

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

### **Тема: Визначення класу небезпеки промислових відходів.**

**Мета:** набуття студентами практичних навичок розрахунку класу небезпеки промислових відходів.

**Обладнання та матеріали:** табличні дані щодо фізико-хімічних та токсикологічних властивостей відходів, довідникові посібники, калькулятор.

#### **План вивчення теми**

- 1) Класи небезпеки відходів.
- 2) Визначення класу небезпеки промислових відходів.
- 3) Класифікація небезпечних відходів.
- 4) Недоліки розрахункового методу визначення класу небезпеки промислових відходів.

#### **Питання до самопідготовки:**

1. Вимоги до зберігання промислових відходів в залежності від класу небезпеки.
2. Норми накопичення твердих побутових відходів.
3. Токсичні промислові відходи.
4. Система управління твердими побутовими відходами в Україні.
5. Технології по переробці та утилізації відходів.
6. Європейський досвід вирішення проблеми переробки твердих побутових відходів.

#### **Теоретичний відомості**

**Загальні положення.** До промислових відходів відносяться відходи сфер виробництва та споживання. Серед них найбільшу небезпеку для довкілля і здоров'я населення становлять неутилізовані токсичні промислові відходи.

Відходи галузей виробництва і сфери споживання в залежності від фізичних, хімічних і біологічних характеристик всієї маси певного відходу або окремих його інгредієнтів поділяються на чотири класи небезпеки:

I клас – речовини (відходи) надзвичайно небезпечні;

II клас – речовини (відходи) високо небезпечні;

III клас – речовини (відходи) помірно небезпечні;

IV клас – речовини (відходи) мало небезпечні.

Клас небезпеки визначається токсичністю промислових відходів. Токсичними промисловими відходами називаються такі відходи, які утворюються в процесі технологічного циклу в промисловості і мають у своєму складі фізіологічно активні речовини, які викликають токсичний ефект.

**Відходи I класу небезпеки** зберігають у герметичній тарі (сталеві бочки, контейнери). По мірі наповнення тару з відходами закривають герметично сталюю кришкою, при необхідності заварюють електрогазозварюванням.

**Відходи II класу небезпеки** зберігають, згідно до агрегатного стану, у поліетиленових мішках, пакетах, діжках та інших видах тари, що запобігає розповсюдженню шкідливих речовин (інгредієнтів).

**Відходи III класу небезпеки** зберігають у тарі, що забезпечує локалізоване зберігання, дозволяє виконувати вантажно-розвантажувальні та транспортні роботи і виключає розповсюдження у навколишньому середовищі шкідливих речовин.

**Відходи IV класу небезпеки** можуть зберігатися відкрито на промисловому майданчику у вигляді конусоподібної купи. Ці відходи без негативних екологічних наслідків можуть бути об'єднані з побутовими відходами в місцях захоронення останніх або використані як ізолюючий матеріал, а також для різних планувальних робіт при освоєнні території.

На даний час єдиною офіційно затвердженою в Україні методикою визначення класу небезпеки відходів є державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги до поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення».

Цей нормативний документ містить деякі норми, що не відповідають вимогам діючого законодавства України та принципам державної регуляторної політики, тому Рішенням Державної служби України з питань регуляторної політики та розвитку підприємництва № 33 від 15.07.2014 року Міністерству охорони здоров'я України було запропоновано визнати ДСанПіН 2.2.7.029-99 такими, що втратили чинність, та усунути порушення принципів державної регуляторної політики у двомісячний строк з дня прийняття такого рішення.

Проте і досі жодні зміни не були внесені у цей документ і жодних нових правил визначення класу небезпеки відходів Міністерством охорони здоров'я України розроблено не було і де-факто на практиці в нашій країні фахівці вимушені продовжувати користуватися цим нормативним недіючим документом, адже альтернативи немає.

Отже, розглянемо особливості цієї методики. Клас небезпеки визначається **виробником відходів** або за його дорученням.

Визначення класу небезпеки промислових відходів слід здійснювати:

- 1) експериментальним шляхом на дослідних тваринах згідно з ГОСТ 12.1.007-76 в установах, акредитованих на цей вид діяльності;
- 2) розрахунковим методом, коли установлений фізико-хімічний склад відходів, за  $LD_{50}$  або ГДК екзогенних хімічних речовин у ґрунті.

Визначення класу небезпеки розрахунковим методом.

