникают при дроблении, транспортировке, складировании сухих материалов, при их подаче в бункера мельниц, движении автотранспорта по дорогам.

Поскольку основной объем запыленных газов при производстве цемента образуется в процессе обжига клинкера во вращающихся печах, то в качестве маркера предлагается использовать прежде всего выбросы пыли из вращающихся печей, установив для этого соответствующие нормативы, при одновременном принятии мер по минимизации выбросов пыли из других организованных и неорганизованных источников.

Выбросы пыли также могут являться обобщающим маркерным веществом, так как с ними связаны выбросы большинства нелетучих или малолетучих тяжелых металлов, соединений серы, галогенов и диоксинов.

Контроль выбросов пыли из печей необходимо осуществлять периодически, согласно графику производственного контроля на основании норм, установленных в нормативных документах.

Рекомендуется также установить отдельные нормативы по выбросам пыли для действующих цементных заводов с годом ввода в эксплуатацию после 2008 г., оснащенных современным пылеулавливающим оборудованием, и действующих цементных заводов с годом ввода в эксплуатацию до 2008 г. Для стимулирования проведения реконструкции таких предприятий рекомендуется установить на начальном этапе более щадящие нормативы выбросов с постепенным их ужесточением и приближением к нормативам выбросов пыли для предприятий, введенных в эксплуатацию после 2008 г.

Выбросы оксидов азота NO_x . Оксиды азота NO_x представляют собой одно из ключевых загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу при производстве цемента. Они являются одним из основных загрязняющих веществ, образующимся при высокотемпературных процессах, к которым относится и обжиг клинкера во вращающихся печах.

Различают три способа образования и три вида оксидов азота при обжиге портландцементного клинкера — так называемые тепловые, быстрые и топливные NO_x . Тепловые и быстрые оксиды азота образуются в результате прямого взаимодействия атмосферного азота и кислорода при высоких температурах горения топлива, особенно газообразного. Топливные NO_x образуются из азотосодержащих соединений, входящих в состав твердых и жидких топлив, особенно угля, поскольку даже относительно чистый уголь содержит около одного процента по массе химически связанного азота.

Выбросы NO_x особенно велики для длинных вращающихся печей мокрого способа производства при обжиге труднообжигаемых сырьевых смесей с использованием газообразного топлива. С увеличением влажности топлива выбросы NO_x снижаются за счет снижения температуры пламени.

В печах сухого способа, оснащенных циклонными теплообменниками и декарбонизаторами, часть топлива (до 60 %) сжигается в декарбонизаторе при температурах до 1000 °C, что приводит к снижению суммарных выбросов NO_x за счет снижения образования тепловых NO_x .

При снижении температуры факела и коэффициента избытка воздуха в печи, снижении содержания азота в топливе или сжигаемых топливных отходах, снижении реакционной способности и увеличении длительности горения топлива выбросы NO_x обычно снижаются. Большое влияние на образование NO_x оказывает конструкция форсунки печи, а также наличие восстановительной атмосферы в печи или декарбонизаторе.

Рекомендуется осуществлять непрерывный контроль за концентрацией NO_x в отходящих газах печей для обжига клинкера. При нормировании выбросов NO_x необходимо в обязательном порядке предусмотреть установление отдельных нормативов выбросов для печей различного способа производства цемента (мокрого, сухого с использованием и без использования декарбонизатора или комбинированного).

Выбросы диоксида серы SO_2 . Сера может присутствовать в составе сырьевых материалов для производства цемента, топлива или топливосодержащих отходах в виде сульфатов ($MeSO_4$), сульфитов ($MeSO_3$), сульфидов (MeS), серосодержащих органических соединений или в свободном виде. Сульфаты и сульфиты большинства металлов являются термостойкими и не разлагаются в процессе обжига с выделением газообразных оксидов серы SO_3 и SO_2 . Большая часть сульфатов и сульфитов выходит из печи в составе портландцементного клинкера. Серосодержащие органические соединения, свободная сера и сульфиды в процессе обжига разлагаются и окисляются. Часть образовавшихся оксидов серы адсорбируется на частицах CaO с образованием сульфитов или сульфатов и выходит из печи с клинкером, а другая часть выделяется вместе с дымовыми газами в виде SO_2 .

Измерение выбросов SO_2 может осуществляться как периодически, так и в непрерывном режиме. Непрерывное измерение выбросов SO_2 рекомендуется осуществлять при достоверно установленном факте присутствия свободной, сульфидной серы или серосодержащих органических соединений в составе сырья или топлива, а также при использовании на предприятии отходов или альтернативного топлива, содержащего подобные вещества. Во всех остальных случаях контроль за выбросами SO_2 может происходить периодически.

При нормировании выбросов оксидов серы из отходящих газов вращающихся печей следует вероятно принимать во внимание начальную концентрацию SO_2 в газах; высокая концентрация SO_2 указывает, как отмечено выше, на особенности сырьевой базы предприятия. В этом случае для данного предприятия могут устанавливаться более высокие значения нормативов выбросов.

Выбросы оксида углерода CO. Оксид углерода появляется в отходящих газах вращающихся печей в основном в случае неполного сгорания технологического топлива при недостаточном количестве воздуха. Наличие CO в отходящих газах указывает на нарушение технологического режима процесса обжига: во-первых, неполное сгорание топлива приводит к увеличению его удельного расхода тепла (топлива) на обжиг клинкера, а во-вторых, возникающая в печи восстановительная атмосфера оказывает негативное влияние на качество клинкера. При подсосе атмосферного воздуха в электрофильтр из CO и кислорода воздуха может образоваться взрывчатая смесь, воспламенение которой приводит к разрушению электрофильтра.

Восстановительная среда в печи приводит к ухудшению качества портландцементного клинкера: идет частичное разрушение алюмоферритов кальция, алита, образуются менее активные полиморфные модификации белита.

Оксид углерода CO — бесцветный ядовитый газ без запаха. Даже в низкой концентрации попадание CO в организм человека приводит к головной боли, головокружению, шуму в ушах, одышке и повышенному сердцебиению, в тяжелых случаях — к судорогам, потере сознания, коме.

Поскольку наличие в отходящих газах вращающихся печей CO обычно указывает на нарушение технологического режима работы печи, то следует ожидать, что при нормальном режиме работы его содержание будет близко к нулю. Выбросы CO, как правило, увеличиваются при пуске или остановке вращающихся печей, при нестабильном питании печи топливом или при использовании топлива с резко изменяющимися характеристиками или при наличии в сырье углерода или его соединений.

Рекомендуется осуществлять непрерывный контроль за концентрацией CO в отходящих газах печей для обжига клинкера. Что касается нормирования выбросов CO, то их предельное значение должно устанавливаться с учетом сырьевой базы предпри-

ятия, применяемой технологии и оборудования и иметь тенденцию к ужесточению с целью стимулирования реконструкции и повышения культуры производства.

Выбросы металлов высокой летучести I класса токсичности: ртути Hg, кадмия Cd и таллия Tl. Металлы и их соединения поступают в печь для обжига клинкера с сырьевыми материалами и с технологическим топливом. Их концентрация может изменяться в широких пределах. Уровень эмиссии металлов в атмосферу определяется сложными механизмами. Нелетучие металлы практически полностью удаляются из печи с портландцементным клинкером, не оказывая заметного влияния на окружающую среду. Металлы, обладающие летучестью, т.е. способностью к переходу в газо- или парообразное состояние при умеренных температурах, склонны к организации кругооборота (рецикла) внутри печной системы и циклонного теплообменника. В процессе кругооборота их концентрация в определенных зонах печи и теплообменника постепенно увеличивается, что приводит к увеличению эмиссии данных металлов и их соединений в атмосферу вместе с пылью. Большая часть Cd и некоторая часть Tl выносятся из вращающейся печи вместе с безвозвратным пылеуносом.

Особое положение среди металлов благодаря своей высокой летучести занимает ртуть. В интервале температур, соответствующих температуре отходящих из печи газов, почти вся ртуть находится в газообразном состоянии и полностью выносится из печи в атмосферу. Лишь незначительная часть ртути при резком снижении температуры отходящих газов может конденсироваться на частицах пыли и таким образом улавливаться в системе пылеосаждения. Высоколетучие Hg и Tl удаляются из вращающейся печи в основном в виде паров с отходящими газами.

Ранее в РФ при изучении сырьевой базы цементных заводов достаточно внимания высоколетучим металлам и их соединениям не уделялось. Следовательно на сегодняшний день не целесообразно относить эти металлы к маркерным веществам. Между тем, вследствие высокой токсичности и способности к аккумуляции даже небольшие выбросы данных металлов способны нанести колоссальный ущерб окружающей среде и здоровью человека. Поэтому предприятиям необходимо измерить концентрацию высоколетучих металлов в отходящих газах и при последующей актуализации информационно-технического справочника добавить их в перечень маркерных веществ.

Выбросы газообразных хлоридов и фторидов HCl и HF. Хлориды и фториды попадают в систему вращающейся печи двумя способами: с сырьевыми материалами как примесь или как специальная добавка — минерализатор с целью интенсификации процесса клинкерообразования, или как компонент используемых для производства цемента отходов, главным образом альтернативного топлива. В про-

цессе обжига хлориды и фториды взаимодействуют со щелочными компонентами сырьевой смеси (Ca, Na, K и др.) с образованием легкоплавких и летучих соединений. Благодаря своей высокой летучести щелочные хлориды и фториды возгоняются (испаряются) в горячих зонах печи (декарбонизации, твердофазовых реакций, спекания) и потоком дымовых газов уносятся в более холодные зоны, где при температурах 600 – 900 °С вновь переходят в твердое состояние (конденсируются), оседают на поверхности частиц сырьевой смеси и пыли и вновь направляются в более горячие зоны печи. В результате внутри печи и частично циклонного теплообменника образуется устойчивый кругооборот щелочных соединений хлора и фтора, что приводит к многократному локальному повышению концентрации этих соединений. Одновременно увеличивается концентрация соединений хлора и фтора в клинкере и безвозвратном пылеуносе.

Соединения хлора и фтора являются одной из причин так называемых «кислых дождей», наносящих большой ущерб окружающей среде. Поскольку соединения хлора и фтора удаляются из вращающейся печи адсорбированными на частицах пыли, особенно мелкой, то уровни их выбросов будут зависеть, главным образом, от эффективности функционирования систем пылеулавливания. Поскольку сегодня российские цементные заводы не изменяют концентрации HCl и HF, то и относить эти соединения к маркерным веществам, как и в случае с высоколетучими металлами, не является целесообразным.

Предприятиям рекомендуется измерить концентрацию HCl и HF в отходящих газах и при последующей актуализации информационно-технического справочника добавить их в перечень маркерных веществ.

При сжигании во вращающейся печи различных отходов, в том числе особо опасных, содержащих большое количество веществ, наносящих ущерб окружающей среде и здоровью человека, увеличивается риск выбросов этих веществ из печи в окружающую среду. В этом случае количество маркеров — веществ, эмитируемых в окружающую среду, подлежащих обязательному контролю и нормированию, может быть увеличено в зависимости от вида отходов и содержащихся в них вредных веществ.

Уровень шума. Для производства цемента характерен высокий уровень шума и вибраций, возникающих в процессе работы различных установок и аппаратов: дробилок, мельниц, сепараторов, вентиляторов, дымососов, вибраторов, электродвигателей и приводов печей и мельниц. Длительное воздействие шума и вибраций на человека может повредить его слуховой аппарат, угнетает центральную нервную систему, вызывает изменение скорости дыхания и пульса, способствует нарушению обмена веществ, возникновению сердечнососудистых заболеваний, гипертонической болезни, может приводить к профессиональным заболеваниям. Поэтому це-

ментные заводы должны принимать меры и осуществлять мероприятия по снижению уровня шума до минимальной величины.

Чтобы снизить уровень шума и предотвратить его распространение на близлежащую территорию, на цементном заводе могут быть применены различные технические решения, такие как ограждение шумящих установок; изоляция вибрирующих установок; использование внутренней и наружной обшивки, сделанной из стойкого материала для лотков, желобов; строения для прикрытия эксплуатационного оборудования, перерабатывающего материалы; возведение стен, защищающих от шума; глушитель на выпускном отверстии для дымовой трубы; звукоизоляция (изоляция) каналов, труб и воздухопроводов, которые находятся в шумонепроницаемом здании.

Если вышеупомянутые технические решения не могут быть применены и если установки, выделяющие шум, невозможно перевести в отдельные здания (например из-за размера печей и их средств обслуживания), то применяются вторичные технические решения. Например, должно быть осуществлено строительство зданий или природных барьеров, таких как растущие деревья или кустарники между защищаемой зоной и источником активного шума (например печь или площадь склада). Двери и окна защищаемого пространства должны быть плотно закрыты в период эксплуатации шумовыделяющих установок.

