



Методы уничтожения отходов СОЗ без сжигания

Информация IPEN

по экологически обоснованному регулированию СОЗ

В этом материале описываются проверенные коммерчески доступные методы ликвидации стойких органических загрязнителей (СОЗ), не использующие сжигание, которые были оценены экспертами ООН как подходящие для развивающихся стран, а также излагаются проблемы использования таких методов ликвидации СОЗ как сжигание. Внедрение техник без сжигания для уничтожения СОЗ сейчас особенно актуально. Несмотря на требования Стокгольмской конвенции об уничтожении или необратимом преобразовании СОЗ, с тем чтобы они больше не обладали характеристиками СОЗ, огромные запасы первоначальных 12-ти СОЗ все еще не были уничтожены, особенно масла и оборудование для ПХД¹.

Добавление 16 новых СОЗ после вступления в силу Конвенции привело к образованию огромных новых запасов отходов СОЗ, требующих уничтожения. Ожидается, что в будущем еще больше опасных химических веществ будет внесено в список Конвенции для уничтожения, и будет больше запасов, требующих управления. Нынешние запасы включают большие объемы пластмасс, которые содержат бромированные антипирены и КЦХП, продукты с истекшим сроком службы с высоким уровнем ПФАС, и полистирол с содержанием ГБЦД.

Многие правительства исследуют, как уничтожить эти запасы. Доступные методы можно разделить на две группы: сжигание и несжигание. Наиболее важным отличием является то, что процессы сжигания генерируют СОЗ непреднамеренно путем сжигания отходов СОЗ, тем самым подрывая цель конвенции, в то время как **установки без сжигания работают на основе химических или механических средств и НЕ генерируют больше СОЗ.**

Технологий сжигания следует избегать.

Они включают:

- **инсинераторы/мусоросжигательные установки (массовое сжигание, пиролиз, газификация, плазменная дуга);**
- **цементные печи;**
- **металлургические заводы.**

Основными проблемами технологий сжигания являются образование непреднамеренных СОЗ (НСОЗ), таких как хлорированные диоксины и фураны, которые могут опадать в воздух и в отходы после очистки дымовых газов от установки сжигания. Инсинераторы также выделяют диоксины через остатки золы, что приводит к загрязнению пищевой цепи². Цементные печи

¹ 83% of all PCB have not yet been destroyed despite a 2028 deadline for destruction.

UNEP (2017) PCB a Forgotten Legacy? 2028: Final Elimination of PCB.

<http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-PCB-TOR-PEN-2017.English.pdf>

² <https://ipen.org/documents/toxic-ash-poisons-our-food-chain>

имеют эмиссионные фильтры, которые очень простые по сравнению с мусоросжигательными заводами и подвергаются воздействию колебаний температуры и избытка кислорода, увеличивая риск образования HCO₃ и выбросов CO₃. Цементные печи не имеют системы быстрого охлаждения для охлаждения дымовых газов и уменьшения синтеза диоксинов *de novo*³. Поэтому в качестве необходимого элемента в установках для сжигания опасных отходов используется тушение. Недавно современная цементная печь в Австрии, в которой сжигались отходы ГХБ, загрязнила долину Гёртшитцтал в Кернтене, в результате чего ГХБ был обнаружен в кормах, телах скота, молоке и организмах людей. Сотни коров были убиты, чтобы предотвратить производство загрязненного молока, а также уничтожено 800 тонн молочных продуктов⁴. Metallургические заводы также являются известным источником HCO₃ (особенно диоксинов)⁵, и их следует избегать при сжигании отходов CO₃, поскольку они также имеют аналогичные ограничения для цементных печей с точки зрения контроля загрязнения. Мусоросжигательные заводы, цементные печи и металлургические заводы - все они включены в инструментарий⁶ по наилучшим имеющимся технологиям/ *àèèó÷øèì àèààì ìðèðìáííðòàííé ääüðäèüííðè* (НДТ/НВПД) Стокгольмской конвенции в качестве известных источников выбросов и выбросов диоксинов.