Згідно ДСанПіН 2.2.7.029-99, для визначення небезпечних властивостей відходів використовуються наступні показники:

- 1) середня смертельна доза хімічного інгредієнта, що викликає загибель 50% піддослідних тварин при введенні у шлунок;
- 2) розчинність хімічного інгредієнта у воді;
- 3) коефіцієнт летючості хімічного інгредієнта;

- 4) клас небезпеки в повітрі робочої зони (при відсутності середньої смертельної дози);
- 5) ГДК хімічної речовини в ґрунті.

Якщо для конкретного виду промислових відходів розроблено та впроваджено технологію утилізації, знешкодження або оброблення, яка призводить до усунення чи значного зменшення негативного впливу відходів на біоценози об'єктів довкілля, насамперед ґрунту, слід визначити клас небезпеки відходів за  $LD_{50}$  згідно з формулами 1 і 2:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})^i}{(S+0,1F+C_e)^i}, \quad (1)$$

де:  $K_i$  – індекс токсичності кожного хімічного інгредієнта, що входить до складу відходу, величину  $K_i$  округлюють до першого знаку після коми;

$\lg(LD_{50})$  – логарифм середньої смертельної дози хімічного інгредієнта при введенні в шлунок, ( $\lg(LD_{50})$  знаходять за довідниками);

$S$  – коефіцієнт, який відображає розчинність хімічного інгредієнта у воді (за допомогою довідника знаходять розчинність хімічного інгредієнта у воді в грамах на 100 г води при температурі не вище  $25^\circ\text{C}$ , цю величину ділять на 100 і отримують безрозмірний коефіцієнт  $S$ , який в більшості випадків знаходиться в інтервалі від 0 до 1);

$F$  – коефіцієнт леткості хімічного інгредієнта (за допомогою довідників визначають тиск насиченої пари в мм рт. ст. інгредієнтів відходу при температурі  $25^\circ\text{C}$ , що мають температуру кипіння при 760 мм рт. ст. не вище  $80^\circ\text{C}$ ; одержану величину ділять на 760 і отримують безрозмірну величину  $F$ , яка знаходиться в інтервалі від 0 до 1);

$C_e$  – кількість даного інгредієнта в загальній масі відходу, т/т;

$i$  – порядковий номер конкретного інгредієнта.

Після розрахунку  $K_i$  для інгредієнтів відходу, вибирають не більше 3, але не менше 2 основних, які мають найменші  $K_i$ ; при цьому  $K_1 < K_2 < K_3$ , крім того, повинна виконуватися умова  $2K_1 \geq K_3$ .

$$K_\Sigma = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, n \leq 3, \quad (2)$$

де:  $K_\Sigma$  – сумарний індекс небезпеки.

Він обчислюється за допомогою двох або трьох вибраних індексів токсичності, після чого за допомогою таблиці 1 визначають клас небезпеки та ступінь токсичності відходу.

Таблиця 1 – Класифікація небезпеки відходів за  $LD_{50}$ 

Величина $K_{\Sigma}$ , отримана на основі $LD_{50}$	Клас небезпеки	Ступінь токсичності
Менше 1,3	I	Надзвичайно небезпечні
Від 1,3 до 3,3	II	Високо небезпечні
Від 3,4 до 10,0	III	Помірно небезпечні
Від 10,0 і більше	IV	Мало небезпечні

При відсутності  $LD_{50}$  для інгредієнтів відходу, але при наявності класу небезпеки цих інгредієнтів у повітрі робочої зони (ГОСТ 12.1.005-88), необхідно у формулу (35) підставити умовні величини  $LD_{50}$ , що орієнтовно визначені за показниками класу небезпеки у повітрі робочої зони (табл. 2).

Таблиця 2 – Класи небезпеки у повітрі робочої зони і відповідні умовні величини  $LD_{50}$ 

Класи небезпеки у повітрі робочої зони	Еквівалент $LD_{50}$	$\lg(LD_{50})$
I	15	1,176
II	150	2,176
III	500	3,699
IV	>5000	3,788

Враховуючи те, що значна частина небезпечних промислових відходів не має впроваджених схем утилізації, знешкодження чи оброблення і видаляється методом поховання або використовується у вигляді домішок чи прошарків на полігонах твердих промислових відходів, тобто може мати безпосередній контакт з об'єктами довкілля, для визначення класу небезпеки таких відходів слід застосовувати ГДК їх хімічних складників у ґрунті згідно з формулою 3:

$$K_i = \frac{ГДК_i}{(S+0,1F+C_e)_i}, \quad (3)$$

де:  $ГДК_i$  – гранично допустима концентрація  $i$ -тої токсичної хімічної речовини у ґрунті, що міститься у відході;

$K_i$ ,  $S$ ,  $C_e$ ,  $F$ ,  $i$  – ті ж самі показники, що в формулі 1.