Если жилая зона находится близко от завода, планирование расположения и строительство новых зданий на промплощадке должно увязываться с необходимостью снижения шумовых выбросов.

Рекомендуется осуществлять замеры уровня шума на границе санитарно-защитной зоны.

Таким образом, рассмотренные выше маркеры — вещества или физические явления, эмитируемые в окружающую среду, являются наиболее значимыми ее загрязнителями. Сравнение значений данных маркеров в зависимости от применяемой технологии в сочетании с маркерами — показателями технологической эффективности производства позволяет определить, какая из этих технологий является наилучшей с точки зрения минимизации ущерба, наносимого окружающей среде при производстве цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 21 ИЮЛЯ 2014 Г. № 219-ФЗ «О ВНЕСЕНИИ ИЗМЕНЕНИЙ В ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН «ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ» И ОТДЕЛЬНЫЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬНЫЕ АКТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ».
2. ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения»
3. BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) REFERENCE DOCUMENT FOR THE PRODUCTION OF CEMENT, LIME AND MAGNESIUM OXIDE // [HTTP://EIPPCB.JRC.EC.EUROPA.EU/REFERENCE/BREF/CLM_PUBLISHED_DEF.PDF](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_PUBLISHED_DEF.PDF)
4. Основные источники образования выбросов загрязняющих веществ в атмосферу // ЭЛЕКТРОННЫЙ РЕСУРС: [HTTP://BIOFILE.RU/BIO/22254.HTML](http://biofile.ru/bio/22254.html)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ИЗВЕСТКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е. Ю. Владимирова

директор Некоммерческого партнерства производителей извести

Т. Т. Баисова

начальник ОТКиЛ ЗАО «Известняк» Джегонасский карьер

О. В. Гревцов

к.м.н., Начальник отдела природопользования

и устойчивого развития ФГУП «ВНИИ СМТ»

В настоящее время развитие энергетики, машиностроения, химического и нефтехимического комплекса, транспорта и автомобилестроения привело к тому, что деятельность человека стала сравнима по масштабам с естественными энергетическими и материальными процессами, происходящими в биосфере.

Антропогенные воздействия приводят к нарушению природных биогеохимических циклов и проявляются в росте потребления природных ресурсов при их сокращении; деградации основных компонентов биосферы и снижении способности окружающей среды к самоподдержанию; изменении климата и истощении озонового слоя Земли; разрушении природных экосистем и сокращении биологического разнообразия; возрастании экологического ущерба от стихийных бедствий и техногенных катастроф.

В атмосферный воздух ежегодно выбрасывается более 200 млн т оксида углерода, около 146 млн т диоксида серы, 53 млн т оксидов азота. Более чем 50 млн человек подвержено риску хронического воздействия мелкодисперсных взвешенных частиц, бенз(а)пирена, углерода оксида, формальдегида, сероводорода, фенола.

Загрязнение почвы в Российской Федерации оценивается цифрой более 82 млрд. т накопленных твердых отходов, из которых более 1,5 млрд т — высокотоксичны; 5 млн 950 тыс. жителей 246 районов и городов в составе 43 субъектов Российской Федерации проживают в условиях повышенного уровня загрязнения почвы селитебной территории тяжелыми металлами. Около 700 млн га продуктивных земель нарушено эрозией (при всей площади возделываемых земель 1400 млн га).

Очевидным становится факт, что необходимы меры, направленные на обеспече-



ние экологической безопасности и природоохранной деятельности, которые требуют для своего решения общих усилий всеми участниками данного процесса — министерствами, ведомствами, федеральными агентствами и службами, другими государственными учреждениями и органами самоуправления, промышленностью, научно-исследовательскими институтами и центрами, а также различными межведомственными и отраслевыми негосударственными учреждениями.

Мониторинг загрязнения окружающей среды, т.е. комплексная система долгосрочных наблюдений, оценки и прогноза изменения состояния окружающей среды под влиянием антропогенных факторов, является одним из эффективных инструментов регулирования негативного воздействия на окружающую среду.

Неотъемлемым условием эффективности систем мониторинга выбросов, сбросов загрязняющих веществ промышленных объектов в обязательном порядке является соответствие программ производственного экологического контроля реальным показателям выбросов, сбросов загрязняющих веществ: номенклатуре примесей, их валовым массам, показателям опасности отдельных ингредиентов и пр.

В условиях промышленно развитых территорий организация мониторинга за всем комплексом примесей представляется весьма сложным и дорогостоящим мероприятием.

Известь — общий термин, которым обычно характеризуют обожженную (негашеную) разновидность извести, но он может относиться и к гидратной извести. Известь может быть кальциевой, магниевой, доломитовой, а также гидравлической. Термин не применим к известняку или любому другому карбонату кальция (хотя часто ошибочно употребляется в этом смысле).

В промышленно-развитых странах потребление извести в настоящее время составляет около 80 кг на душу населения в год. Общемировое производство извести, включая небольших производителей в развивающихся странах, а также производителей извести для собственных нужд (таких как металлургические заводы и целлюлозно-бумажные комбинаты), оценивается в 300 млн т в год. Из них на рынок поступает около 120 млн т в год.

По объему производства извести Россия занимает одно из лидирующих мест, ежегодно выпуская 9-12 млн т данной продукции.

Важнейшими показателями, характеризующими современный уровень технологии производства извести, относящейся к области применения НДТ, являются:

1. Требования к сырью для производства извести

1.1. Классы карбонатных пород для производства извести в зависимости от химического состава:

- минимальное содержание CaCO_3 в сырьевом материале (%);
- максимально допустимое содержание MgCO_3 в сырьевом материале;

— максимально допустимое содержание в сырье SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , S, P (%);

1.2. Другие требования:

- допустимый разброс размеров кусков обжигаемой фракции сырья ($\pm$ %);
- максимальное содержание лещадных кусков сырья (%);
- склонность к растрескиванию при нагревании до 800°C ;
- предел прочности при сжатии добываемого сырья и в сухом состоянии ($\text{H}/\text{мм}^2$);
- степень истираемости сырья (высокая, средняя, низкая).

2. Требования к продукции, получаемой на технологической линии производства извести:

2.1. Требования к воздушной извести:

- содержание остаточного CO_2 в извести (%);
- общее содержание $\text{CaO}+\text{MgO}$ в извести (%);
- содержание суммы активных $\text{CaO}+\text{MgO}$ в извести (%);
- содержание MgO в извести (%);
- содержание непогасившихся зерен в извести (%);
- реакционная способность извести (мин);
- температура гашения извести ($^\circ\text{C}$);
- фракционный состав комовой извести на выходе из печи (%);
- требования к тонкости помола при выпуске молотой извести (остаток на сите в %).

2.2. Требования к гидравлической извести:

- содержание остаточного CO_2 в извести (%);
- содержание суммы активных $\text{CaO}+\text{MgO}$ в извести в пересчете на сухое вещество (%);
- содержание MgO в извести (%);
- фракционный состав извести (остаток на сите, %);
- минимальный предел прочности при сжатии образцов ($\text{H}/\text{мм}^2$).

2.3. Другие требования:

- удельный расход условного топлива на единицу выпускаемой из печи комовой извести, ориентированный на передовой производственный опыт (кг);
- удельный расход электроэнергии на единицу выпускаемой в печи комовой извести ($\text{кВт} \cdot \text{ч}$).

3. Требования к химическому составу и запыленности газов на выходе из печи:

3.1. Контроль средствами КИП химического состава отходящих печных газов в зависимости от вида сжигаемого топлива: содержание CO_2 ; O_2 ; CO ; H_2 ; S; H_2O (%); NO_2 ($\text{мг}/\text{м}^3$).

3.2. Контроль запыленности отходящих печных газов на выходе из печи и после

газоочистной установки ($\text{мг}/\text{м}^3$).

- Требования к запыленности рабочих мест технологической линии производства извести:
- минимальное содержание пыли на выходе из аспирационной аппаратуры ($\text{мг}/\text{м}^3$), установленной в местах пылевыведения.

Учитывая многообразие применяемых на практике технологий, относящихся к области применения НДТ, и предъявляемые требования к процессу производства извести, характер и масштаб негативного воздействия на окружающую среду будет определяться количеством выбросов и сбросов загрязняющих веществ на предприятиях известковой отрасли.

Основные выбросы в атмосферу при производстве извести создаются в процессе погрузки/разгрузки и хранения промежуточных и конечных продуктов и за счет работы систем обжиговых печей, клинкерных холодильников и мельниц.

Выбросы диоксида серы зависят от ряда факторов, включая содержание серы в топливе, содержание серы и ее минералогическая форма в сырье (сульфиды металлов, такие как пирит, или сульфаты, такие как гипс), качество производимой извести и вид печи. Из-за различий в этих факторах, выбросы SO_2 отдельного предприятия скорее всего будут отличаться.

Основным источником серных выбросов является топливо, особенно уголь и нефтяной кокс, где сера может составлять до 5% от общей массы веса. Количество серы может сильно различаться в зависимости от используемого сырья.

Во время кальцинирования образование диоксида серы происходит в результате разложения сульфидов и сульфатов. Во время горения топлива соединения серы, присутствующие в топливе, окисляются до диоксида серы, который затем проходит через зону обжига вместе с отходящими газами. При сжигании в печи серосодержащего топлива в практических целях принято считать, что в отходящих газах сера будет присутствовать в виде диоксида серы, несмотря на то, что обычно образуется и триоксид серы. Когда обжиг происходит в шахтных печах, большое количество серы вступает в реакцию с обожженной известью. В этом случае выбросы диоксида серы существенно сокращаются. В случае использования вращающихся печей и карусельных печей, можно подобрать сочетание процесса обжига и условий горения таким образом, что сера будет выбрасываться в виде диоксида серы вместе с отходящими газами.

На большинстве стадий производства извести (особенно во время работ в карьере, погрузки/разгрузки сырья) образуется пыль неорганическая.

Оксиды азота образуются в результате реакции азота с кислородом, поступающим вместе с воздухом, и в результате окисления азотосодержащих соединений, находящихся в топливе. При температурах свыше 1400°C увеличивается образование оксидов азота (в основном монооксида азота NO). Образование монооксида азота также связано с наличием излишнего воздуха. При стехиометрическом соотношении воздуха и топлива при горении может происходить локальный выброс оксида углерода. Этот процесс сокращает выброс монооксида азота, который, если присутствует, распадается до азота.

Диоксиды углерода и оксиды углерода — основные соединения, которые возникают во время процесса горения. Оксид углерода образуется в результате неполного сгорания углеводородсодержащего топлива. Небольшое количество оксида углерода будет содержаться в отходящих газах даже в случае надлежащего контроля за процессом горения.

Объемы диоксида углерода, возникающего в результате горения топлива, зависят от состава топлива и затраченной тепловой энергии на тонну негашеной извести.

Выброс твердых частиц относится к наиболее существенным воздействиям при производстве извести, которые образуются при погрузке/разгрузке и хранении промежуточных и конечных продуктов (включая измельчение и размол сырья), погрузке/разгрузке и хранении твердых видов топлива, транспортировке материалов (например, грузовыми автомобилями или ленточными конвейерами) и упаковке в мешки.

Сбросы в сточные воды образуются главным образом в связи с использованием инженерных сетей для охлаждения на разных стадиях технологического процесса.

При некоторых работах могут образовываться промышленные сточные воды с высоким уровнем pH и значительным содержанием твердых взвешенных веществ.

Таким образом перечень загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах в атмосферу на предприятиях известковой отрасли достаточно разнообразен как в количественном, так и в качественном отношении.

Выбор маркерных веществ для технологических процессов производства извести, относящихся к области применения НДТ, позволит значительно сократить перечень мониторируемых показателей при осуществлении производственного экологического контроля.

С целью определения перечня маркерных веществ проведен анализ природы, характера негативного воздействия и удельные значения эмиссий (выбросов/сбросов) на предприятиях по производству извести.

В качестве исходной информации использовались данные проектов нормативов предельно допустимых выбросов отдельных предприятий по производству извести, разрешений на выбросы загрязняющих веществ, проектных материалов

систем канализации, отдельных очистных сооружений, протоколов, отчетов ведомственных лабораторных центров производств.

Дополнительными источниками информации служили базы данных, находящиеся в открытом доступе в сети интернет и внутренние базы данных предприятий известковой отрасли промышленности.

Оценка характера и масштаба негативного воздействия на окружающую среду загрязняющих веществ на предприятиях по производству извести позволила выявить определенные загрязнители, характерные для всей отрасли в целом.

Дополнительно были проанализированы основные вещества, присутствующие в фоновом загрязнении территорий расположения предприятий, включенные в короткий список приоритетных веществ для Российской Федерации (Письмо Минздрава Российской Федерации от 07.08.1997 г. № И/109-111 «Об информационном письме о списке приоритетных веществ, содержащихся в окружающей среде и их влиянии на здоровье населения»), действующий перечень загрязняющих веществ в сбросах (постановление Правительства Российской Федерации от 12.06.2003 № 344), а также Рекомендации по качеству воздуха в Европе.

