

На правах рукописи

МУСЛИМОВА ИРИНА МАРАТОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО СНИЖЕНИЮ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ
ДИБЕНЗО-П-ДИОКСИНАМИ И ДИБЕНЗОФУРАНАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИСЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ
ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Специальность 03.00.16 – «Экология»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Уфа - 2002

Работа выполнена в Государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан»

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор
Майстренко Валерий Николаевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Хизбуллин Фаиз Фарвазович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Минигазимов Наил Султанович

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Круглов Эдуард Александрович

Ведущая организация - Институт экологии Волжского бассейна РАН

Защита состоится « 30 » декабря 2002 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.289.06 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « 29 » ноября 2002 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Н.А. Самойлов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Проблема загрязнения окружающей среды полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД/Ф), содержащимися в сточных водах промышленных предприятий, и разработки практических мероприятий по его уменьшению является весьма актуальной. С точки зрения многопланового влияния на здоровье человека, присутствие в воде ПХДД/Ф недопустимо, так как из-за высокой токсичности, биологической активности и устойчивости в объектах окружающей среды они отнесены к группе гормоноподобных суперэкоотоксикантов. В настоящее время установлено, что одним из основных источников загрязнения природных объектов ПХДД/Ф являются сточные воды предприятий хлорорганического синтеза. Однако при инвентаризации источников эмиссии ПХДД/Ф преимущественное внимание уделяется газовоздушным выбросам, так как считается, что основными источниками диоксинов являются термические процессы. Между тем исследования показывают, что до 90% эмиссии диоксинов от производств хлорорганического синтеза, включая печи сжигания токсичных отходов, происходит со сточными водами, которые поступают на биологические очистные сооружения (БОС) и далее в природные водоемы. Таким образом, система БОС является практически единственным барьером между источником загрязнения и окружающей средой. Однако в настоящее время проблема распределения диоксинов в системе БОС остается практически не изученной.

В последнее время в системе мероприятий по сокращению эмиссии диоксинов на первый план выдвигается локальный эколого-аналитический мониторинг источников загрязнения. Как в Федеральной программе «Защита окружающей природной среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов» (Постановление Правительства РФ от 5 ноября 1995 г. № 1102), так и в Республиканской программе «Диоксин» подчеркивается, что при мониторинге полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов нельзя ограничиваться только эпизодической констатацией фактов загрязнения, необходимо проводить системные аналитические исследования с разработкой практических рекомендаций по уменьшению поступления ПХДД/Ф от источников загрязнения в окружающую среду.

Создание системы мониторинга диоксинов в сточных водах необходимо для оптимизации исследований и сокращения пути от аналитических исследований до разработки реальных мероприятий по предотвращению загрязнения окружающей среды ПХДД/Ф. Систематические исследования необходимы и для установления обоснованных нормативов предельно-допустимого содержания ПХДД/Ф в сточных водах и шламах, которые на сегодняшний день отсутствуют.

Диссертационная работа выполнена в рамках Республиканской программы «Диоксин», утвержденной постановлением Президиума Верховного Совета Республики Башкортостан от 14 мая 1993 г.

Цель работы – выявление закономерностей распределения ПХДД/Ф в системе очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза и выработка практических рекомендаций для минимизации поступления ПХДД/Ф в природные водные объекты со сточными водами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- установление источников загрязнения диоксинами сточных вод предприятий хлорорганического синтеза;
- установление характера распределения изомеров ПХДД/Ф между водной фазой и взвешенными веществами сточных вод;
- изучение распределения ПХДД/Ф в шламонакопителях и исследование процессов, происходящих при хранении диоксинсодержащих шламов;
- определение вторичных источников загрязнения сточных вод;
- разработка системы мониторинга ПХДД/Ф в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза;
- выработка практических рекомендаций по уменьшению эмиссии ПХДД/Ф в поверхностные воды со сточными водами.

Научная новизна.

Получены и обобщены новые данные, позволяющие установить закономерности образования и распределения ПХДД/Ф в системе очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза. Установлено, что в системе сточных вод, где могут наблюдаться высокие концентрации хлорорганических соединений, нефтепродуктов и органических растворителей, в сорбированном состоянии может находиться до 48 % ПХДД/Ф, а в растворенном, в виде коллоидных растворов - до 52%.

Экспериментально подтверждено новообразование 2,3,7,8-ТХДФ в системе сточных вод предприятий хлорорганического синтеза.