Во избежание процесса образования CO₃ на века, для стран с целью уничтожения отходов CO₃ крайне важно использовать технологию, не связанную со сжиганием. Некоторые из наиболее развитых коммерчески доступных технологий без сжигания описаны ниже. Этот список не является исчерпывающим, но представляет те технологии, которые широко использовались и испытаны на коммерческой основе.

Газофазное химическое восстановление (GPCR)

Изначально GPCR был разработан в Канаде в 1980-х годах и эксплуатировался в лабораторных масштабах, а затем был запущен в коммерческую эксплуатацию и в полном объеме в 1990-х годах. Крупномасштабное предприятие в Квинане, Западная Австралия, успешно функционировало в течение 5 лет в 1990-х годах, уничтожив весь запас ПХБ в этом штате и большую часть запасов CO₃ в Австралии. Эта же технология была доработана, а затем внедрена в пилотном и коммерческом масштабе в Канаде, США и Японии, и продемонстрировала способность уничтожать все CO₃ до уровней с высокой эффективности уничтожения.

Технология GPCR основана на использовании водорода при повышенных температурах (около 875 ° C) и низком давлении для достижения термохимического восстановления органических соединений. Загрязненный сыпучий твердый материал помещают в герметичную камеру, называемую периодическим процессором термического восстановления (TRPB), где CO₃ы

³ Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. RSC Adv., 2018, 8, 3582–3591

⁴ Weber, R., Schlumpf, M., Nakano, T. et al. Environ Sci Pollut Res (2015) 22: 14385. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5162-7> <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5162-7>

⁵ Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. Chemosphere Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729–735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)

⁶ Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://toolkit.pops.int/Publish/Main/II_01_Waste.html

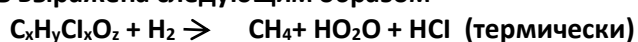
термически десорбируются и переносятся в реактор с помощью нагретого газообразного водорода. Жидкие СОЗы предварительно нагреваются и впрыскиваются непосредственно в TRBP. Загрязненные грунты и отложения обрабатываются в реакторной системе TORBED, модифицированной версии TRPB, обеспечивающей более высокую пропускную способность. Предварительная обработка некоторых отходов необходима, и для очистки системы требуется электричество, водород, вода и щелочь. Технология 3-го поколения (разработанная Hallett Environmental & Technology Group Inc. из Онтарио, Канада) также может генерировать энергию из избыточного обогащенного водородом технологического газа, что значительно превышает паразитические требования процесса и позволяет экспортировать энергию⁷. В результате протекающих реакций образуется метан, а затем метан превращается в газообразный водород в саморегенерирующейся, рециркулирующей газовой системе.

Химическое восстановление в газовой фазе (GPCR)

Изначально метод химического восстановления в газовой фазе (Gas Phase Chemical Reduction, GPCR) был разработан в Канаде в 1980-х годах, опробован на лабораторном уровне, после чего вышел на рынок и эксплуатировался в полном коммерческом масштабе в 1990-х годах. Крупномасштабное предприятие в Квинане, Западная Австралия, успешно функционировало в течение 5 лет в течение 1990-х годов, уничтожив весь запас ПХБ в этом штате и большую часть запасов СОЗ в Австралии. Эта же технология была в дальнейшем доработана, а затем внедрена в пилотном и коммерческом масштабе в Канаде, США и Японии, и продемонстрировала способность уничтожать все СОЗ до уровней с высокой эффективностью уничтожения .

Технология GPCR основана на использовании водорода при повышенных температурах (около 875 ° C) и низком давлении для достижения термохимического восстановления органических соединений. Загрязненный сыпучий твердый материал помещают в герметичную камеру, называемую периодическим процессором термического восстановления (Thermal Reduction Batch Processor TRPB), где СОЗ термически десорбируются и переносятся в реактор с помощью нагретого газообразного водорода. Жидкие СОЗ предварительно нагреваются и впрыскиваются непосредственно в TRBP. Загрязненные грунты и отложения обрабатываются в реакторной системе TORBED, модифицированной версии TRPB, обеспечивающей более высокую пропускную способность. Предварительная обработка некоторых отходов необходима, и для очистки системы требуется электричество, водород, вода и щелочь. Технология третьего поколения (разработанная Hallett Environmental & Technology Group Inc. из Онтарио, Канада) также может генерировать энергию из избыточного обогащенного водородом технологического газа, который значительно превышает паразитические требования и позволяет экспортировать энергию. В результате протекающих реакций образуется метан, а затем метан превращается в газообразный водород в саморегенерирующейся, рециркулирующей газовой системе.