Величину  $K_i$  округляють до першого знаку після коми.

Після розрахунку  $K_i$  для інгредієнтів відходу, вибирають не більше 3, але не менше 2 основних, які мають найменші  $K_i$ ; при цьому  $K_1 < K_2 < K_3$ , крім того, повинна виконуватися умова  $2K_1 \geq K_3$ .

Потім розраховується сумарний індекс токсичності ( $K_{\Sigma}$ ) згідно з формулою 2, після чого за допомогою таблиці 3 визначають клас небезпеки та ступінь токсичності відходу.

Затвердження класу небезпеки промислових відходів проводить Міністерство охорони здоров'я України за погодженням Міністерства екології та природних ресурсів України.

Таблиця 3 – Класифікація небезпеки відходів за ГДК хімічних речовин у ґрунті

Величина $K_{\Sigma}$ , отримана на основі ГДК у ґрунті	Клас небезпеки	Ступінь токсичності
Менше 2	I	Надзвичайно небезпечні
Від 2 до 16	II	Високо небезпечні
Від 16,1 до 30	III	Помірно небезпечні
Від 30,1 і більше	IV	Мало небезпечні

#### Основні недоліки даної методики:

- 1) не для всіх речовин, які можуть бути виявлені у відходах, встановлені  $LD_{50}$ , класи небезпеки в повітрі робочої зони і ГДК в ґрунті;
- 2) при розрахунку враховується небезпека не всіх інгредієнтів відходів, а тільки двох або трьох пріоритетних інгредієнтів;
- 3) не враховується недолік інформації по первинним показникам небезпеки компонентів відходів;
- 4) не враховуються екологічні показники небезпеки компонентів відходів, такі як канцерогенність, мутагенність та ін.;
- 5) не завжди точно відомий склад відходів;
- 6) деякі види промислових відходів можуть мати непостійний якісний склад, що змінюється у часі в залежності умов зберігання тощо;
- 7) якісний і кількісний аналіз вимагає значних витрат коштів і часу.

**Формули**, що використовуються для визначення класу небезпеки відходів за даною методикою, **також недосконалі**:

1. Значення показників коефіцієнтів розчинності і летючості розрізняються на порядок; при додаванні абсолютно різнорідних величин  $S$ ,  $F$  і  $C$  їх сума може приймати істотне значення навіть при гранично малому вмісті речовини  $C_i$ , але значних величинах коефіцієнта розчинності  $S$  (наприклад, для фториду сурми, у якого  $S=4,45$ ; або хлориду цинку, у якого  $S=3,75$ ).

2. Зміна індексу токсичності  $K_i$  має нелогічний характер: чим токсичність вище, тим індекс менше, і навпаки.

3. Сам індекс токсичності інгредієнта  $K_i$  є неповноцінним: дана методика передбачає його облік тільки при підрахунку сумарного індексу небезпеки  $K_{\Sigma}$ , тобто сама величина  $K_i$  не є самодостатньою характеристикою компонента суміші і ніяк не пов'язана з його класом токсичності.

4. Не обґрунтований квадратичний характер залежності сумарного індексу небезпеки  $K_{\Sigma}$  від  $n$ , і, внаслідок цього, дана залежність гіпертрофована

в граничних ситуаціях, коли  $2K_1 = K_3$ , значення  $K_\Sigma$  в залежності від вибору  $n=2$  або  $n=3$  може різнитися більш ніж в два рази.

Крім того, з точки зору екологічної безпеки, для визначення небезпечних властивостей відходів недостатньо використання таких показників, як середня смертельна доза хімічного інгредієнта  $LD_{50}$ , розчинність хімічного інгредієнта у воді  $S$ , коефіцієнт летючості хімічного інгредієнта  $F$ , його клас безпеки в повітрі робочої зони і ГДК в ґрунті. Всі ці показники враховують вплив відходів або їх складових тільки на організм людини, не беручи до уваги їх небезпеку для інших живих організмів і навколишнього природного середовища.

### Завдання для виконання лабораторної роботи

**Завдання.** Визначити клас безпеки відходів підприємства № 1 за  $LD_{50}$  і за ГДК хімічних речовин в ґрунті відповідно. Запропонувати заходи щодо безпечного поводження з відходами відповідно до їх класу безпеки. Склад відходів згідно варіантів завдання наведений у таблиці 4. Переводимо процентний вміст компонентів відходів в частки одиниці і, користуючись таблицею 5 та таблицею 6, знаходимо фізико-хімічні та токсикологічні властивості для кожного інгредієнта. Результати заносимо в таблицю.