На основании анализа сделано предположение, что, в качестве маркерных загрязняющих веществ, характерных для производства извести следует принять следующие группы веществ: CO, CO₂, NO_x, сажа, SO_x, HCl, HF, пыль неорганическая, содержащая кремния диоксид, полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ).

Выбранные маркерные вещества характеризуют химический состав и запаленность газов на выходе из печи, физико-химические свойства сырья и топлива, работу очистного оборудования, потери при обжиге.

Использование перечня маркерных веществ является необходимым элементом в процессе разработки справочника по НДТ «Производство извести», разработка которого утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 31 октября 2014 г. № 2178-р «Об утверждении поэтапного графика создания в 2015-2017 годах отраслевых справочников наилучших доступных технологий» и соответствует требованиям методических рекомендаций по определению технологии в качестве НДТ, утвержденных приказом Минпромторга России от 31.03.2015 № 665.

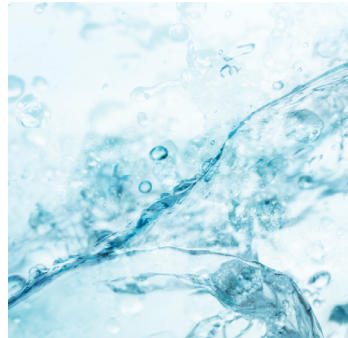
Для производителей извести применение перечня маркерных веществ необходимо прежде всего для качественной оценки негативного воздействия на окружающую среду и снижения удельных значений эмиссий, связанных с технологическим процессом, с одновременным уменьшением финансовых затрат для обеспечения лабораторного контроля за всем комплексом химических веществ в составе выбросов и сбросов предприятия.

ПОКАЗАТЕЛИ ВОЗДЕЙСТВИЯ СООРУЖЕНИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЕЛЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ИХ ИНЖЕНЕРНЫЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС И СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ

Д.А. Данилович

руководитель Центра технической политики и модернизации Ассоциации ЖКХ «Развитие», эксперт-директор журнала «Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения»

Неоспорим тот факт, что негативное воздействие на водные объекты оказывают населенные пункты в результате жизнедеятельности их населения и работы организаций-абонентов, образующих сточные воды. При этом сооружения очистки сточных вод централизованных систем водоотведения (ЦСВ) сами не образуют практически никаких загрязнений. Технологический процесс на них не приводит к образованию новых сточных вод и отходов, а лишь концентрирует и трансформирует уже содержащиеся в поступающем потоке загрязняющие вещества. Процесс очистки представляет собой преобразование (рекуперацию) сточных вод в потоки веществ, безвредные для окружающей среды и/или используемые в различных отраслях хозяйства. Таким образом, очистные сооружения (ОС) ЦСВ имеют водоохранное значение. Это положение закреплено в Водном кодексе РФ.



Сточные воды поселений загрязнены, прежде всего, в результате хозяйственно-бытовой деятельности населения. Также, как правило, 20-40 % сточных вод поступает от абонентов, не относящихся к жилому фонду.

Основную массу загрязняющих веществ (ЗВ), присутствующих в сточных водах, составляют органические соединения. В городских сточных водах (ГСВ) присутствуют сотни отдельных веществ, большая часть которых идентифицируется как

«белки», «жиры» и «углеводы». Применительно к задачам очистки сточных вод, содержание органических загрязнений измеряют количеством кислорода, расходуемого на их окисление:

- в биохимическом процессе — величиной БПК (биохимическое потребление кислорода). На практике используют, как правило, БПК₅, однако, нормирование производится в величинах БПК_{полн}, определяемых после 5 и 20 суток, соответственно
- в химическом процессе — величиной ХПК (химическое потребление кислорода).

Соединения азота и фосфора определяют как в формах минеральных соединений, так и в формах общего азота и общего фосфора (в отечественной практике — очень редко).

Все загрязняющие вещества, присутствующие в поверхностном стоке поселений, можно классифицировать на:

- минеральные и органические примеси естественного происхождения, образующиеся в результате абсорбции газов из атмосферы и при эрозии почвы, в том числе: растворенные органические и минеральные вещества, а также грубодисперсные примеси (частицы песка, глины, гумуса);
- вещества техногенного происхождения в различном фазово-дисперсном состоянии: нефтепродукты, вымываемые компоненты дорожных покрытий, соединения тяжелых металлов, СПАВ и другие компоненты, перечень которых зависит от профиля предприятий местной промышленности;
- бактериальные загрязнения, поступающие в дождевую канализацию при неудовлетворительном санитарно-техническом состоянии территории и канализационных сетей.

Сточные воды поселений как ГСВ, так и поверхностные сточные воды (ПСВ) значительно загрязнены бактериями, вирусами, простейшими организмами, среди которых могут присутствовать возбудители опасных заболеваний.

Из отдельно идентифицируемых загрязнений ГСВ, из которых с технологической и экологической точек зрения, с учетом концентрации, значение имеет не более 30. Однако возможности и механизмы удаления этих загрязнений весьма различны. Сопоставление механизмов и/или условий удаления различных загрязняющих веществ в системах биологической очистки ГСВ приведено в таблице 1.

Таблица 1

Механизм удаления из сточных вод	Условия реализации	Загрязняющие вещества, удаляемые по данному механизму	Следствия для технологии очистки и результата применения
Потребление вещества как основного субстрата для осуществления жизнедеятельности бактерий	При достаточном количестве веществ, обеспечивающих так называемую кинетику нулевого порядка (скорость потребления вещества не зависит от его концентрации)	Органические соединения (определяемые как БПК), аммонийный азот, нитраты	Чем выше нагрузка на сооружение, тем (при прочих равных условиях) выше остаточное содержание данного загрязнения. Существует выраженная зависимость между концентрациями входа и выхода
Потребление вещества как одного из субстратов, в количестве, не оказывающем влияния на их жизнедеятельность бактерий	В большей части объема аэротенка — при очень низком содержании вещества, при котором потребление происходит очень медленно. Эффективность удаления данных органических загрязнений находится на пределах возможностей процесса, т.е. достигается предельная концентрация, которая может быть получена в процессе биологической очистки в данных условиях	Нефтепродукты, СПАВ, фенолы. Также частично данный механизм относится к нитритам	Колебания входящей нагрузки не влияют на остаточное содержание. Изменения состояния активного ила, прежде всего как биохимической системы, напротив, могут оказывать большее воздействие на величину предельной концентрации

Окончание таблицы 1

Механизм удаления из сточных вод	Условия реализации	Загрязняющие вещества, удаляемые по данному механизму	Следствия для технологии очистки и результата применения
Сорбция веществ (соединений) органоминеральной матрицей активного ила. При этом часть веществ присутствует в виде гидроксидов (железо, алюминий), также обладающих сорбционными свойствами	Нагрузка по сорбируемым веществам (соединениям) невелика и оставляет большой (свыше 80%) неисчерпанный резерв биологической сорбционной системы	Все тяжелые металлы, алюминий, мышьяк. При попытке достигнуть малых концентраций фосфатов с использованием достаточного количества реагентов — также и фосфаты.	Колебания входящей нагрузки в весьма широком диапазоне (но ниже токсичного воздействия) не влияют на остаточное содержание. Изменения состояния активного ила как сорбционной системы (разнообразные физико-химические параметры) напротив, могут оказывать большее воздействие на остаточную концентрацию

Проведенная статистическая обработка большого массива данных за 3 года по 13 отдельным ОС и блокам ОС Москвы и Санкт-Петербурга [1] показала, что практически отсутствует взаимосвязь между среднемесячными значениями концентраций 11 техногенных загрязняющих веществ на входе на ОС и на выходе. Для 18 % ситуаций эта связь характеризуется как слабая (значение коэффициента детерминации R^2 в диапазоне 0,1-0,3), для 4% — как умеренная (R^2 в диапазоне 0,3-0,5), а для остальных 78% — как отсутствующая. Этот вывод хорошо согласуется с теоретическими предпосылками, изложенными в таблице 1.

Полученные в [1] данные означают, что любой (в рассмотренном диапазоне, который существенно ниже порога токсичного воздействия на активный ил) концентрации в сточной воде, поступающей на сооружения биологической очистки, может соответствовать любое (в рассмотренном диапазоне) значение концентрации на выходе, концентрация техногенных загрязняющих веществ на входе изменяется в зависимости от сбросов абонентами (т.е. случайным образом) в диапазоне, характерном для данного населенного пункта. Нет никаких оснований для веществ в п. 2-3 таблицы 1 использовать линейную зависимость между входом и выходом при неизменной эффективности как коэффициенте пропорциональности. Наоборот, эффективность удаления тем выше, чем выше концентрация на входе (при не зависящей от нее концентрации выхода)

Из полученных данных и понимания основ процесса биологической очистки следуют важные выводы для практики очистки и нормирования, использованные в проекте Справочника «Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов»:

- нормирование большинства техногенных веществ в сбросах городских сточных вод бессмысленно, так как на сооружениях биологической очистки и доочистки невозможно целенаправленно управлять их удалением. Для получения эффекта удаления, на который способна биологическая очистка на каждом конкретном объекте, достаточно поддержание этих сооружений в нормальном работоспособном состоянии;
- нормирование сбросов промышленных абонентов по техногенным загрязнениям должно обеспечивать две цели: предотвращение токсичного воздействия на активный ил и предотвращение накопления токсичных веществ в осадках сточных вод, препятствующих их использованию как удобрения и сырья для производства почвогрунтов. Эти цели обеспечиваются использованием Правил холодного водоснабжения и водоотведения [2].

Одним из важных понятий концепции НДТ являются так называемые маркерные вещества (в терминологии ПНСТ 22-2014). Рассматриваемая сфера деятельности обладает существенной спецификой в отношении применимости методологии использования маркерных веществ.

Для ГСВ, поступающих на очистные сооружения (ОС), существует некоторая корреляция между величинами некоторых поступающих ЗВ, на удаление которых рассчитываются ОС (перечислены в таблице 2). Эта корреляция тем выше, чем больше доля бытового стока в ГСВ. Корреляция основана на наличии известной взаимосвязи загрязняющих веществ в бытовых стоках, основанной на закономерностях физиологии человека, а также его деятельности. Наибольшая взаимосвязь для бытовых сточных вод существует между величинами ХПК и БПК. Для конкретных ОС ГСВ, принимающих преимущественно хозяйственно-бытовые сточные воды, имеющих данные по корреляции между этими величинами, определение ХПК для целей текущей эксплуатации дает существенное преимущество в скорости (несколько часов, против 5 суток для БПК₅), а также в более высокой точности (при правильном выполнении анализа).

Для других ЗВ хозяйственно-бытового происхождения из таблицы 2 величина этой корреляции очень невысока, разброс их соотношений для разных проб сточных вод составляет как минимум $\pm 50\%$. Поэтому традиционно на ОС ГСВ используется индивидуальный контроль данных показателей. В очищенной воде в связи с тем, что остаточная концентрация этих ЗВ определяется различными процессами на ОС, какая-либо корреляция между этими веществами вообще отсутствует.

Глубина процесса полной биологической очистки с нитрификацией может быть достаточно хорошо охарактеризована показателем концентрации аммонийного азота. Однако, этот показатель мало информативен в отношении взвешенных веществ. Процесс удаления азота может быть хорошо оценен по показателю общего азота, но он не даст никакой информации о содержании отдельных минеральных форм азота. Весьма значительное различие токсичности различных минеральных форм азота, ПДК_{рыбхоз} которых соотносится как 450:20:1, не позволяет отказаться от индивидуального контроля минеральных форм. В свою очередь содержание каждой из этих форм в большинстве случаев не дает представления о концентрации других.

Применительно к остальным веществам, нормируемым в настоящее время для ОС ГСВ (тяжелые металлы, нефтепродукты и т.п.), какая-либо корреляция изначально отсутствует как для поступающей, так и для очищенных СВ. Поступление каждого из этих ЗВ в сточные воды определяется собственными источниками, а также соотношением их влияния на состав общего стока в данный момент времени. Для содержания в очищенной воде этих ЗВ степень корреляции еще ниже в силу различного характера и интенсивности процессов очистки, а также весьма различных химических свойств тяжелых металлов и их соединений.

Невозможность выбрать вещество-маркер для техногенных загрязняющих веществ. Как интегральный может быть использован показатель токсичности (определяемый как кратность разбавления, с различными тест-объектами). Однако данный параметр в российских условиях мало освоен и не должен рассматриваться как обязательный нормируемый показатель. Тем не менее, он рекомендуется к повсеместному использованию, для введения в систему нормирования позднее.