Общая химия превращения углеводородной структуры, содержащей хлор и, возможно, кислород, может быть выражена следующим образом



⁷ This refers to the energy required to run the technology.

Метан превращается в гидротен с помощью реакций риформинга потока и газо-водной конверсии, которые выражаются следующим образом:



Остатки технологического процесса включают скрубберный раствор и воду, подходящие для промышленного сброса, и твердые материалы (металлические бочки и т. д.), которые дезактивированы и пригодны для захоронения на свалках. Выбросы в основном представляют собой хлористый водород, метан и другие углеводороды, включая бензол. Масс-спектрометр, работающий в режиме онлайн, может анализировать все газы на выходе из реактора, чтобы обеспечить полное дехлорирование, и газы после очистки от хлористого водорода могут затем полностью рециркулироваться или разделяться между подачей топлива в реактор и котельное топливо. Система может работать в модульном, переносном и фиксированном режимах, включая переносимые TRBP, чтобы иметь дело с дезактивацией на месте воздействия CO₂ на местах.

Двойная система TRBP может обрабатывать около 75 тонн твердых веществ в месяц. Жидкостные входы могут обрабатываться в объеме 2-4 литра в минуту. Полумобильный реактор TORBED может перерабатывать около 300-600 тонн в месяц. Основными преимуществами являются полное уничтожение всех CO₂, самостоятельная регенерация водородного технологического газа, мобильность и небольшая занимаемая площадь (1000 м²) для систем с пропускной способностью 70 тонн/месяц для небольших складских помещений или загрязненных участков, небольшое количество твердых остатков технологического процесса и длительный срок службы и история успешного коммерческого использования. Недавние сметы расходов на создание завода GPCR составляют около 50 миллионов долларов США на строительство и 1 миллион долларов США на обучение персонала⁸. Это составляет около 10% стоимости современного мусоросжигательного завода.

Сверхкритическое водное окисление (SCWO)

SCWO – это метод сверхкритического водного окисления. Как сверхкритические, так и докритические системы окисления воды были разработаны рядом компаний в течение последних 30 лет, и некоторые из них имеют значительный коммерческий опыт по уничтожению CO₂, таких как ПХБ. Технологии используют сходные принципы разрушения органических веществ с использованием окислителя, такого как перекись водорода, кислород или нитрит. Термин «сверхкритический» относится к состоянию воды непосредственно перед ее фазовым переходом из жидкого состояния в газообразное под воздействием тепла и давления (например, 374°C и 218 атмосфер). Вода в подкритическом состоянии – это вода в состоянии чуть ниже ее критического уровня (например, 370°C и 262 атмосферы). В этом состоянии органические материалы могут быстро окисляться и разлагаться. Для разрушения ПХБ типичными условиями реакции являются: температура 400-500°C, давление 25 МПа, время реакции 1-5 мин.

Сверхкритические системы обычно вводятся вместе с водой и кислородом в колонну; смешиваются, нагреваются и сжимаются до точки сверхкритичности. Система полностью закрыта. Свойства воды в этой фазе имеют повышенную молекулярную кинематическую энергию, которая обладает высокой реакционной способностью и в сочетании с кислородом

⁸ Личные коммуникации с Hallett Environmental & Technology Group Inc. 2018

может окислять и разрушать органические отходы. Результатом реакции являются азот, вода и углекислый газ. Уничтожение хлорированных СОЗ приводит к выходу повышенной соляной кислоты. Это создает сильную кислотную среду, которая требует, чтобы конструкционное оборудование технологических сосудов было устойчивым к коррозии, например, титановые сплавы в сочетании с антикоррозийными добавками, такими как карбонат натрия. Процесс не подходит для сыпучих материалов, но может обрабатывать водные отходы, масла, растворители, суспензии и твердые вещества диаметром менее 200 мкм. Ранние версии технологии были связаны с коррозией, но проблема была решена путем использования антикоррозийных материалов.