Изучены распределение и трансформация ПХДД/Ф в шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза. Показано, что при долговременном хранении диоксинсодержащих шламов происходит увеличение содержания диоксинов до 70,9 нг ТЭ/г за счет биохимического образования гепта- и октахлорированных изомеров с последующим дехлорированием до высокотоксичных 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ.

Теоретически обоснована технология локальной очистки от диоксинов сточных вод печи сжигания хлорорганических отходов.

Практическая значимость работы.

Разработана система мониторинга ПХДД/Ф в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза, а также мероприятия по минимизации загрязнения диоксинами сточных вод и шламов. Разработана технологическая схема локаль-

ной очистки сточных вод печи сжигания хлорорганических отходов ЗАО «Каустик». Полученные результаты использованы при проектировании опытно-промышленной установки локальной очистки сточных вод печи сжигания. Результаты исследований внедрены на ЗАО «Каустик» и ОАО «Уфахимпром».

Положения, выносимые на защиту:

- выявленные закономерности распределения ПХДД/Ф в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза;
- установленная возможность новообразования 2,3,7,8-ТХДФ в системе очистных сооружений;
- результаты исследования шламонакопителей как вторичных источников загрязнения окружающей среды диоксинами;
- предложенная схема эколого-аналитического мониторинга ПХДД/Ф;
- разработанная технология и технологическая схема установки очистки от диоксинов сточных вод печи сжигания.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации были представлены на III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» (Краснодар, 1998); XI Российской конференции по экстракции (Москва, 1998); 18 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-98» (Стокгольм, Швеция); III Международном симпозиуме по приборному обеспечению в аналитической химии и компьютерным технологиям «InCom» (Дюссельдорф, Германия, 1998); 19 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-99» (Венеция, Италия, 1999); Всероссийской конференции «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля» (Уфа, 2001); 2-м Международном конгрессе по управлению отходами «WasteTech-2001» (Москва, 2001); 21 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-2001» (Кьенжу, Корея); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); 22 Международном симпозиуме по галогенированным органическим загрязнителям окружающей среды «Диоксин-2002» (Барселона, Испания).

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 работа.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемых литературных источников и приложений. Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка, 21 таблицу, 145 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор и анализ литературных данных по проблеме загрязнения ПХДД/Ф окружающей среды сточными водами и их осадками. Рас-

смотрены физико-химические, токсические свойства ПХДД/Ф, основные источники поступления в окружающую среду, особенности распределения в объектах окружающей среды и транспорта в природных средах, вопросы нормирования ПХДД/Ф.

Рассмотрены предприятия хлорорганического синтеза как источник образования ПХДД/Ф и современные способы очистки сточных вод промышленных предприятий от диоксинов.

Представлено современное состояние проблемы эколого-аналитического мониторинга ПХДД/Ф на предприятиях хлорорганического синтеза.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования, техника и условия проведения экспериментов.

Объектами исследования являлись: системы очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза ОАО «Уфахимпром» и ЗАО «Каустик», сточные воды, избыточные и активные илы, шламы, шламонакопители.

Анализ проб выполнялся на хромато-масс-спектрометрической системе фирмы Finnigan MAT, включающей газовый хроматограф Varian 3400, масс-спектрометр INCOS 50 с квадрупольным масс-анализатором и систему управления приборным комплексом, обработки и хранения хроматографических и масс-спектральных данных DG 10SP.

Третья глава посвящена **изучению закономерностей распределения ПХДД/Ф в системе очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза.**

Показано, что на предприятиях хлорорганического синтеза основная эмиссия диоксинов в окружающую среду приходится на сточные воды. Очистка сточных вод от ПХДД/Ф не предусматривается и диоксинсодержащие воды направляются на БОС.

С целью определения барьерной роли БОС по отношению к ПХДД/Ф отбирались пробы воды до поступления на БОС и пробы очищенного стока с БОС. В результате исследований показано, что БОС на предприятиях хлорорганического синтеза не обеспечивают очистку сточных вод от ПХДД/Ф. С очищенным стоком БОС ЗАО «Каустик» сбрасывается до 41 г ТЭ (токсический эквивалент) ПХДД/Ф в год, ОАО «Уфахимпром» - 62 г ТЭ/год.