Применительно к микробиологическим загрязнениям ситуация обстоит иначе: значительная часть используемых для нормирования показателей (за исключением п. 30 таблицы 2 являются не только маркерными, но и индикаторными (т.е. теми, которые характеризуют содержание других подобных показателей, но сами не обладают опасностью). Такие важные показатели, как колиформные бактерии, колифаги и др. относятся не к опасной патогенной микрофлоре, а к микрофлоре естественных выделений человека. Однако, реакция различных микроорганизмов на обеззараживающее воздействие не одинакова. В ряде случаев при использовании хлора при малом содержании индикаторных бактерий могут быть обнаружены вирусы и цисты патогенных простейших.

Несколько иначе обстоит вопрос маркерных веществ применительно к ПСВ. Показатель «нефтепродукты» полноценно отражает глубину очистки ПСВ от селитебных территорий, так как невозможно глубоко удалить нефтепродукты без глубокого

удаления взвешенных веществ. Однако, нефтепродукты лишь косвенно характеризуют загрязненность очищенного ПСВ другими веществами, менее характерными для стока с селитебной территории.

Несмотря на разнообразие загрязняющих веществ в ГСВ, перечень, используемый при контроле сточных вод, сбрасываемых подотраслью, для большинства ОС совпадает. Он определяется не столько воздействием загрязнений на водный объект, сколько сложившемся перечнем веществ, применяемым при мониторинге водных объектов.

В проекте Постановления Правительства РФ «О перечне загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды» содержится Перечень веществ, подлежащих мерам государственного регулирования и включающих применительно к сбросам в водные объекты, около 160 наименований. Перечень включает особо опасные вещества (например, полихлорбифенилы из «грязной дюжины стойких органических загрязнителей», запрещенных Стокгольмской Конвенцией [3]). Однако, по ним не ведется государственный мониторинг содержания их в водных объектах и, соответственно, в сбрасываемых ГСВ. Применительно к ГСВ г. Москвы проведенный в начале 2000-х годов длительный (в течение не менее 2 лет) мониторинг по нескольким десяткам токсичных органических соединений не выявил значимости этой проблемы. Для большинства веществ концентрация была ниже предела измерения, ни по одному из веществ измеренное содержание даже на входе на ОС не превышало нескольких процентов от ПДК для водных объектов.

Приведенные показатели имеют различный статус применительно к возможностям их расчета/прогнозирования при создании ОС ГСВ (указан в таблице 2). Только меньшая часть загрязняющих веществ может быть отнесена к расчетным, т.е. к тем, на целевое содержание которых может быть выполнен технологический расчет сооружений биологической очистки ГСВ (технологические показатели биологической очистки сточных вод (ТП БОСВ)). Эти показатели указаны в таблице 2 в графе Статус показателя.

Остальные загрязняющие вещества, перечисленные в таблице (тяжелые металлы, алюминий, специфические органические соединения), условно именуются техногенными загрязнениями. Данный термин условен и применяется только для целей отличия ТП БОСВ и остальных показателей загрязненности. Загрязненность ГСВ и ПСВ растворенными минеральными веществами (хлориды, сульфаты, общая минерализация) не может быть принята во внимание, т.к. реально применяемые методы их задержания на ОС ГСВ и на ОС ПСВ отсутствуют. Их сброс с очищенными сточными водами приблизительно соответствует (за вычетом небольшого

вхождения в состав осадков) входящей нагрузке на ОС. Как правило, эта нагрузка определяется фоновым содержанием минеральных солей в водопроводной воде, и, в немногих случаях — сбросами абонентов, производимыми с грубым нарушением нормативных требований к сточным водам, сбрасываемым в ЦСВ.

Остальные вещества и показатели не могут быть рассчитаны, а могут быть лишь спрогнозированы, причем с очень невысокой точностью. Причины этого были описаны выше.

Таблица 2 – Контролируемые показатели загрязняющих веществ и свойств воды на сбросе ГСВ и ПСВ в водные объекты и их статус при расчете ОС ГСВ

№ п/п	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	СТАТУС ПОКАЗАТЕЛЯ В ПРАКТИКЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОС ГСВ	ПРИМЕЧАНИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ			
1	Водородный показатель (рН)	Назначаемый	Нормативные требования соблюдаются почти для всех технологий. Теоретически расчет возможен, но на практике не производится
2	Температура	Расчетно-назначаемый	Расчет возможен, но на практике производится редко
3	Растворенный кислород	Расчетный	
4	Взвешенные вещества	Расчетный (ТП БОСВ)	
5	БПК ₅	Расчетный (ТП БОСВ)	
6	БПК _{полн}	Расчетный (псевдорасчетный)	По сути, в расчетах используется величина БПК ₅ , т.к. реальные данные химического анализа присутствуют именно для этого показателя, а БПК _{полн} на практике определяется редко

№ п/п	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	СТАТУС ПОКАЗАТЕЛЯ В ПРАКТИКЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОС ГСВ	ПРИМЕЧАНИЯ
7	ХПК	Расчетно-назначаемый (ТП БОСВ)	Теоретически расчет возможен, но на практике не производится. Смысл показателя для исходной и очищенной ГСВ различается. Применительно к исходной ГСВ является аналогом БПК ₅ и может быть использован в расчетах сооружений биологической очистки. Применительно к очищенной воде характеризует бионеразлагаемые органические вещества
8	Азот аммонийный	Расчетный (ТП БОСВ)	
9	Азот нитритов	Расчетно-назначаемый (ТП БОСВ)	Расчет возможен, но на практике производится редко
10	Азот нитратов	Расчетный (ТП БОСВ)	
11	Общий азот	Расчетный	В РФ не нормируется в водных объектах. Однако очень востребован для технологических расчетов сооружений БОСВ
12	Фосфор фосфатов	Расчетный (ТП БОСВ)	
13	Общий фосфор	Расчетный	В РФ не нормируется в водных объектах. Однако очень востребован для технологических расчетов сооружений БОСВ

№ п/п	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	СТАТУС ПОКАЗАТЕЛЯ В ПРАКТИКЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОС ГСВ	ПРИМЕЧАНИЯ
14	СПАВ	Назначаемый	Теоретически расчет возможен, но на практике не производится
15	Нефтепродукты	Назначаемый	То же
16	Фенолы	Назначаемый	То же
17	Алюминий	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
18	Медь	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
19	Никель	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
20	Ртуть	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
21	Кадмий	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
22	Хром общий	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
23	Цинк	Назначаемый	Методика расчета отсутствует
24	Общая минерализация	Назначаемый	Эффект очистки назначается 0%
25	Сульфаты	Назначаемый	Эффект очистки назначается равным 0%
26	Хлориды	Назначаемый	Эффект очистки назначается равным 0%
27	Сероводород	Назначаемый	
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ			
28	Общие колиформные бактерии	Эмпирико-расчетный	Используются эмпирически установленные величины интенсивности обработки, обеспечивающие требуемые значения
29	Колифаги (по фагу М2)	Эмпирико-расчетный	То же

№ п/п	НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	СТАТУС ПОКАЗАТЕЛЯ В ПРАКТИКЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ОС ГСВ	ПРИМЕЧАНИЯ
30	Термотолерантные колиформные бактерии	Эмпирико-расчетный	То же
31	Фекальные стрептококки	Эмпирико-расчетный	То же
32	Патогенные микроорганизмы	Эмпирико-расчетный	То же
33	Жизнеспособные яйца гельминтов (аскарид, власоглав, токсокар фасциол), онкосферы тениид и жизнеспособные цисты патогенных кишечных простейших	Эмпирико-расчетный	То же
34	Энтерококки и стафилококки	Эмпирико-расчетный	То же

Перечень расчетных показателей загрязняющих веществ применительно к физико-химическим методам очистки ПСВ существенно меньше. При проектировании как расчетные показатели используют только взвешенные вещества и нефтепродукты, остальные показатели — эмпирико-расчетные или назначаемые.

Применительно к использованию маркеров для эмиссий в другие среды существенно следующее:

Применительно к осадкам сточных вод

Содержание токсичных веществ в осадке ГСВ определяется теми же факторами, что и состав сточных вод (попадание из различных источников, с различной временной периодичностью). Поэтому ни одно из них не может использоваться в качестве маркерных веществ.

В области микробиологических загрязнений индикаторным (не маркерным) по-

казателем для очищенных сточных вод являются термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ). Их наличие означает возможность присутствия всех остальных загрязнений этой группы. Однако, информативность отсутствия (присутствия в пределах предельно допустимого содержания) ТКБ зависит от применяемого метода обеззараживания. Применение обеззараживания хлором недостаточно эффективно применительно к вирусам и цистам простейших.

Применительно к выбросам в атмосферу

Что касается выбросов в атмосферу, на практике проводимый контроль практически везде не дает результатов, информативных применительно к специфическим загрязнениям воздуха, характерных для ОС ГСВ. На очистных сооружениях дурнопахнущие вещества выделяются от точечных и неорганизованных источников. На подавляющем большинстве объектов объективный инструментальный контроль осуществляется только для точечных выбросов (из труб, вентсистем), однако применительно к ОС ГСВ они обеспечивают лишь малую долю выбросов веществ, которые характерны для них. Как правило, для точечных источников анализируются загрязняющие вещества, характерные для выбросов от установок сжигания топлива и выбросов, наиболее характерных для промпредприятий.

Вещества, измеряемые при контроле выбросов, даже при методически правильном пробоотборе (например, в Санкт-Петербурге и в Москве — сероводород и меркаптаны, а также фенол и аммиак) в недостаточной степени характеризуют полный спектр выбросов (общее количество выделяемых на ОС веществ, только из числа обладающих запахом — около 150) [4].

Образование дурнопахнущих веществ (одорантов) на сооружениях канализации происходит в жидкой фазе в результате протекания анаэробных (гнилостных) процессов. Выделение этих веществ в воздушную среду происходит в результате их улетучивания из жидкой фазы. Согласно закону Генри, концентрация одоранта в воздухе пропорциональна его концентрации в жидкости, причем коэффициент пропорциональности определяется природой одоранта.

Летучесть дурнопахнущих веществ в соответствии с характерными для них значениями коэффициента k соотносится следующим образом: метилмеркаптан: сероводород: аммиак: летучие жирные кислоты = 650000:54000:100:1. Наряду с этими веществами существенный вклад в наличие у выбросов неприятного запаха вносят такие азотистые циклические соединения, как скатол, индол и др. (продукты распада аминокислот).

Почти для всех веществ, выбрасываемые в атмосферу от поверхностей ОС ГСВ, ПДК установлен как органолептический, а не общетоксический (кроме аммиака,

однако такие его концентрации для выбросов ОС ГСВ не характерны). Т.е. эти вещества обладают свойством формировать неприятные запахи, не создавая опасности для здоровья. Это объясняется тем, что большая часть этих веществ — естественного происхождения, образующихся при разложении белков, жиров и углеводов.

С учетом этого фактора, базируясь на соответствующем оборудовании, для оценки выбросов ОС ГСВ за рубежом активно используются методики ольфактометрии. В этих методиках используют специальные единицы измерения запахов (ГОСТ 32673-2014) [5]. В ЕС действует европейская единица запаха (OUE). OUE — это такое количество одоранта (одорантов), которое, будучи сосредоточено в одном кубическом метре нейтрального газа при стандартных условиях вызовет физиологическую реакцию персонала, эквивалентную реакции, вызываемой одной европейской эталонной массой запаха, равной 123 мкг n-бутанола, разведенной в одном кубическом метре нейтрального газа при нормальных условиях. (концентрация 40 ppb). Концентрация запаха исходного образца численно равна его разбавлению до порога «распознавания», или количество OUE/м³ (при стандартных условиях).

ПО ГОСТ 32673-2014 «3.1. Европейская единица запаха (ЕЗ/м³): количество пахучего вещества (пахучих веществ), которое, будучи разбавленным 1 м³ нейтрального газа при нормальных условиях, вызывает физиологический отклик, эквивалентный отклику, вызываемому одной Европейской эталонной массой запаха (EROM), разбавленной 1 м³ нейтрального газа при нормальных условиях».