По состоянию на 2013 год было построено 3 полностью действующих завода, 5 построено и 9 планируется построить. В ближайшее время многие из этих заводов будут введены в эксплуатацию. Самая длинная установка эксплуатируется в Японии японской корпорацией экологической безопасности (JESCO) для уничтожения ПХБ с производительностью 2000 кг ПХБ в день (Marrone et al 2013). Хотя затраты могут значительно варьироваться в зависимости от мощности и типа разработанного SCWO, исследование Aki et al (1998) показало, что уничтожение опасных отходов нефтехимической промышленности может быть достигнуто при значительно меньших затратах путем внедрения SCWO, а не путем сжигания. Затраты на установку были на 15% дешевле, а эксплуатационные расходы для SCWO составляли всего около 10% от затрат на сжигание опасных жидкостей. SCWO в настоящее время широко используется военными США для уничтожения опасных отходов и химического оружия, включая мобильные корабельные подразделения. Марроне, подводя итоги всестороннего обзора глобального состояния SCWO, отмечает, что «коммерциализация технологий SCWO остается областью большого интереса и активности». Основными преимуществами SCWO являются очень низкие выбросы, низкие затраты, высокая DE и низкие связанные ресурсы (катализаторы) для работы в труднодоступных местах.

Hydrodec

Система Hydrodec - технология, разработанная Австралийской организацией научных и промышленных исследований (CSIRO) для восстановления трансформаторного масла и одновременного разрушения ПХД, и первоначально известная как каталитическое гидрирование. Компания Hydrodec была основана в 2004 году и начала свою деятельность в Австралии. Австралийский завод в настоящее время перерабатывает 6,5 миллионов литров нефти в год, а американский завод - 45 миллионов литров в год. Аналогичный процесс в Японии может обрабатывать 2 тонны в день чистой ПХБ с уровнем переработки 99,9996 - 99,9999%. (Vijgen 2008).

По словам австралийских разработчиков технологий,⁹ процесс Hydrodec основан на мягком гидрировании отработанного масла в каталитическом реакторе с уплотненным слоем (газообразный водород и катализатор палладий на углероде (Pd/C), диспергированный в парафиновом масле), работающий при умеренных температурах и давлении. В условиях процесса водород реагирует с гетероатомами в самом масле, а также с любыми присутствующими хлорорганическими соединениями. Катализаторы на основе благородных металлов эффективны, но известно, что они легко отравляются загрязнителями, такими как сера в масле. Разработчики Hydrodec решили эту проблему, используя запатентованную добавку, которая удаляет хлористый водород и гарантирует, что полученная соляная кислота не приводит к деградации катализатора, и которая уменьшает реакции крекинга углеводородов на поверхности катализатора. После программы оптимизации катализаторов и

⁹ Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.

процессов удалось сохранить углеводородную структуру трансформаторного масла практически без изменений, достигая при этом разрушения ПХД, превышающего 99,999% (Duffy and Fookes 1997). Коммерческое применение этой технологии - уничтожение ПХД и восстановление трансформаторного масла без ПХД, однако оно было опробовано и для других СОЗ (см. таблицу ниже) с высоким уровнем эффективности уничтожения и считается применимым к большинству СОЗ в жидкой форме.