### Вихідні дані для аналізу

Таблиця 4 – Вихідні дані для розрахунку класу безпеки відходів за  $LD_{50}$  і за ГДК хімічних речовин в ґрунті

Склад відходів підприємства №1 (для розрахунку за $LD_{50}$ )	Вміст, %	Склад відходів підприємства №1 (для розрахунку за ГДК у ґрунті)	Вміст, %
оксид алюмінію	10	оксид хрому	15
сульфат алюмінію	5	сульфат міді	5
оксид кадмію	5	хлорид миш'яку	5
хлорид миш'яку	20	сульфат кобальту	5
хлорид ванадію	5	сульфат марганцю	5
сульфат міді	5	оксид миш'яку	5
хлорид заліза	10	хлорид нікелю	20
сульфат кобальту	20	хлорид ртуті	35
сульфат марганцю	20	сульфат свинцю	5

Таблиця 5 – Фізико-хімічні та токсикологічні властивості компонентів відходів (для розрахунку за  $LD_{50}$ )

Компонент	Тиск насиченої пари, мм рт. ст.	Розчинність г/100 г води	$LD_{50}$	Клас небезпеки	ГДК р. з.
$Al_2(SO_4)_3$	0	38,5	370	–	–
$CdSO_4$	0	76,4	47	I	0,01
$VCl_3$	0	–	24	II	0,5
$CuSO_4$	0	20,5	43	II	0,5
$FeCl_3$	0	96,6	59	–	–
$CoSO_4$	0	39,3	424	–	–

Таблиця 6 – Гранично допустимі концентрації хімічних речовин в ґрунті

Назва речовини	ГДК, мг/кг
Нікель (рухома форма)	4,0
Хром (рухома форма)	6,0
Ртуть	2,1
Миш'як	2,0
Кобальт (рухома форма)	5,0
Мідь (рухома форма)	3,0
Марганець	1500
Свинець (рухома форма)	6,0

**Приклади розрахунку класу небезпеки промислових відходів.**

**1. Приклад розрахунку класу небезпеки промислових відходів за  $LD_{50}$ .**

На підприємстві N утворюються промислові відходи, що мають в своєму складі: сульфат свинцю – 5%; оксид свинцю – 5%; оксид алюмінію – 15%; оксид заліза – 55%; хлорид миш'яку – 20%.

Переводимо процентний вміст компонентів відходів в частки одиниці і, знаходимо фізико-хімічні та токсикологічні властивості для кожного інгредієнта. Результати заносимо в таблицю 7.

За формулою 1 для кожного компонента відходів визначаємо індекс токсичності:

$$K_1 (PbSO_4) = \frac{\lg(LD_{50})1}{S_1 + 0.1F_1 + C_1^E} = \frac{\lg 282}{0.000045 + 0.1 \cdot 0 + 0.05} = 49,0.$$

$$K_2 (PbO) = \frac{\lg 217}{0.002756 + 0.1 \cdot 0 + 0.05} = 44,3.$$

$$K_3 (Al_2O_3) = \frac{\lg 5000}{0 + 0.1 \cdot 0 + 0.15} = 24,7.$$

$$K_4 (FeO) = \frac{\lg 5000}{0+0.1 \cdot 0+0.55} = 6,7.$$

$$K_5 (AsCl_3) = \frac{\lg 48}{0+0.1 \cdot 0.015+0.2} = 8,4.$$

Таблиця 7 – Фізико-хімічні та токсикологічні властивості компонентів відходів

Компонент	Маса $C_{eis}$ , т/т	Тиск насиченої пари, мм рт. ст.	Розчинність г/100 г води	$LD_{50}$	Клас небезпеки	Еквівалент $LD_{50}$	F	S
PbSO <sub>4</sub>	0,05	0	0,0045	282	–	–	–	0,000045
PbO	0,05	0	0,2756	217	–	–	–	0,002756
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0	0	–	III	5000	–	0
FeO	0,55	0	0	–	III	5000	–	0
AsCl <sub>3</sub>	0,20	11,65	0	48	–	–	0,015	0

Розташовуємо коефіцієнти токсичності в порядку зростання значення:

$$K_1 (FeO) = 6,7.$$

$$K_2 (AsCl_3) = 8,4.$$

$$K_3 (Al_2O_3) = 24,7.$$

$$K_4 (PbO) = 44,3.$$

$$K_5 (PbSO_4) = 49,0.$$

Обираємо найменші значення індексів токсичності  $K_i$ , щоб виконувалася умова:  $K_1 < K_2 < K_3$ .