Большой объем проведенных исследований по корреляции запахов и концентраций загрязняющих веществ [4] позволил определить в качестве маркерного вещества запахового воздействия ОС ГСВ сероводород. Поэтому в отсутствие ольфактометрических приборов в качестве маркера запахов должен использоваться сероводород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилович Д.А. Нормирование загрязняющих веществ в сточных водах абонентов централизованных систем водоотведения / Справочник эколога, №1 (13) — январь 2014
2. Постановление Правительства РФ от 29 июля 2013 года N 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» (с изменениями на 5 января 2015 года)
3. Федеральный закон от 27.06.11 № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенция о стойких органических загрязнителях»
4. GOSTLOW P., PARSONS S. A. SEWAGE TREATMENT WORKS ODOUR MEASUREMENT // WATER SCI. TECHNOL — 2000 — V. 41 — № 6
5. ГОСТ 32673-2014 Правила установления нормативов и контроля выбросов дурнопахнущих веществ в атмосферу

МАРКЕРНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ

А.К. Буряк

д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хрома-тографии и хромато-масс-спектрометрии, ИФХЭ РАН

А.А. Зрянин

председатель совета экспертов Ассоциации рециклинга отходов

С.В. Остах

к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина

Достаточно высокая экологическая эффективность термического обезвреживания отходов обусловлена возможностью разложения и превращения практически любых органических и окисляющихся неорганических примесей при высоких температурах в безвредные продукты полного сгорания. Подобная возможность реализуется при обеспечении определенных режимных параметров процесса — температурного уровня в реакторе, удельной нагрузки рабочего объема реактора, дисперсности распыливания (для жидких отходов), аэродинамической структуры и степени турбулентности газового потока в реакторе, видами и количеством вводимых реагентов и др.

На этапе опытно-промышленных испытаний и в рамках модернизации технологических линий следует учитывать полный перечень контролируемых параметров. Указанные мероприятия предусматривают проверку содержания вредных веществ на срезе дымовой трубы и содержания загрязняющих веществ в зольном остатке и отходах газоочистки, включая оценку острой токсичности методом биотестирования каждого вида отходов или их смеси.

В используемом контексте «вредный» означает то, что вещество является стойким, биоаккумулирующим и токсическим, а также сопряжено с подобным риском.

Мероприятия по снижению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на объекте термического обезвреживания отходов должны быть предусмотрены



в соответствии с требованиями [1] и действующей нормативно-правовой базой, что предусматривает планирование и осуществление мероприятий по улавливанию, обезвреживанию, сокращению или исключению выбросов.

В соответствии со статьей 67 [2] (п. 5 введен [3]) при осуществлении производственного экологического контроля измерения выбросов, сбросов загрязняющих веществ в обязательном порядке производятся в отношении загрязняющих веществ, характеризующих применяемые технологии и особенности производственного процесса на объекте, оказывающем негативное воздействие на окружающую среду (маркерные вещества).

Программы производственного экологического контроля (далее — ПЭК) должны учитывать минимальный перечень маркерных веществ (приоритетных загрязняющих веществ) с учетом приобретаемой технологии определенной производительности и обезвреживаемых ею отходов.

Кроме того, в соответствии с [4] составной частью ПЭК является производственный эколого-аналитический (инструментальный) контроль (далее — ПЭАК).

Внедрение ПЭАК предусматривает получение данных о количественном и качественном содержании веществ и показателей с применением методов аналитической химии, физических измерений, санитарно-биологических методов, биотестирования, биоиндикации и других методов для контроля соблюдения установленных для организации нормативов допустимого воздействия на окружающую среду.

К показателям диагностики (маркерам) относятся те, изменения которых свидетельствуют о вероятных изменениях целого комплекса других показателей и позволяют проводить оценку опасности выбросов вовлекаемых в технологические процессы (используемых) и образующихся в них веществ.

В соответствии с п. 7.1.2 [5] для выбросов и сбросов загрязняющих веществ рекомендуется выделять ключевые (маркерные) загрязняющие вещества.

В [6] (п. 2.17) под маркерным веществом понимается наиболее значимый представитель группы веществ, внутри которой наблюдается тесная корреляционная взаимосвязь, выбираемая по определенным критериям.

При описании характеристики эмиссий в справочнике наилучших доступных технологий (далее — НДТ) для каждого технологического процесса приводят информацию об эмиссиях (по перечню маркерных веществ, определенных в рамках отрасли, а также валовые выбросы) в табличной форме [7].

При оценке выбросов в атмосферный воздух рекомендуется учитывать различные параметры (п. 7.2.5 [5]), включая загрязняющие вещества, характеризующиеся высокой стойкостью, биоаккумуляцией, токсическими и канцерогенными эффектами, учёт которых является приоритетным в связи с возможностью их переноса на дальние расстояния (в том числе, трансграничным переносом).

Предельно-допустимые значения концентраций вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, установлены директивой [8]. Среднесуточная концентрация вредных веществ в отходящих газах (при 11% кислорода, сухой газ) должна составлять не более указанных в таблице 1.

В соответствии с [9] разработаны гигиенические нормативы (п. 1.1 [10]) предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

Согласно п. 1.4. [10] приведенные нормативы используются при проектировании технологических процессов.

Кроме того, необходимо в ходе целевого анализа определять содержание маркерных веществ в диапазоне доверительного интервала установленных норм для предельных выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду.

Методические указания [11] устанавливают порядок выбора точек и программ наблюдения, а также определяют пути выделения маркерных веществ при организации исследований в рамках государственной системы социально-гигиенического мониторинга на локальном (местном) уровне.

Таблица 1 – Предельно-допустимые значения концентраций вредных веществ [8]

Компонент	Остаточная концентрация, мг/м ³
Пыль	10
Сорг	10
HCl	10
HF	1
SO ₂	50
CO	50
NO _x	200
ПХДД + ПХДФ	0,1 нг/м ³
Hg	0,05
Cd + Tl	0,05
остальных тяжелых металлов	0,5

В соответствии с п. 3.2 [11] условием эффективности мониторинга атмосферного воздуха является наличие системы минимально достаточных показателей, позволяющей контролировать санитарно-эпидемиологическую и эко-

лого-гигиеническую ситуацию с наименьшими временными, финансовыми и трудовыми затратами.

При этом способность вещества выступать в качестве маркера (показателя диагностики) рассматривается в качестве основного критерия выбора базовых показателей для включения в программы мониторинга (см. п. 6.1 [11]) при условии регулярности и периодичности наблюдений.

Экспертами технической рабочей группы № 9 с целью сбора информации о применяемых на промышленных предприятиях технологических процессах, оборудовании, об источниках загрязнения окружающей среды (далее — ОС), технологических, технических и организационных мероприятиях, направленных на снижение загрязнения ОС и повышение энергоэффективности и ресурсосбережения, была подготовлена анкета-вопросник. Информация, содержащаяся в представленных предприятиями анкетах, была использована для разработки на ее основе информационно-технического справочника НДТ «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)».

Выбор маркерных веществ осуществлялся на основе предварительного факторного анализа и анализа профиля выбросов загрязняющих веществ от действующих предприятий по термическому обезвреживанию отходов, оказывающих существенное воздействие на качество атмосферного воздуха.

Вкладка 6 «Эмиссии» вышеуказанной анкеты содержит следующий список загрязняющих веществ (маркеров), валовые выбросы которых должны быть учтены:

- азота диоксид;
- азота оксид;
- серы диоксид;
- сероводород;
- углерод (сажа);
- углерода оксид;
- бенз(а)пирен;
- углеводороды предельные C12-C19;
- пыль неорганическая;
- хлористый водород;
- фтористый водород;
- диоксины и фураны;
- полихлорированные бифенилы.

Уточнение перечня маркерных загрязняющих веществ в выбросах в атмосферный воздух при обезвреживании отдельных групп отходов термическим способом позволяет сократить перечень инструментально контролируемых веществ, основываясь на взаимозависимости веществ в объеме выброса, и сделать достоверные выводы о выбросах предприятия в целом.

Переход на маркерные оценки позволяет сократить перечень инструментально контролируемых на предприятии загрязняющих веществ, основываясь на взаимозависимости маркеров (или вреда) в объеме выброса, сохранив экспертный контроль по всем загрязнителям.

В качестве базовой установки учитывался закон (принцип) Парето в части анализа факторов эффективности термического обезвреживания и оптимизации его результатов. Это позволяет решить задачу несоответствия количества нормативов для контроля и количества инструментально измеримых маркеров.

Для включения в ПЭК маркеры (загрязняющие вещества) целесообразно устанавливать относительно следующих требований:

- при эмиссии загрязняющее вещество может присутствовать в значимых концентрациях;
- загрязняющее вещество выбрасывается установкой постоянно (или систематически с высокой известной частотой);
- загрязняющее вещество обладает низкой реакционной способностью и не подвергается активной трансформации;
- известен метод (методика) определения концентрации данного загрязняющего вещества в атмосферном воздухе;
- оценена экономическая целесообразность проведения мониторинга (контроля).

Распоряжением Правительства РФ [12] в соответствии со статьей 4.1 [2] утверждён перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды. В соответствии с законом в этот перечень вошли загрязняющие вещества, для которых имеются методики измерения.

Уловленная в газоочистных сооружениях промышленная пыль (пыль, входящая в состав промышленного выброса) содержит много тяжелых металлов, диоксинов, фуранов и других вредностей. Это предполагает инструментальный контроль указанных веществ.

Учет тяжелых металлов при оценке уровней выбросов в атмосферный воздух был проведен с учетом положений [8] (Приложение II «Определение пределов выбросов в воздушную среду для совместного сжигания опасных отходов»).

Рекомендуемая периодичность контроля маркерного загрязняющего вещества в выбросах в атмосферный воздух при обезвреживании отходов термическим способом представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Периодичность контроля маркерных загрязняющих веществ в выбросах в атмосферный воздух

Наименование маркерного загрязняющего вещества	Периодичность контроля с учетом суммарной производительности установки, т /сутки					
	до 10			более 10		
	Еже-суточно	Еже-месячно	Раз в год	Еже-суточно	Еже-месячно	Раз в год
Азота диоксид	+	-	+	+	-	+
Азота оксид	+	-	+	+	-	+
Серы диоксид	+	-	+	+	-	+
Углерода оксид	+	-	+	+	+	+
Алканы (углеводороды предельные C12 – C19)	+	+	+	-	+	+
Углерод (сажа)	+	+	+	+	+	+
Промышленная пыль	+	+	+	+	+	+
Бенз(а)пирен	-	+	+	-	+	+
Хлористый водород	+	-	+	+	+	+
Фтористый водород	+	-	+	+	+	+
Диоксины (полихлорированные дибазол-п-диоксины и дибензофураны) в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин, нг/нм ³	-	-	+	-	-	+
Полихлорированные бифенилы (ПХБ)	-	-	+	-	-	+
Тяжелые металлы (Hg + Cd + Zn + Pb + Cr + As)	+	+	+	+	+	+

При определении периодичности контроля маркерных загрязняющих веществ в выбросах в атмосферный воздух учитывались требования [8] и в частности Статья 11 «Требования к измерению».

Пример маркерных загрязняющих веществ в выбросах в атмосферный воздух при обезвреживании основных групп видов отходов (относительно состава веществ) представлен в таблице 3. При эксплуатации установки термического обезвреживания отходов и сжигания дизтоплива в ней в атмосферу выделяются диоксид азота, оксид углерода, диоксид серы, сажа. При хранении в емкости дизтоплива также происходит выделение в атмосферу C12-C19. Этот показатель характеризует проскок, недожег и т.д.

Значения уровней выбросов сопоставимы с аналогичными предельно-допустимыми значениями концентраций вредных веществ в соответствии с [8].

На этапе опытно-промышленных испытаний и в рамках модернизации технологических линий следует учитывать полный перечень контролируемых параметров (с учетом проверки содержания вредных веществ на срезе дымовой трубы и содержания вредных веществ в зольном остатке и отходах газоочистки, включая оценку острой токсичности методом биотестирования каждого вида отходов или их смеси).

Наличие для токсичного компонента предельно-допустимых концентраций предполагает и наличие методики определения концентрации этого компонента в воздухе, воде и почве. Для большинства веществ, рассмотренных в настоящей статье, имеется набор таких аналитических методик, реализованных на основе различных физико-химических методов, различных приборов и, соответственно, требующих для своего осуществления различного времени и средств. В связи с этим выбор набора оптимальных методик определения концентрации токсичных соединений в выбросах представляет собой не только аналитическую, но и экологическую и экономическую задачу. Для согласования всех этих критериев необходимо подробное рассмотрение известных из литературы и применяемых практически методов анализа токсичных компонентов.