Соединение	Исходная концентрация (мг/кг)	Конечная концентрация (мг/кг)	Эффективность уничтожения (%)
ПХД	40,000	< 0,027	< 99,99993
ДДТ	40,000	< 0,004	< 99,99999
ПХФ	30,000	< 0,003	< 99,99999
ГХБ	1,340	< 0,005	< 99,9996
1,2,3,4-ТХБ	46	< 0,000004	< 99,99999

Выбросы в процессе гидродекалорирования состоят из продувочных газов, которые подвергаются двум стадиям очистки щелочью для удаления кислых газов, таких как H₂S и HCl. Затем продувочный газ пропускают через каталитическую камеру сгорания для сжигания остаточного водорода и любых неконденсирующихся углеводородов (метана, этана), образующихся в процессе (Duffy and Fookes, 1997). Стоки, загрязненные хлором, очищаются с помощью едкого раствора. Следовательно, другим технологическим потоком являются водные отходы, содержащие хлориды металлов (в результате нейтрализации образовавшейся HCl). Такие сточные воды из процесса собираются и утилизируются, но в ближайшем будущем предполагается, что сточные воды будут очищаться на заводе по очистке сточных вод с помощью озомолиза и ионного обмена, что позволит повторно использовать очищенную воду в процессе (ЮНИДО 2007)

Катализируемое основание дехлорирование (BCD)

Метод BCD (Base Catalyzed Dechlorination) был разработан совместно между ВМС США и Управлением по охране окружающей среды США (USEPA) для дезактивации жидкостей, почв, шламов и отложений, загрязненных хлорированными органическими соединениями, особенно ПХБ, диоксинами и фуранами. Процесс BCD был одобрен Управлением токсичных веществ USEPA в рамках Закона о контроле за токсичными веществами¹⁰ для обработки ПХБ (UNIDO 2007). Патент на технологию был передан разработчикам и принадлежит BCD Group USA, лицензия на использование передана в США, Австралии, Новой Зеландии, Мексике, Японии, Испании и Чехии.

Технология базового каталитического дехлорирования представляет собой двухэтапный процесс. Первым шагом является использование непрямой термической десорбции (прямая термическая десорбция приводит к чрезмерному загрязнению отходящего газа, который является дорогостоящим для обработки) для извлечения СОЗ из матрицы, которую он загрязняет, такой как строительный мусор, почва или отложения, используя непрерывный процесс. На втором этапе отбирают концентрированные или чистые СОЗ, десорбированные на первом этапе, и обрабатывают их в периодическом процессе, уничтожая СОЗ в нагретом,

¹⁰ Закон о контроле над токсичными веществами - это закон США, принятый Конгрессом США в 1976 году и управляемый Агентством США по охране окружающей среды. регулирует введение новых или уже существующих химических веществ.

перемешиваемом жидком реакционном сосуде. Эта стадия включает реакцию переноса водорода. Масло-носитель действует как донор водорода и суспензионная среда для гидроксида натрия. Масло нагревают до 326 °C (температура плавления NaOH) и добавляют NaOH, реагент и концентрат CO₂ после десорбции. В экзотермических условиях водород отщепляется от донорского масла и гидрирует связанный хлор CO₂ (в предположении хлорированных CO₂). В сочетании с запатентованным реагентом в результате реакции образуются водяной пар и хлорид натрия. После оценки реакции масло и шлам сбрасываются из реактора, и масло может быть переработано в следующий периодический процесс. Отстой можно нейтрализовать для захоронения или использовать для очистки кислых сточных вод (UNIDO 2007).

Были построены модульные, транспортабельные и стационарные установки VCD. Пропускная способность на стадии десорбции различается в зависимости от применения и составляет от 100 кг/час до 20 тонн/час (STAP GEF 2004). Реакторы VCD ограничены твердым содержанием в отходах реактора и обычно обрабатывают 1-3 тонны на партию и 2-4 порции в день. Высокая эффективность уничтожения (4-6 девяток или 99,9999%) была продемонстрирована для ДДТ, ПХД, ПХФ, ГХБ, ГХГ и диоксинов (ПХДФ). Выбросы очень низкие для большинства реакторов периодического действия и установок непрямого десорбции. Общая масса выбрасываемого отходящего газа на несколько порядков меньше, чем у мусоросжигательных установок или аналогичных установок прямого десорбции (STAP GEF 2004). Эта технология была продемонстрирована для обработки как высокопрочных CO₂, так и больших объемов загрязненной почвы, включая сильно загрязненную диоксином почву в Сполане, Чешская Республика. Относительно низкая стоимость добавок (основные затраты связаны с гидроксидом натрия) делает эту технологию подходящей для применения в большинстве развивающихся стран.