Такими величинами будуть:  $K_1=6,7$ ;  $K_2=8,4$  і  $K_3=24,7$ .

При цьому умова  $2K_1 \geq K_3$  не виконується. Отже, відкидаємо третій коефіцієнт і визначаємо сумарний індекс токсичності за першими двома коефіцієнтами згідно з формулою 2:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i = \frac{1}{2^2} (6,7 + 8,4) = 3,8.$$

Відповідно до оціночної шкали (таблиця 33), відходи даного підприємства відносяться до III класу небезпеки – *помірно небезпечні*.

Подібні відходи небезпеки зберігаються в паперових і тканинних мішках, пакетах і інших видах тари, що дозволяють виконувати вантажно-розвантажувальні і транспортні роботи і виключають поширення в навколишньому середовищі шкідливих речовин. З території підприємства ці відходи повинні бути видалені протягом **двох діб**. У разі тимчасового зберігання відходів на стаціонарних складах або в промислових приміщеннях повинні бути забезпечені вимоги ГОСТ 12.1.005-88 до повітря робочої зони.

## 2. Приклад розрахунку класу небезпеки за даними ГДК хімічних речовин у ґрунті.

На підприємстві М утворюються відходи, що мають в своєму складі: оксид нікелю – 15%; сульфат цинку – 15%; хлорид хрому – 10%; сульфат свинцю – 50%; сульфат марганцю – 10%.

Переводимо процентний вміст компонентів відходів у частки одиниці і, знаходимо фізико-хімічні та токсикологічні властивості для кожного інгредієнта. Результати заносимо в таблицю 8.

Таблиця 8 – Фізико-хімічні та токсикологічні властивості компонентів відходів

Компонент	Маса $C_{ei}$ , т/т	Тиск насиченої пари, мм рт. ст.	Розчинність г/100 г води	$LD_{50}$	ГДК у ґрунті за металом, мг/кг	F	S
NiO	0,15	0	0	282	4,0	0	0
ZnSO <sub>4</sub>	0,15	0	165	217	23,0	0	1,65
CrCl <sub>3</sub>	0,10	0	0	–	6,0	0	0
PbSO <sub>4</sub>	0,50	0	0,0045	–	6,0	0	0,000045
MnSO <sub>4</sub>	0,10	0	62,9	48	1500	0	0,629

За формулою 3 для кожного компонента відходів визначаємо індекс токсичності:

$$K_1(NiO) = \frac{ГДК_i}{S_1 + 0.1F_1 + C_1^B} = \frac{4,0}{0 + 0,1 \cdot 0 + 0,15} = 26,7.$$

$$K_2(ZnSO_4) = \frac{23,0}{1,65 + 0,1 \cdot 0 + 0,15} = 12,8.$$

$$K_3(CrCl_3) = \frac{6,0}{0 + 0,1 \cdot 0 + 0,10} = 60,0.$$

$$K_4(PbSO_4) = \frac{6,0}{0,00045 + 0,1 \cdot 0 + 0,50} = 12,0.$$

$$K_5(MnSO_4) = \frac{1500}{0,629+0,1\cdot 0+0,10} = 2057,6.$$

Упорядковуємо ряд коефіцієнтів токсичності за зростанням і вводим нову нумерацію:

$$K_1(PbSO_4) = 12,0.$$

$$K_2(ZnSO_4) = 12,8.$$

$$K_3(NiO) = 26,7.$$

$$K_4(CrCl_3) = 60,0.$$

$$K_5(MnSO_4) = 2057,6.$$

Обираємо найменші значення індексів токсичності  $K_i$ , щоб виконувалася умова:  $K_1 < K_2 < K_3$ .

Такими величинами будуть:  $K_1=12,0$ ;  $K_2=12,8$  і  $K_3=26,7$ .

При цьому умова  $2K_1 \geq K_3$  не виконується. Отже, відкидаємо третій коефіцієнт і визначаємо сумарний індекс токсичності за першими двома коефіцієнтами згідно з формулою 3:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i = \frac{1}{2^2} (12,0 + 12,8) = 6,2.$$

Відповідно до оціночної шкали (таблиця 1), відходи даного підприємства відносяться до II класу небезпеки – **високо небезпечні**.

Відходи II класу небезпеки зберігаються в закритій тарі (поліетиленові мішки, пакети, діжки, закриті ящики), здатній запобігати поширенню шкідливих речовин. З території підприємства ці відходи також повинні бути видалені протягом **двох діб**. У разі тимчасового зберігання відходів на території підприємства якість повітря робочої зони повинна відповідати вимогам ГОСТ12.1.005-88.