Бурное развитие современных физико-химических методов привело к тому, что наибольшее распространение получили такие методы как масс-спектрометрия, хроматография, их комбинация, превратившаяся в новый современный метод — хромато-масс-спектрометрию. Вместе с тем, для проведения эколого-аналитического контроля за выбросами предприятия по термическому обезвреживанию отходов необходимо использовать комплекс методов, состоящих из непрерывных и применяемых периодически измерений. Для непрерывных методов традиционно используют датчики, позволяющие осуществлять непрерывный контроль и имеющие обратную связь с основными узлами производства и обеспечивающие экологиче-

ТАБЛИЦА 3 - ПРИМЕР МАРКЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВЫБРОСАХ УСТАНОВОК ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ДЛЯ ОСНОВНЫХ ВИДОВ ОТХОДОВ

НАИМЕНОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА	ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ КРИТЕРИЙ	ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ, мг/м ³	КЛАСС ОПАСНОСТИ	ВИД ОТХОДОВ, ПОДЛЕЖАЩИХ ТЕРМИЧЕСКОМУ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ*
Азота диоксид	ПДК м/р	0,200000	III	1-5
Азота оксид	ПДК м/р	0,400000	III	1-5
Серы диоксид	ПДК м/р	0,500000	III	1-3, 5
Углерода оксид	ПДК м/р	5,000000	IV	1-5
Алканы (углеводороды предельные C12 – C19)	ПДК м/р	1,000000	IV	1, 2, 5
Углерод (сажа)	ПДК м/р	0,150000	III	1-5
Взвешенные вещества	ПДК м/р	0,500000	III	1-5
Бенз(а)пирен	ПДК с/с	0,000001	I	1-5
Хлористый водород	ПДК м/р	0,020000	II	3, 4
Фтористый водород	ПДК м/р	0,020000	II	1-3, 5
Диоксины (в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин), нг/нм ³	ПДК с/с	0,000500	I	1-5
Ртуть хлорид (в пересчете на ртуть)	ПДК с/с	0,000300	I	1-3, 5
Кадмий оксид (в пересчете на кадмий)	ПДК с/с	0,000300	I	1-3, 5
Таллий карбонат (в пересчете на таллий)	ПДК с/с	0,000400	I	1-3, 5

* Виды отходов, подлежащих термическому обезвреживанию: 1 — отходы, содержащие в своем составе органические и неорганические вещества; 2 — отходы, которые кроме веществ первой группы содержат соединения азота; 3 — отходы, содержащие органические соединения элементов S, P, Cl, F; 4 — отходы, при обезвреживании которых образуются NaCl, Na₂SO₄, Na₄P₂O₇, Na₂CO₃, KCl; 5 — отходы, содержащие органические вещества, элементы, их окислы, соли или органические соединения элементов

скую безопасность на всех стадиях применения данной технологии. Среди таких датчиков особое место занимают промышленные хроматографы. Эти приборы, объединенные с устройствами пробоотбора и пробоподготовки и встроенные в общую систему контроля предприятия — аналитическую систему, позволяют надежно контролировать выбросы и безопасное осуществление процесса. Важные примеры применения хроматографии в промышленности содержатся в работе [13], в которой описана технология хроматографического контроля за производством тефлона и ряда других фторсодержащих соединений.

Для контроля за особо токсичными соединениями целесообразно применение современных физико-химических методов, таких как хромато-масс-спектрометрия. Вместе с тем, сложность и высокая стоимость анализов приводят к тому, что эти методы целесообразно использовать лишь на стадии выборочного контроля или периодического контроля. В случае, когда имеется возможность создания комплексного аналитического центра, возможно обслуживание нескольких предприятий, близких по структуре сжигаемых отходов и способам их термического обезвреживания. В случае создания такого центра целесообразно использование современных хромато-масс-спектрометрических методов.

Среди масс-спектрометрических методов, которые целесообразно использовать для контроля токсичных выбросов, в первую очередь следует отметить масс-спектрометрию с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Этот метод позволяет переводить в газовую фазу все металлы и некоторые неметаллы с последующим их определением в широком диапазоне концентраций. К настоящему времени разработаны методики определения металлов в различных сложных матрицах в том числе пыли и шлаках, получаемых при термической утилизации органических и неорганических соединений. Учитывая высокую производительность масс-спектрометрического метода, его высокую информативность и надежность можно с уверенностью утверждать, что в дальнейшем этот метод станет основным при анализе металлов в продуктах сгорания, образующихся на предприятиях термической утилизации отходов.

Другим методом, о котором необходимо сказать, является хроматография. Газовая хроматография может быть использована для контроля летучих соединений, таких как CO, SO₂, оксиды азота. Известны многочисленные методики, в том числе и внесенные в Госреестр, для контроля этих соединений с помощью аналитических и промышленных хроматографов. Еще одним применением газовой хроматографии является анализ углеводородов и полихлорированных бифенилов.

Анализ предельных углеводородов — наиболее простая задача, легко решаемая на доступных и дешевых колонках и с помощью самого распространенного

хроматографического детектора — пламенно-ионизационного. Возможна реализация этой методики в аналитическом и промышленном вариантах. Для анализа полихлорированных бифенилов необходим детектор электронного захвата. Данный детектор широко известен, производится в нашей стране и за рубежом и обеспечивает высокую чувствительность и селективность по отношению к галогенсодержащим соединениям, что позволяет определять полихлорированные бифенилы и другие галогенсодержащие соединения в сложных матрицах, таких как нефтепродукты, грунты и биологические объекты.

Для анализа бенз(а)пирена, а в дальнейшем и других канцерогенных полиароматических соединений, наиболее подходящим методом является жидкостная хроматография в обращено-фазовом варианте с фотометрическим либо диодно-матричным детектированием. Широкая распространенность приборов для жидкостной хроматографии, наличие аккредитованных методик по определению полиароматических соединений позволяет использовать эти приборы для аналитического контроля на всех стадиях производства.

Особое место среди рассматриваемых маркерных соединений занимают суперэкоксиканты — полихлорированные диоксины и фураны. Для их анализа недостаточно только хроматографии или масс-спектрометрии, а требуется комбинация этих методов. Метод хромато-масс-спектрометрии в последние десятилетия приобрел широкое распространение для анализа многочисленных органических и металлоорганических соединений. В связи с этим не удивительным является тот факт, что наиболее надежный метод определения полихлорированных диоксинов и фуранов это хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения с использованием изотопномеченных стандартов. Единственным ограничением этого подхода является высокая стоимость анализа, обусловленная сложной и дорогой подготовкой. Такая пробоподготовка вызвана тем, что среди токсичных соединений большое место занимают хлорсодержащие соединения. Такие соединения являются мешающими при анализе полихлорированных диоксинов, поскольку содержат изобарные ионы в концентрациях, на несколько порядков превышающих концентрации целевых компонентов, поэтому требуется длительная, сложная и дорогая пробоподготовка для их отделения.

Особое значение при применении хроматографии имеет возможность использования ограниченного количества стандартов, что существенно снижает стоимость анализов. В первую очередь это относится к анализу предельных углеводородов и полихлорированных бифенилов, для которых достаточно группового анализа, что относится к углеводородам, либо имеется возможность определять наиболее токсичные изомеры среди огромного массива изомерных полихлорированных би-

фенилов, опираясь только на их относительное расположение на хроматограмме. Такая возможность существует благодаря тому, что величины удерживания в хроматографии являются физико-химическими характеристиками, позволяющими определять структуру и свойства анализируемых соединений [14].

Рассмотренные примеры позволяют утверждать, что все маркерные вещества, включенные в обязательный для анализа перечень, обеспечены традиционными и перспективными методиками их анализа, что обеспечивает проведение непрерывного и периодического контроля за их содержанием в продуктах сгорания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 4 МАЯ 1999 Г. № 96-ФЗ «ОБ ОХРАНЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА».
2. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 10 ЯНВАРЯ 2002 Г. № 7-ФЗ «ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ».
3. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН ОТ 21 ИЮЛЯ 2014 Г. № 219-ФЗ «О ВНЕСЕНИИ ИЗМЕНЕНИЙ В ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН «ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ» И ОТДЕЛЬНЫЕ ЗАКОНОДАТЕЛЬНЫЕ АКТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ».
4. ГОСТ Р 56062-2014 «Производственный экологический контроль. Общие положения».
5. «МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕХНОЛОГИИ В КАЧЕСТВЕ НАИЛУЧШЕ ДОСТУПНОЙ ТЕХНОЛОГИИ» (УТВЕРЖДЕНЫ ПРИКАЗОМ МИНПРОТОРГА РОССИИ ОТ 31 МАРТА 2015 Г. № 665).
6. ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения».
7. ПНСТ 23-2014 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий».
8. ДИРЕКТИВА № 2000/76/ЕС «О СЖИГАНИИ ОТХОДОВ», ПРИНЯТОЙ СОВЕТОМ ЕВРОПЫ 04.12.2000 Г.
9. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН «О САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОМ БЛАГОПОЛУЧИИ НАСЕЛЕНИЯ» ОТ 30 МАРТА 1999 Г. № 52-ФЗ.
10. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ «ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (ПДК) ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ. ГН 2.1.6.1338-03», УТВЕРЖДЕННЫЕ ГЛАВНЫМ ГОСУДАРСТВЕННЫМ САНИТАРНЫМ ВРАЧОМ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ 21 МАЯ 2003 Г. («ПОЛОЖЕНИЕ О ГОСУДАРСТВЕННОМ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОМ НОРМИРОВАНИИ», ПОСТАНОВЛЕНИЕ ПРАВИТЕЛЬСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ОТ 24 ИЮЛЯ 2000 Г. № 554).
11. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ «ВЫБОР БАЗОВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ СОЦИАЛЬНО-ГИГИЕНИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА (АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ)» МУ 2.1.6.792-99 (УТВ. МИНЗДРАВом РФ 19.11.1999).
12. РАСПОРЯЖЕНИЕ ПРАВИТЕЛЬСТВА РФ ОТ 08.07.2015 №1316-Р. «ОБ УТВЕРЖДЕНИИ ПЕРЕЧНЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, В ОТНОШЕНИИ КОТОРЫХ ПРИМЕНЯЮТСЯ МЕРЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ».
13. БАСКИН З.Л. ПРОМЫШЛЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ФТОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ. — М.: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 2008, —224 с.
14. ХРОМАТОГРАФИЯ: МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОЦЕССОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ / Л.Д. БЕЛЯКОВА, А.К. БУРЯК, О.Г. ЛАРИОНОВ // ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ. —2013.— Т. 49.— № 6.— С. 551.

ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕЧНЯ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

И.И. Ребрик

*директор департамента по экологии, охране труда и промышленной безопасности
ЗАО «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В.»*

А.Г. Берняцкий

начальник отдела экологического нормирования и контроля ЗАО «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В.»

В.С. Буркат

директор департамента экологии ООО «РУСАЛ ИТЦ», к.т.н.

Р.В. Мхчан

старший научный сотрудник ООО «РУСАЛ ИТЦ», к.т.н.

С.Ю. Васин

заместитель директора департамента экологии ООО «РУСАЛ ИТЦ»

Д.А. Тощев

*ведущий инженер горно-металлургического отдела ФГУП «ВНИИ СМТ»
Руководитель секретариата ТРГ 11 «Производство алюминия»*

1. ВВЕДЕНИЕ

Поскольку алюминиевая промышленность является источником выделения в атмосферу загрязняющих веществ (ЗВ), особенно актуальными в настоящее время являются вопросы обеспечения экологической безопасности производства алюминия. В связи с этим в алюминиевой отрасли встает вопрос не только о применении наиболее экономически малозатратных технологий получения алюминия, но и технологий, которые отвечали бы современным требованиям по охране окружающей среды.

Таким образом, современная тенденция развития алюминиевой отрасли — поиск и внедрение высокоэффективных технологий производства алюминия с обеспечением экологической безопасности.

Наилучшие доступные технологии — наиболее эффективная и передовая стадия в развитии производственной деятельности и методов эксплуатации объектов, ко-



торые указывают на практическую пригодность определенных технологий в целях создания основы для определения предельных величин выбросов, предназначенных для предотвращения или, если оно практически невозможно, сокращения выбросов и негативного воздействия на окружающую среду в целом.

Определение перечня загрязняющих веществ при установлении технологических нормативов выбросов на основе наилучших доступных технологий производится на основе материальных балансов переделов алюминиевого и глиноземного производств. При этом должны быть учтены загрязняющие вещества, в наибольшей степени, характеризующие технологические процессы и дающие основной вклад в загрязнение воздуха.

2. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАСЛИ

Алюминиевая промышленность является источником выделения и выбросов в атмосферу загрязняющих веществ, образования отходов. Сбросы загрязняющих веществ в водные объекты, как правило, не характерны для алюминиевых заводов РФ в связи с использованием на них замкнутых систем водооборота.

Поскольку большинство предприятий отрасли эксплуатируются более 20 лет и оснащены устаревшими с точки зрения современных требований технологиями, экологическая ситуация в районах их расположения часто не соответствует установленным критериям качества компонентов окружающей среды.

Производство алюминия в криолит-глиноземном расплаве сопровождается выделением ряда загрязняющих веществ 1-4 классов опасности: фтористых соединений, диоксида серы, пыли, смолистых веществ. Количество их образования зависит от применяемых исходных сырьевых материалов, технологии и условий протекания процесса электролиза. Поиск путей снижения образования и обезвреживания загрязняющих веществ является одной из основных задач алюминиевой отрасли, а вопросы нормирования выбросов в атмосферу на предприятиях алюминиевой промышленности приобретают особую значимость в связи с токсичностью содержания в них загрязняющих веществ.