Шаровая обработка (Ball Milling)

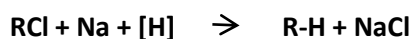
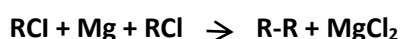
Эта технология представляет собой механохимические процессы, которое сочетает механическое воздействие с химическими реагентами для создания реакции восстановления хлорированных субстратов, таких как ПХБ или пестициды. Цель состоит в том, чтобы добиться восстановительного дегалогенирования отходов CO₂. Отходы, загрязненные CO₂, помещаются в устройство для шаровой мельницы с соединением щелочного металла, которое действует как донор водорода и энергично вибрирует, чтобы обеспечить перемешивание стальных шариков, реагента и смеси отходов. Процесс проводится при комнатной температуре, в закрытых сосудах, и нагрев не требуется. Нет никакого технологического газа, чтобы управлять, избегая выпуска опасных органических соединений. Хлор в отходах CO₂ превращается в неорганические соединения, называемые CaCl₂ или Ca (ClOH).

Реагенты могут включать оксид кальция (CaO), магний (Mg), натрий и другие металлы, включая их оксиды. Загрязненный материал помещается в шаровую мельницу, которая представляет собой металлический сосуд, который может работать как реактор периодического действия или даже как реакторы непрерывного действия с реагентом и шарикоподшипниками. В дополнение к ПХБ и пестицидам, он также успешно применяется для загрязненных диоксином почв. Три коммерческих приложения хорошо разработаны и основаны на одних и тех же принципах: дегалогенирование Tribochem с помощью механохимических реакций (DMCR), механохимическое разрушение EDL (MCD) и Radicalplanet (Research Institute Pty Ltd). Лабораторные эксперименты с использованием шарового размолта также доказали свою эффективность в разрушении гексабромциклододекана (Zhang et al 2014a) и полибромированных дифениловых эфиров (Zhang et al 2014b).

Один из поставщиков технологий (EDL Europe) описывает свой процесс механохимического разрушения: «... точки столкновения шарик-шарик и шарик-поверхность являются основными областями разрушения и иницирования химической реакции. Реакции, индуцированные в точке разрушения, включают образование радикалов и перенос электронов, что приводит к разрушению химических связей. EDL использует это химическое явление для уничтожения даже самых стойких загрязняющих веществ, которые представляют угрозу для здоровья человека и окружающей среды ».

EDL использует версию этой технологии, которую они запатентовали, известную как механохимическое разрушение ((Mechano-Chemical Destruction - MCD), для восстановления почвы и пестицидов. В их версии технологии дополнительный центральный вращающийся вал, снабженный роторами, включен в основной корпус реактора. Когда вал вращается, он взбалтывает шарикоподшипники на высокой скорости, что приводит к гораздо более высокой скорости удара шарика в поверхность. Химия очень сложна и основана на радикальных превращениях с участием металлоорганических радикальных частиц.

Упрощенные версии реакций показаны ниже (UNIDO, 2007).



Совсем недавно EDL-Europe провела совместную финансируемую ПРООН/ГЭФ пробную реабилитацию бывшей авиабазы США в Бьен Хоа, Вьетнам, для обработки 150 тонн почвы, загрязненной диоксином и диоксиноподобной ПХД. Технология достигла высокого уровня разрушения для диоксина, снизив его уровень в почве до 1000 ppt (1 ppb). На площадке Бьен Хоа Ряд был опробованы и другие технологии для оценки пригодности для полномасштабной реабилитации участка. Механо-химическое разрушение (MCD) было включено в этот список, и оценки затрат по сравнению со сжиганием отходов диоксинов были примерно на 60 миллионов долларов США, при этом не предполагалась генерация непреднамеренных СОЗ. Были также осуществлены проекты по переработке пестицидов, ПХБ и диоксинов для военных США на Аляске и в Калифорнии, а также для правительства Японии и несколько частных проектов. Первая крупная реабилитация была в Мапуа, Новая Зеландия, где было сильное загрязнение линданом, ДДТ, дильдрином и альдрином. Эта местность сейчас используется частично для жилого сектора, а также в качестве рекреационной зоны.