Так как ПХДД/ПХДФ в сточных водах адсорбируются и переносятся в основном на взвешенных частицах и в пределах межфазных переходов изменения гомологического и изомерного состава ПХДД/Ф не происходит, в объектах окружающей среды сохраняется то соотношение изомеров, которое наблюдается в источнике образования. Исходя из этого, было рассмотрено соотношение изомеров (изомерный профиль) осадков сточных вод с целью определения основных источников диоксиновой нагрузки на БОС (рис.1, 2). Установлено, что основны-

ми источниками загрязнения систем очистных сооружений и очищенного стока ПХДД/Ф на ЗАО «Каустик» является печь сжигания жидких хлорорганических отходов, а на ОАО «Уфхимпром» - производство аминной соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

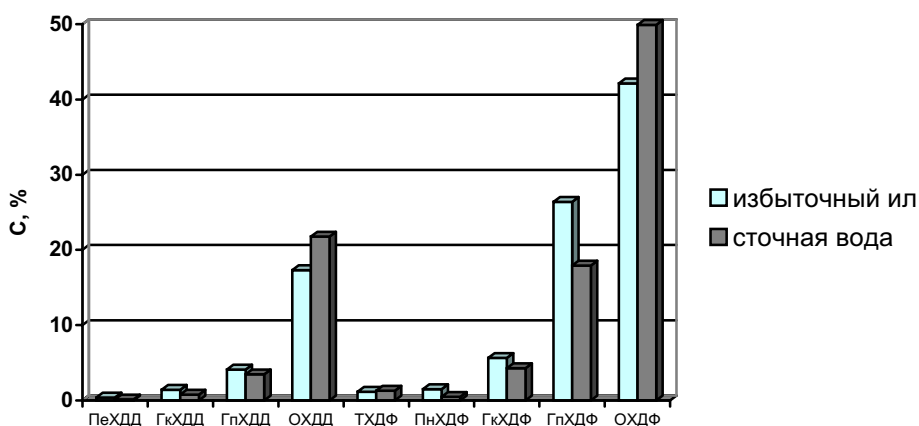


Рис. 1. Сравнение соотношения изомеров ПХДД/Ф в пробах избыточного ила БОС и сточной воды с печи сжигания ЗАО «Каустик»:

ТХДД, ПeХДД, ГeХДД, ГпХДД, ОХДД – тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта- хлорированные изомеры дибензо-п-диоксинов, ТХДФ, ПeХДФ, ГeХДФ, ГпХДФ, ОХДФ – тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта- хлорированные изомеры дибензофуранов, содержащие атомы хлора в положениях 2,3,7,8.

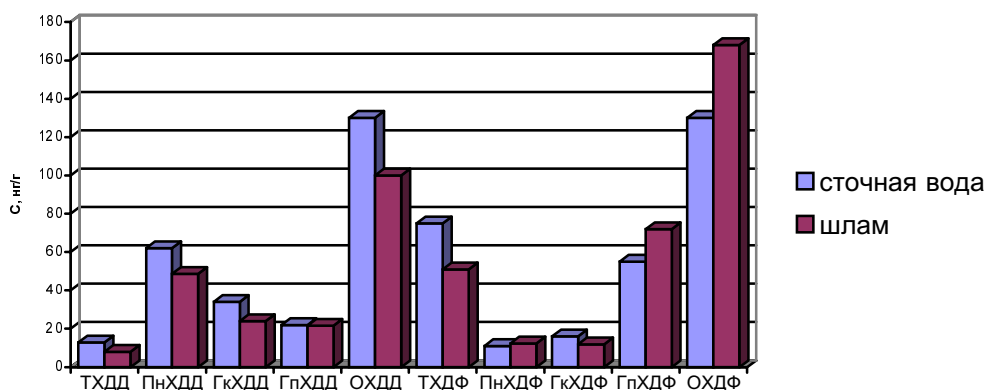


Рис. 2. Сравнение соотношения изомеров ПХДД/Ф в пробах сточной воды производства 2,4-Д и шламе действующего шламонакопителя

Сравнение содержания ПХДД/Ф на взвешенных веществах и водных составляющих проб сточной воды позволило установить характер распределения ПХДД/Ф в системе сточных вод предприятий хлорорганического синтеза. Установлено, что в системе сточных вод предприятий хлорорганического синтеза, где могут наблюдаться высокие концентрации хлорорганических соединений, нефтепродуктов и органических растворителей, в сорбированном состоянии может находиться до 48 % ПХДД/Ф, а в растворенном состоянии или в виде коллоидных растворов - до 52%, в основном за счет присутствия 2,3,7,8-ТХДФ.