Также в настоящее время для алюминиевых и глиноземных предприятий характерна проблема ухудшающейся сырьевой базы. Недостаток кокса с низким содержанием серы приводит к повышению выделений диоксида серы при производстве первичного алюминия и анодов. Отсутствие собственных отечественных месторождений качественных бокситов приводит к увеличению образования отходов в глиноземном производстве.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Согласно «Методическим рекомендациям по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии», утв. Приказом Минпромторга № 665 от 31.03.2015 г. при определении технологии в качестве наилучшей доступной рекомендуется выделять ключевые (маркерные) загрязняющие вещества.

В настоящее время на предприятиях РФ определение перечня загрязняющих веществ, выбрасываемых предприятием, осуществляется при проведении инвентаризации выбросов. При этом должны быть выявлены и учтены все поступающие в атмосферу загрязняющие вещества, которые присутствуют в материальном балансе применяемых технологических процессов. Такой подход должен сохраняться и при установлении маркерных веществ для технологических нормативов выбросов, но при этом должны быть учтены только основные вещества, в наибольшей степени характеризующие технологические процессы, обладающие наибольшей степенью опасности и дающие основной вклад в загрязнение воздуха. Количество маркерных веществ должно быть также оптимальным и для организации их контроля со стороны надзорных органов и предприятия, не снижая его качества из-за большого количества ингредиентов.

Существующая система определения, учета и нормирования загрязняющих веществ на основе санитарных норм предполагает открытый перечень определяемых загрязняющих веществ с большим количеством компонентов, что затрудняет определение количественных характеристик загрязняющих веществ, их контроль и зачастую приводит к некорректным результатам. Здесь необходимо отметить, что и действующая в России система государственного экологического мониторинга за состоянием атмосферного воздуха ориентирована на контроль загрязнения только по основным загрязняющим веществам.

Поэтому при технологическом нормировании основной целью определения маркерных веществ является оптимизация и обоснованное сокращение перечня учитываемых загрязняющих веществ, а также усовершенствование работ по контролю качества атмосферного воздуха с целью снижения затрат при условии достаточной надежности полученных результатов.

Определение перечня маркерных веществ основывалось на следующих принципах:

- учет основных загрязняющих веществ, наиболее полно характеризующих технологический процесс производства;
- выбор загрязняющих веществ, оказывающих наибольшее воздействие (имеющих высокий класс опасности, минимальные значения предельно-допустимых концентраций);
- учет смесей загрязняющих веществ без отдельных составляющих во из-

бежание двойного (повторного) учета. Согласно определению норматива допустимого выброса по Федеральному закону от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» допускается нормирование смеси химических веществ.

3.1 Производство первичного алюминия

Источником выделения загрязняющих веществ при производстве алюминия является используемое сырье и материалы. При этом зачастую очень важную роль играет не столько химический состав применяемого сырья и материалов, сколько их физические характеристики, такие, например, как гранулометрический состав и др.

Основным сырьем при производстве алюминия являются:

- глинозем (оксид алюминия);
- угольная анодная масса (предварительно обожженные угольные аноды);
- фтористые соли, в том числе криолит искусственный технический («свежий криолит»), фторид алюминия, криолит вторичный (флотационный, получаемый при флотации извлеченной из электролизера угольной пены, и регенерационный, получаемый при химической переработке растворов после их использования для орошения газоочистных аппаратов, либо пыли и шлама газоочистки и других твердых отходов).

Образование и выделение из электролизеров фтористых соединений, основным из которых является фторид водорода, происходят непрерывно, хотя они и не связаны непосредственно с электрохимическим процессом, а обусловлены процессами испарения и разложения расплава электролита и загружаемых фтористых солей. Летучестью электролита и загружаемых фтористых солей обусловлено выделение из электролизеров лишь некоторой части твердых фторидов, обнаруживаемых в пыли. Вторым источником пылевидных фторидов служит механический унос загружаемых солей восходящими потоками анодных газов, либо отсасываемой от электролизера газовой воздушной смесью.

Постоянным компонентом угольных материалов является сера. С анодными материалами в процесс получения алюминия вовлекается подавляющее количество серы. Некоторое количество серы поступает с фтористыми солями, где она присутствует в виде сульфатов. В результате сера в анодных газах представлена в виде диоксида серы с небольшой примесью серного ангидрида. Часть диоксида серы сорбируется пылью, но около 80 % его удаляется в виде газа. Масс-спектрометрическое изучение состава анодных газов показало, что сера может присутствовать в анодных газах в виде сероводорода, сероуглерода и серооксида углерода, однако преобладает диоксид серы.

Источником выделения и выбросов в атмосферу смолистых веществ при производстве алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (БТ и ВТ) является каменноугольный пек, используемый в качестве связующего при получении анодной массы. Смолистые вещества выделяются из электролизеров в результате термохимических процессов, происходящих при коксовании анодной массы. Вторым источником выделения смолистых веществ связан с операцией перестановки токоподводящих штырей в аноде на электролизерах ВТ. При использовании рядовой анодной массы после раскручивания и извлечения штыря в образовавшееся отверстие в спеченной части анода затекает жидкая анодная масса из верхних зон. При попадании жидкой анодной массы в зону высоких температур происходит бурное коксование пека с образованием большого количества возгонов смолы, которое выбрасывается в атмосферу корпуса. Кроме того, сырая угольная масса налипает на горячий штырь в момент извлечения его из анода, когда раскаленная его часть касается слоя жидкой анодной массы, при этом в атмосферу корпуса также выделяются смолистые погоны.

Смолистые вещества, образующиеся при коксовании анодной массы на электролизерах ВТ и поступающие в газосборник дожигаются в горелках. Полнота сгорания зависит от конструкции горелок, регулировки процесса горения и контроля за процессом. Часть несгоревшей смолы, особенно ее тяжелые фракции конденсируются и вместе с пылью оседают в каналах газоходов, остальная часть поступает на газоочистку.

В зависимости от типа электролизера, условий и уровня его эксплуатации объем и состав пылегазовоздушной смеси может изменяться.

В газовой фазе ПГС содержатся фтористый водород, диоксид серы, оксид углерода; при температуре более 70 °С в газовой фазе частично содержатся также ПАУ.

В твердой фазе (электролизная пыль) находятся плохо растворимые неорганические фториды (преимущественно фторид алюминия и криолит), глинозем, углерод и при использовании самообжигающихся анодов смолистые вещества, содержащие сконденсированные ПАУ. В состав ПАУ входят бенз(а)пирен, антрацен, флуорантен, хризен, пирен и др.

Помимо этого при капитальном ремонте и работе самоходного транспорта в значительных количествах выделяется аммиак, цианистый и фтористый водород, метан, диоксид серы, оксид и диоксид азота, сажа, оксид углерода и др.

В таблице 3.1-1 приведены нормируемые загрязняющие вещества электролизного производства, их коды, предельно допустимые концентрации и класс опасности для атмосферного воздуха.

Следует отметить, что при существующей системе нормирования отсутствуют единые подходы к определению перечня загрязняющих веществ.

Таблица 3.1-1

НАИМЕНОВАНИЕ ЗВ	Код	ПДК _{м.р.} , мг/м³	ПДК _{с.с.} , мг/м³	Класс опасности
Фтористый водород	0342	0,02	0,005	2
Твердые фториды	0344	0,2	0,003	2
Диоксид серы	0330	0,5	0,05	3
Пыль неорганическая с SiO ₂ < 20%	2909	0,5	0,15	3
Смолистые вещества, в том числе	3748	0,1	0,03	1
бенз(а)пирен	703	-	0,000001	1
Оксид углерода	0337	5,0	3,0	4
Аммиак	0303	0,2	0,04	4
Метан	410	50,0 (ОБУВ)		-
Диоксид азота	0301	0,2	0,04	3
Оксид азота	0304	0,4	0,06	3
Сажа	0328	0,15	0,05	3

Так, в некоторых случаях по требованиям надзорных органов как составная часть неорганической пыли могут нормироваться:

- диАлюминий триоксид (в пересчете на алюминий) — код 0101, ПДК_{м.р.} не установлена, ПДК_{с.с.} = 0,01 мг/м³;
- пыль корунда — код 2930, ПДК_{м.р.} не установлена, ОБУВ = 0,04 мг/м³.

Отсутствует, также, единый подход к нормированию бенз(а)пирена в составе смолистых веществ. В зависимости от требований надзорных органов бенз(а)пирен может либо не нормироваться отдельно, учитывая смолистые вещества как смесь, либо могут нормироваться и смолистые вещества и бенз(а)пирен.

При нормировании смолистых веществ, как многокомпонентной композиции, оказывающей комплексное воздействие на окружающую среду, нормирование отдельных ее составляющих, в частности, бенз(а)пирена исключается, так как его воздействие на здоровье человека учтено при установлении ПДК смолистых веществ. ПДК смолистых веществ разработана с учетом канцерогенной опасности бенз(а)пирена и других ПАУ, входящих в состав смолистых, в связи с чем отдельное нормирование компонентов смолистых веществ электролизного производства не требуется. Это позволит избежать двойного нормирования и избыточного количества определяемых загрязняющих веществ.

Исходя из того, что пыль неорганическая на алюминиевых заводах РФ определяется расчетным методом с выделением ее из общей пыли и, учитывая приоритетность инструментальных методов измерений перед расчетными методами, целесообразно в качестве маркерного вещества рассматривать общую пыль.

Исходя из материального баланса технологических процессов при производстве алюминия, степени (класса) опасности, объемов выбросов и величин предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ, наилучших мировых практик, в качестве маркерных веществ принимаются: фтористый водород, твердые фториды, диоксид серы, пыль (общая), смолистые вещества.

3.2 Производство глинозема

Загрязняющими веществами в производстве глинозема являются твердые вещества (технологическая пыль), щелочные пары в гидрохимических процессах и вредные газы, образующиеся при сжигании топлива.

Технологическая пыль — тонкие частицы перерабатываемого сырья (боксита, нефелина, известняка) и получаемых продуктов и полупродуктов глиноземного производства (спека, извести, гидроксида алюминия и глинозема). Пыль образуется при хранении (складировании), транспортировке, измельчении и перегрузках материалов — сырья, полупродуктов, глинозема, а также твердого топлива. Однако наибольшее количество пыли выбрасывается в атмосферу от технологического (печного) оборудования в процессах кальцинации, спекания, обжига.

На глиноземных предприятиях используется три вида технологического топлива — природный газ, мазут и уголь (каменный и бурый). При сжигании топлива с технологическими газами в атмосферу из печей выбрасываются оксиды азота, углерода и серы, являющиеся главными составляющими вредных газообразных выбросов.

В зависимости от передела пыль глиноземного производства в настоящее время на заводах РФ нормируется как пыль неорганическая с содержанием $\text{SiO}_2 < 20\%$ и как алюминия оксид (Al_2O_3). В таблице 3.2-1 представлены основные загрязняющие вещества глиноземного производства, их коды, их предельно-допустимые концентрации и класс опасности.

В качестве маркерного загрязняющего вещества при производстве глинозема целесообразно выделить технологическую пыль, как компонент, наиболее полно характеризующий непосредственно технологический процесс производства глинозема.

Другим важным фактором, определяющим технологический процесс и качество сырьевых компонентов, является образование отходов (шламов). Учитывая ограниченное использование шламов и как следствие значитель-

Таблица 3.2-1

НАИМЕНОВАНИЕ ЗВ	Код	ПДК _{м.р.} , мг/м³	ПДК _{с.с.} , мг/м³	КЛАСС ОПАСНОСТИ
Пыль неорганическая с $\text{SiO}_2 < 20\%$	2909	0,5	0,15	3
диАлюминий триоксид	0101	-	0,01	2
Натрия гидроокись	0150	0,01 (ОБУВ)		2
Диоксид серы	0330	0,5	0,05	3
Оксид углерода	0337	5,0	3,0	4
Диоксид азота	0301	0,2	0,04	3
Оксид азота	0304	0,4	0,06	3

ное изъятие земель из хозяйственного оборота, удельный объем образования красного и нефелинового шлама рассматривается как маркерный показатель производства глинозема.

3.3 Анодное производство

Источниками выделения загрязняющих веществ в анодном производстве являются сырьевые компоненты, вовлекаемые в технологический процесс — нефтяной кокс и каменноугольный пек.

Выделение загрязняющих веществ в производстве анодной массы начинается с процессов приемки и хранения сырья. Кокс может поступать на предприятие сырой или прокаленный. От складов и узлов перегрузки кокса в атмосферу будет поступать коксовая пыль. При сливе пека и хранении его в резервуарах будут выделяться возгоны каменноугольного пека.

В процессах дробления и размола, дозирования и смешения кокса с пеком возможно выделение коксовой пыли и возгонов каменноугольного пека. Если предприятие в качестве сырья получают сырой кокс, то при производстве анодной массы его прокаливают во вращающихся прокалочных печах. От процесса прокалики кокса в печах прокалики, использующих, как правило, в качестве топлива мазут, в атмосферу будут поступать: пыль коксовая, диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, мазутная зола (при использовании в качестве топлива мазута).