Восстановление натрием (SR)

Восстановление натрием (Sodium Reduction , SR) - этот процесс, включает снижение уровня ПХБ с использованием дисперсного металлического натрия в носителе из минерального масла. Его основное применение заключается в удалении на месте ПХД с активных трансформаторов, что позволяет трансформаторам продолжать работу в дезактивированном состоянии без потери диэлектрической способности минерального масла. Продукты этого процесса включают хлорид натрия, нефтяные масла, щелочную воду и полибифенилы, которые больше не являются галогенированными. Доступны как стационарные, так и мобильные агрегаты с мобильными агрегатами, способными обрабатывать 15 000 литров трансформаторного масла в день. Есть много операторов, использующих системы SR и масла с

уровнями ПХБ выше 50 ppm (нормативный предел для отходов СОЗ ПХД) в Северной Америке, Франции и Германии, которые были обработаны с использованием этой технологии.

В большинстве процессов SR органическая жидкость, содержащая масло ПХБ, смешивается с мелкой дисперсией натрия в углеводородном масле. Обычно реакцию проводят в стандартном реакционном сосуде с мешалкой, если только не применяется обработка на месте (обычно в электрических трансформаторах). Технология работает на атмосферном давлении и при умеренных температурах, обычно от 80 до 180°C. Основные продукты реакции в основном включают различные дегалогенированные углеводороды с более высокой молекулярной массой (полифенилы), галогенид натрия и небольшие количества водорода (UNIDO 2007). Нефтепродукты могут быть использованы повторно, а неорганический шлам утилизирован. В некоторых случаях экстракция растворителем может использоваться в качестве предварительной обработки для удаления ПХБ из пористых оболочек трансформатора и других матриц адсорбента перед обработкой SR. ПХБ, которые находятся в твердом состоянии, должны быть растворены и удалены из твердых веществ перед обработкой SR и должны быть обезвожены. Удаление воды имеет решающее значение из-за высокой реакционной способности дисперсного натрия с водой, последующего образования водорода и риска взрыва. SR - это относительно простая технология с низким уровнем выбросов и низкой стоимостью и высоким DE при применении к разбавленной жидкой печатной плате. Доступность и коммерциализация высоки, и обработанное масло для печатных плат может быть повторно использовано при значительной экономии затрат для операторов коммунальных услуг и других владельцев трансформаторов.

Источники

Aki, S.N.V.K, (1998) An Economic Evaluation of Catalytic Supercritical Water Oxidation: Comparison with Alternative Waste Treatment Technologies *Environmental Progress* (Vo1.17, No.4)

Marrone, P.A. (2013) Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. of Supercritical Fluids* 79 (2013) 283–288

Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582–3591

Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729-735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)

Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.

STAP GEF (2004) Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF United Nations Environment Programme. Final – GF/8000-02-02-2205

Vijgen, J. and McDowall R, (2008) Catalytic Hydro-Dechlorination Method (CHD) Basel Convention technical fact sheet

http://www.ihpa.info/docs/library/reports/pops/june2009/sbc_chdfactsheet_111108_prov_sbclogo.pdf

UNIDO (2007) Non-combustion Technologies for POPs Destruction Review and Evaluation. UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION (eds Sergey Zinoviev, Paolo Fornasiero, Andrea Lodolo, Stanislav Miertus)

Zhang K, Huang J, Wang H, Liu K, Yu G, Deng S, Wang B. (2014a) Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. *Chemosphere*. 2014 Dec;116 40-45. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.006. PMID: 24613442.

Zhang K, Huang J, Wang H, Yu G, Wang B, Deng S, Kanoband J, Zhang Q. (2014b) Mechanochemical destruction of decabromodiphenylether into visible light photocatalyst BiOBr. *RSC Advances* 4(28):14719-1472 DOI: 10.1039/c3ra47738j