Таким образом, выявленные закономерности показывают необходимость локальной очистки сточных диоксинсодержащих вод непосредственно в местах их образования.

Соосаждение ПХДД/Ф на гидроксидах металлов

При обследовании сточных вод производства винилхлорида ЗАО «Каустик» установлено, что изомерный состав ПХДД/Ф проб сточной воды не постоянен, а эквивалентная токсичность изменяется от 0,1 до 7,6 нг ТЭ/л.

В составе производства винилхлорида имеется установка по очистке сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов (меди, алюминия, железа), которая осуществляется последовательными операциями подкисления, подщелачивания и фильтрации образующегося осадка гидроксидов металлов. Исходя из того, что диоксины адсорбируются взвешенными частицами, а гидроксиды алюминия и железа являются хорошими коагулянтами, можно было предположить, что в рассматриваемой схеме очистки происходит адсорбция ПХДД/Ф на гидроксидах металлов.

Для анализа отбирали пробы сточной воды до и после установки очистки, а также образцы шлама после фильтрации. Исследования проводились с 1997 по 2000 г. периодически, как в стабильном режиме работы, так и в периоды пуска и остановки процесса производства винилхлорида. В результате установлено, что очистка сточных вод от примесей цветных и тяжелых металлов позволяет одновременно снизить содержание диоксинов в сточной воде. Показано, что соосаждение диоксинов на гидроксидах металлов происходит, причем в шламах после фильтрации содержится основное количество ПХДД/Ф (в среднем 60-95%).

Показано, что наибольшее образование ПХДД/Ф наблюдается при пуске и остановке производства винилхлорида, и по изменению концентрации ПХДД/Ф в шламе можно судить о характере режима работы производства винилхлорида. Стабильный режим работы, как самого производства, так и установки очистки, позволяет снизить концентрацию диоксинов в сточной воде на 90-95 %.

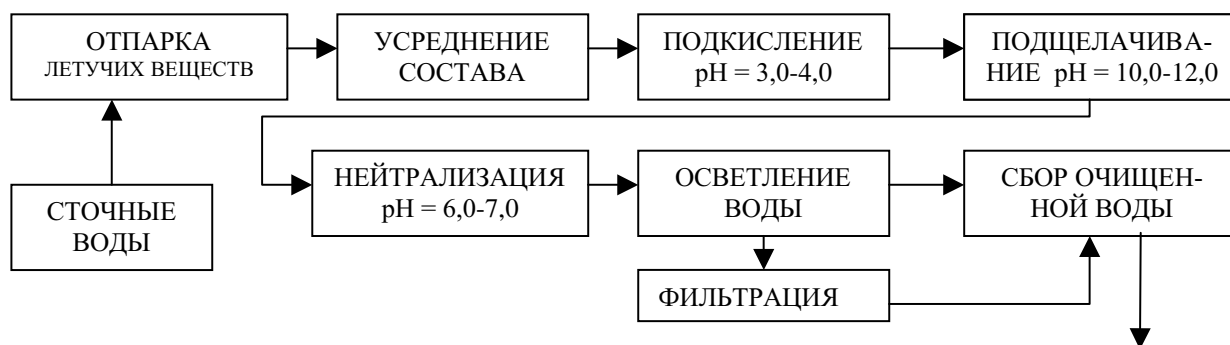


Рис. 3. Принципиальная схема очистки сточных вод от примесей цветных и тяжелых металлов

Таким образом, существующая на ЗАО «Каустик» установка очистки сточных вод производства винилхлорида от примесей цветных и тяжелых металлов может служить моделью локальной очистки сточных вод от диоксинов.

Хлорирование сточных вод как вторичный источник образования ПХДД/Ф

Исследование процесса хлорирования сточных вод проводилось с целью выяснения причины периодического увеличения количества 2,3,7,8-ТХДФ в системе очистных сооружений ЗАО «Каустик».

Нами было выдвинуто предположение, что образование 2,3,7,8-ТХДФ может происходить при несанкционированном сбросе гипохлорита натрия в систему сточных вод, так как гипохлорит натрия является техническим продуктом производства каустической соды и образуется во многих технологических схемах ЗАО «Каустик» в качестве побочного продукта при улавливании газообразного хлора раствором каустической соды. Подтверждением факта несанкционированного сброса служило повышенное содержание активного хлора в системе очистных сооружений, которое достигало 85 мг/л.