В производстве анодов пек поступает в цистернах-пековозах и размещается на складе пека в емкостях. Склады пека оборудованы приемным устройством с постами разогрева пека до температуры 180-220 °С и участком пекоподготовки. Выде-

ление смолистых веществ - возгонов каменноугольного пека происходит при сливе пека из цистерн и в период перекачки пека насосами и заполнения емкостей.

Поступающий в железнодорожных вагонах прокаленный кокс размещается на складе, оборудованном вагоноопрокидывателем, приемным устройством и силосами для хранения кокса. При перегрузке и хранении кокса в атмосферу выделяется коксовая пыль. Также ее выделение происходит от процессов дробления и транспортировки кокса по технологическим линиям анодного производства. В процессе смешения кокса и пека в атмосферу выделяются возгоны каменноугольного пека и коксовая пыль.

При обжиге «зеленых» анодов в печи обжига образуются: оксиды азота, коксовая пыль, диоксид серы, оксид углерода, возгоны каменноугольного пека, мазутная зола (при использовании в качестве топлива мазута). При использовании в качестве сырьевого компонента огарков анодов при обжиге будет также выделяться некоторое количество фтористого водорода.

В таблице 3.3-1 приведены коды, предельно-допустимые концентрации и классы опасности маркерных загрязняющих веществ анодного производства.

Таблица 3.3-1

НАИМЕНОВАНИЕ ЗВ	Код	ПДК _{м.р.} , мг/м³	ПДК _{с.с.} , мг/м³	Класс опасности
Пыль коксовая	328*	0,15	0,05	3
Возгоны каменноугольного пека	725	0,1 (ОБУВ)		1
Диоксид серы	0330	0,5	0,05	3
Оксид углерода	0337	5,0	3,0	4
Диоксид азота	0301	0,2	0,04	3
Оксид азота	0304	0,4	0,06	3
Мазутная зола	2904	-	0,002	2

*Допускается нормирование пыли неорганической с SiO₂ < 20%

Наиболее полно характеризуют технологические процессы, имеют наибольшие количественные величины и степени опасности для атмосферного воздуха выбросы пыли коксовой и возгонов каменноугольного пека. Данные вещества предлагаются в качестве маркерных для анодного производства.

Нормирование возгонов каменноугольного пека в данном случае происходит без выделения отдельных составляющих этой смеси углеводородов

по тому же принципу, что и нормирование смолистых веществ электролизного производства.

3.4 Литейное производство

Основными источниками выделения загрязняющих веществ в литейном производстве являются: миксера, плавильные печи, прессы, индукционные печи, литейные машины, линии резки слитков.

Источники литейного отделения вносят незначительный вклад в общий объем выбросов алюминиевого завода. При плавке металла в миксерах и плавильных печах возможны незначительные выделения пыли, оксида алюминия, а при использовании флюсов в выделениях могут содержаться фториды и хлориды. В литейном производстве алюминиевых заводов используются электрические миксера, а плавильные печи в качестве топлива используют газ или мазут. При сжигании топлива в плавильных печах в атмосферу выделяются продукты его сгорания: оксиды азота, оксид углерода, диоксид серы. При резке слитков пилами используется для охлаждения масло, и выделяющаяся при резке пыль алюминия полностью улавливается. В атмосферу при этом будут поступать только пары масла.

В виду разнородности выпускаемой товарной продукции, применяемого оборудования и флюсов в литейных производствах целесообразно в качестве маркерного загрязняющего вещества установить общую пыль без разбивки ее на отдельные составляющие.

4. ХАРАКТЕРИСТИКА МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Фтористый водород. Бесцветный газ с резким запахом, при температуре +19,5°C сжижается, при температуре —83,4°C затвердевает. По плотности близок к плотности воздуха. Неограниченно растворяется в воде, образуя фтористоводородную или плавиковую кислоту с выделением значительного количества тепла, интенсивно реагирует со многими силикатными материалами, в том числе со стеклом, кварцем, песком (диоксида кремния). На воздухе дымит вследствие образования с парами воды мелких капель раствора кислоты.

Основным источником образования фтористого водорода в процессе электролиза является фторид алюминия, либо непосредственно загружаемый в электролит для корректировки состава электролита, либо образующийся в результате термического разложения возгонов электролита. Количество загружаемых в электролизеры фтористых солей определяется сложившимся на каждом конкретном предприятии балансом фтора.

Твердые (плохорастворимые) фториды. Представляют собой преимуще-

ственно фторид алюминия (AlF_3) и криолит (Na_3AlF_6). Источником выделения твердых фторидов при электролизе являются фтористые соли, входящие в состав электролита. Летучестью электролита и загружаемых фторсолей обусловлено выделение из электролизеров лишь некоторой части твердых фторидов, обнаруживаемых в общей пыли. Вторым источником пылевидных фторидов служит механический унос загружаемых солей восходящими потоками анодных газов, либо отсасываемой из электролизера газовой смеси.

Диоксид серы. В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Под давлением сжижается при комнатной температуре. Растворяется в воде с образованием нестойкой сернистой кислоты. Поскольку в основном сера в процесс электролиза поступает с анодными материалами, то выделение диоксида серы зависит от содержания ее в сырьевых компонентах — анодной массе или обожженных анодах, что в свою очередь находится в прямой зависимости от содержания серы в первоначальном сырье, особенно в коксе.

Пыль общая. В состав общей (электролизной) пыли входят твердые фториды, угольные частицы, оксид алюминия, смолистые вещества (для электролизеров с самообжигающимися анодами).

Ниже представлен характерный химический состав пыли (% по массе) в электролизных газах на входе в газоочистные аппараты для различного типа электролизеров.

Тип электролизера	Na	F	Al	Ca	Mg	Fe	Si	C	Смолистые вещества	Прочее
ВТ	8,8	20,0	16,6	0,8	0,6	2,5	1,0	18,0	20,0	11,7
БТ	6,7	15,0	26,3	0,6	0,5	2,0	0,6	11,0	16,0	21,3
ОА	6,3	14,3	33,5	0,5	0,3	1,5	0,5	15,8	-	27,3

Смолистые вещества (возгоны каменноугольного пека). Под смолистыми веществами (возгонами каменноугольного пека), содержащимися в выбросах производства алюминия, подразумеваются составляющие выбросов, растворимые в бензоле (гексане, метилхлориде, этиловом спирте, толуоле).

Источником выделения и выбросов в атмосферу смолистых веществ (возгонов каменноугольного пека) при производстве алюминия является каменноугольный пек, используемый в качестве связующего при производстве анодной массы и обожженных анодов. Смолистые вещества образуются при коксовании каменноуголь-

ного пека в процессе формирования анода в электролизерах Содерберга, а также в смесильно-прессовых отделениях и при обжиге зеленых анодов в процессе получения обожженных анодов.

В состав смолистых веществ (возгонов каменноугольного пека) входят несколько десятков органических соединений, среди которых полициклические ароматические углеводороды ПАУ, гетероциклические углеводороды, алканы, алканылы, эфиры и др.

Пыль коксовая. Выделяется на переделах анодного производства при технологических операциях с использованием нефтяного кокса. По химическому составу представляет собой углерод.

Пыль глиноземного производства. Представляет собой частицы перерабатываемого сырья (бокситов, нефелина, известняка), а также получаемых продуктов и полупродуктов глиноземного производства (спека, извести, гидроксида алюминия и глинозема). Источники выделения ЗВ — технологические аппараты (склады), в которых осуществляется переработка, транспортировка (хранение) сырья и полупродуктов, упаковка и транспортировка продукции

Пыль литейного производства, как правило, представляет собой оксид алюминия (Al_2O_3) и пыль неорганическую. Может содержать в своем составе фториды и хлориды. Состав пыли зависит от применяемых в каждом конкретном литейном отделении флюсов и оборудования.

5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, НОРМИРУЕМЫХ НА ОСНОВЕ ПДК И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ

В таблице 5-1 представлен перечень загрязняющих веществ, нормируемых в настоящее время на предприятиях алюминиевой промышленности и предложения по технологическому нормированию маркерных веществ.

Таблица 5-1

НАИМЕНОВАНИЕ ЗВ	СУЩЕСТВУЮЩЕЕ НОРМИРОВАНИЕ НА БАЗЕ ПДК	ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ НА БАЗЕ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ
Фтористый водород	+ (по коду 342)	+ (для электролиза)
Плохо растворимые фториды	+ (по коду 344)	+ (для электролиза)
Диоксид серы	+ (по коду 330)	+ (для электролиза)

Окончание таблицы 5-1

Наименование ЗВ	Существующее нормирование на базе ПДК	Технологическое нормирование на базе маркерных веществ
Оксид углерода	+ (по коду 337)	-
Смолистые вещества	+ (по коду 3748)	+ (для электролиза)
Возгоны каменноугольного пека	+ (по коду 725)	+ (для анодного производства)
Бенз(а)пирен	+ (по коду 703)	- (нормируется в составе смолистых веществ или возгонов)
Пыль	-	+ (как пыль общая для всех производств)
диАлюминий триоксид	+ (по коду 101)	-
Пыль неорганическая с SiO ₂ <20%	+ (по коду 2909)	-
Коксовая пыль	+ (по коду 328 или 2909)	-
Аммиак	+ (по коду 303)	-
Метан	+ (по коду 410)	-
Диоксид азота	+ (по коду 301)	-
Оксид азота	+ (по коду 304)	-
Сажа	+ (по коду 328)	-
Мазутная зола	+ (по коду 2904)	-

Таким образом, при технологическом нормировании на базе маркерных загрязняющих веществ сохраняются основные подходы к существующему определению перечня загрязняющих веществ — учитываются вещества, входящие в материально-технические балансы предприятий. Однако при этом реализуются следующие принципы:

- для оптимизации контроля и учета выбросов определяются только основные вещества, наиболее полно характеризующие технологические процессы и вносящие наибольший вклад в загрязнение атмосферы;
- во избежание двойного учета учитываются смеси загрязняющих веществ, без нормирования отдельных их составляющих.

Оптимизация существующего в настоящее время перечня загрязняющих веществ с выделением маркерных веществ коррелируется с зарубежным опытом нормирования. Так в Европейском союзе (Справочнике ЕС по НДТ «Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries. Final Draft» (October 2014)) технологические нормативы выбросов при производстве первичного алюминия устанавливаются для фтористого водорода, пыли, суммарных фторидов, диоксида серы, ПАУ.

Список литературы

1. Федеральный закон от 10.01. 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (с изменениями на 13.07.2015 года).
2. Федеральный закон от 4 мая 1999 г. № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха» (с изменениями на 13.07.2015 года).
3. Федеральный закон от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (с изменениями на 13.07.2015 года).
4. Федеральный закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» (с изменениями на 29.06.2015 года).
5. Предварительный национальный стандарт ПНСТ 22-2014 «Наилучшие доступные технологии. Термины и определения, утвержденный Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30.12.2014 № 8-ПНСТ.
6. Предварительный национальный стандарт ПНСТ 23-2014 «Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий, утвержденный Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30.12.2014 № 9-ПНСТ.
7. Методические рекомендации по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии, утвержденные Приказом Минпромторга России от 31.03.2015 № 665.
8. ГН 2.1.6.1338-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест"
9. ГН 2.1.6.1339-03 Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
10. Актуализированная расчетная инструкция (методика) по определению состава и количества вредных (загрязняющих) веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух при электролитическом производстве алюминия. СПб, 2013
11. Буркат В.С., Друкарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия. СПб, 2005 г.
12. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. Москва, 2001 г.
13. М.Я. Минцис, И.В. Николаев, Г.А. Сиразутнидов. Производство глинозема. Новосибирск «Наука», 2012 г.
14. BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT) REFERENCE DOCUMENT FOR THE NON-FERROUS METALS INDUSTRIES. JOINT RESEARCH CENTRE, INSTITUTE FOR PROSPECTIVE TECHNOLOGICAL STUDIES, SUSTAINABLE PRODUCTION AND CONSUMPTION UNIT, EUROPEAN IPPC BUREAU. FINAL DRAFT (OCTOBER 2014)

Для заметок

**НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.**

Научный редактор: Д. О. Скобелев, директор ФГУП «ВНИИ СМТ», к.э.н.

Ответственный редактор: О. Ю. Чечеватова, к.м.н.

Дизайн и верстка: А. В. Ткаченко

© Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 15, ком. 536

Тел.: 8 (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано в печать 16.12.2015. Формат 60 90/16.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 10,5. Тираж 500 экз. Заказ 774.

Отпечатано с готовых оригинал-макетов

в ОАО «Калужская типография стандартов»

г. Калуга, ул. Московская, 256

Тел.: 8 (4842) 55-10-05