С целью выявления возможности образования 2,3,7,8-ТХДФ в сточных водах было проведено хлорирование проб очищенной сточной воды в лабораторных условиях. В качестве хлорирующего агента использовали раствор гипохлорита натрия производства ЗАО «Каустик». В пробах воды и гипохлорита натрия предварительно определяли фоновое содержание ПХДД/Ф. В необработанных пробах воды содержание 2,3,7,8-ТХДФ было определено как «не обнаружено» при пределе детектирования 0,01 нг/л. В обработанных пробах воды содержание составило 2,09; 0,54 и 0,88 нг/л. Полученные данные свидетельствуют о том, что новообразование 2,3,7,8-ТХДФ при хлорировании сточной воды повышенной дозой гипохлорита происходит (рис. 4). Образование 2,3,7,8-ТХДФ отмечено уже при концентрации активного хлора 25 мг/л и далее мало зависит от увеличения подачи гипохлорита.

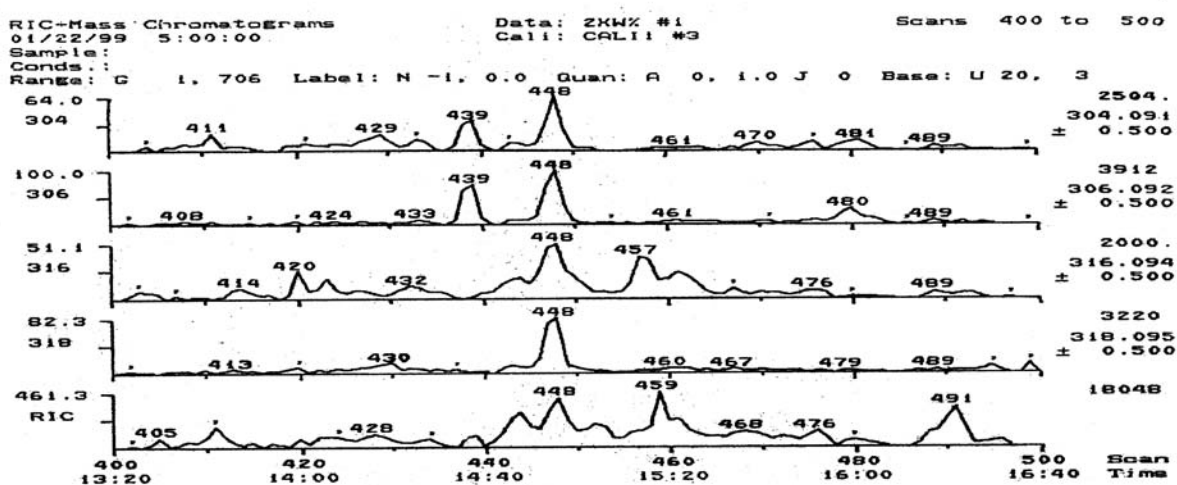


Рис. 4. Масс-хроматограмма экстракта воды, обработанной гипохлоритом натрия, с внутренним стандартом $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-ТХДФ

На основании полученных данных установлено новообразование 2,3,7,8-ТХДФ в системе очистных сооружений, обусловленное избыточным содержанием гипохлорита натрия и присутствием в сточной воде активного хлора.

Распределение и трансформация ПХДД/Ф в шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза в процессе долговременного хранения

Данная проблема является неисследованной и вызывает интерес с точки зрения предотвращения вторичного загрязнения окружающей среды диоксинами в процессе длительного хранения диоксинсодержащих шламов. Захоронение отходов, содержащих ПХДД/Ф, требует специально оборудованных хранилищ, но в реальной ситуации тысячи тонн шламов и илов, содержащих ПХДД/Ф сосредоточено на территориях предприятий хлорорганического синтеза, где они хранятся в открытом виде десятками лет. В ходе изучения данной проблемы решались следующие задачи:

- определение изомерного состава и диоксинового эквивалента проб шлама на различных глубинах шламонакопителей разного срока хранения;
- изучение процессов, происходящих при длительном хранении шламов;
- оценка риска и направления воздействия исследуемых шламонакопителей на окружающую среду.

В качестве объектов были выбраны шламонакопители ОАО «Уфахимпром», которые применялись для сбора и хранения отходов производства 2,4-дихлорфеноксисуксунной кислоты: № 4 - заложенный в 1979 г. и действовавший в течение 5 лет; № 5 - заложенный в 1986 г., действовавший в течение 5 лет; № 6 - заложенный в 1989 г. и ныне действующий. Пробы из 4-го и 5-го шламонакопителей были отобраны в 5 точках по схеме, типичной для отбора проб почвы с 3-х различных глубин, проба из 6-го шламонакопителя с глубины 25 см. Пробы исследовали на содержание ПХДД/Ф (табл. 1).

Изомерный состав пробы 6-го шламонакопителя представлен всеми изомерами ПХДД/Ф, содержание которых составляет 15,3 нг ТЭ/г, причем основной вклад в диоксиновый эквивалент пробы вносит ПеХДД (до 50 %). Содержание ПХДД/Ф в шламах шламонакопителей № 5 и № 4 максимально в нижних слоях и составляет 51,9 и 70,9 нг ТЭ/г соответственно.

Сравнивая изомерный профиль шламонакопителей, можно отметить сокращение количества изомеров в более старых шламонакопителях, причем в 4-м, самом старом, основную концентрацию составляют тетра- и октаизомеры полихлорированных дибензодиоксинов и фуранов. Рассматривая изомерный состав 5-го шламонакопителя, можно отметить, что поверхностный слой имеет большее содержание ПХДД/Ф по сравнению со средним, в основном за счет 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ, что может свидетельствовать о процессе миграции диоксинов в поверхностные слои шламонакопителей, за счет их менее гидрофобных свойств по сравнению с остальными ПХДД/Ф. Поскольку коллоидная растворимость ди-

оксинов в некоторых условиях может значительно превышать истинную растворимость – до 3 порядков [Клюев Н.А., 1999 г.], то миграция ТХДД/ТХДФ в поверхностные слои возможна в составе коллоидных растворов под влиянием процесса испарения.

Таблица 1

Содержание диоксинов в пробах шлама из шламонакопителей, нг/г

Изомеры ПХДД/ПХДФ	5				4		
	б 0-25 см	0-5 см	50 см	150 см	0-5 см	50 см	150 см
2,3,7,8-ТХДД	3,56	21,9	8,15	17,76	1,01	6,56	56,39
1,2,3,7,8-ПеХДД	16,64	7,28	25,04	20,97	<п.о.*	<п.о.	<п.о.
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,46	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	9,02	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,58	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	28,6	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.	<п.о.
ОХДД	58,6	294,8	664,7	567,0	220,5	2234,3	2258,3
2,3,7,8-ТХДФ	1,08	175,46	96,01	181,46	24,14	68,58	100,46
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,12	3,59	6,94	11,33	<п.о.	<п.о.	<п.о.
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,37	4,62	5,13	9,09	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,62	4,94	1,68	6,57	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	2,39	3,85	2,46	5,96	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	1,04	4,78	1,94	6,89	<п.о.	<п.о.	<п.о.
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	2,28	4,37	1,76	4,43	<п.о.	<п.о.	<п.о.
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	11,9	18,4	39,2	48,7	11,7	16,8	23,9
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	2,4	23,7	34,9	47,4	10,3	26,6	32,6
ОХДФ	29,2	536,1	756,8	637,8	125,6	1247,5	1645,8
ТЭ, нг/г	15,3	45,3	33,8	51,9	3,9	17,3	70,9

Примечание. *п.о. – предел обнаружения, составляющий 0,1 нг/г для ТХДД/Ф; 10 нг/г для ГпХДД/Ф и ОХДД/Ф.

Преобладание в 4-м шламонакопителе тетра- и октаизомеров диоксинов и фуранов можно объяснить специфическими процессами, приводящими к накоплению определенных изомеров. Лабораторные исследования, проведенные с растворами трихлорфенолов и пентахлорфенола в присутствии ферментов пероксидазы и гидрогенпероксидазы и с осадками сточных вод, загрязненных пентахлорфенолом, показали [Svenson A., Rappe C., 1989 г.], что происходит биохимическое образование ПХДД/Ф, особенно высокохлорированных изомеров – гепта- и окта- из хлорфенольных предшественников. Таким образом, накопление ОХДД, ГпХДФ и ОХДФ в 4-м и 5-м шламонакопителях может свидетельствовать о происходящих в условиях длительного хранения процессах биохимического новообразования высокохлорированных ПХДД/Ф. С другой стороны, известно, что высокохлорированные ПХДД/Ф могут подвергаться биохимическому дехлорированию с преимущественным образованием 2,3,7,8-замещенных изомеров [Adriaens P., 1995 г.]. Поэтому накопление тетраизомеров диоксинов и фуранов может служить доказательством происходящих в шламонакопителях процессов биохимического дехлорирования ПХДД/Ф.

Сравнительный анализ изомерного состава ПХДД/Ф шламонакопителей № 4 и 5 и различных тенденций по увеличению и уменьшению концентраций изомеров свидетельствует о том, что в этих шламонакопителях происходят различные процессы. В частности, в шламонакопителе № 5 вероятно преобладает процесс дехлорирования высокохлорированных ПХДД/Ф, так как присутствуют диоксины и фураны различной степени хлорирования, а в шламонакопителе № 4 более интенсивно идут процессы новообразования высокохлорированных ПХДД/Ф – концентрации ОХДД и ОХДФ достигают 2258,3 и 1645,8 нг/г соответственно.

С целью выявления влияния шламонакопителей на грунтовые воды были отобраны пробы из наблюдательных скважин в непосредственной близости от шламонакопителей. Содержание ПХДД/Ф в пробе составило 10,4 нг ТЭ/л.

Таким образом, проанализировав пробы шлама с различных глубин шламонакопителей, различающихся по срокам хранения, можно сделать вывод, что в шламах при длительном хранении могут происходить следующие процессы:

- миграции ПХДД/Ф как в глубь шламонакопителя и грунтовые воды, так и на поверхность шламонакопителя;
- процессы дехлорирования высокохлорированных изомеров с последующим накоплением высокотоксичных 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ;
- процессы новообразования высокохлорированных изомеров, в основном ОХДД, ОХДФ.

Вышеперечисленные процессы идут в шламонакопителях с различной интенсивностью. Интенсивность процессов, а также их преобладание, вероятно, зависит не только от сроков хранения шламов, но и от микробиологического состава шламонакопителей. При длительном хранении диоксинсодержащих шламов концентрация ПХДД/Ф, выраженная в единицах эквивалентной токсичности, значительно увеличивается (до 70,9 нг ТЭ/г), и, следовательно, увеличивает риск вторичного загрязнения окружающей среды.

Исследование закономерностей распределения диоксинов в технологическом процессе производства 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и разработка мероприятий по минимизации сброса ПХДД/Ф со сточными водами

В результате анализа проб сточной воды с производства 2,4-Д кислоты было установлено, что сбрасываемые в систему очистных сооружений без очистки сточные воды имеют содержание ПХДД/Ф 120,7 нг ТЭ/л.

Производство 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на ОАО «Уфахимпром» включает следующие стадии: хлорирование фенола, очистку полученного 2,4-дихлорфенола (ДХФ) от побочных продуктов, получение натриевой соли ДХФ и конденсацию ее с монохлоруксусной кислотой. Аминную соль 2,4-Д получают в процессе взаимодействия диметиламина с 2,4-Д. В качестве экстрагента и реак-

ционной среды в технологическом цикле циркулирует перхлорэтилен (ПХЭ), который периодически подвергается регенерации.

Для получения реальной картины образования, распределения ПХДД/Ф в производстве и путей попадания их в сточные воды были отобраны пробы технических продуктов до и после основных технологических стадий производства 2,4-Д.

Обнаружено, что в пробе после стадии хлорирования фенола присутствуют все изомеры ПХДД/Ф, содержание которых составило 9,2 нг ТЭ/г, при этом в реакционной массе обнаружены различные изомеры хлорфенолов и ряд соединений, которые были идентифицированы как хлорированные ортофеноксифенолы, хлорированные дифениловые эфиры, оксифенилы, хлорированные парафеноксифенолы и которые, как считает Федоров Л.А. [1992 г.], могут являться предшественниками ПХДД/Ф. Таким образом, процесс хлорирования фенола является источником образования ПХДД/Ф, причем преобладающими изомерами являются 2,3,7,8-ТХДД/ТХДФ и 1,2,3,7,8-ПеХДД; такое соотношение сохраняется до конца технологического процесса.

Согласно схеме ДХФ подвергается очистке от побочных изомеров. Для этой цели используется ПХЭ, циркулирующий в замкнутом цикле. При этом ввиду значительно большей растворимости ПХДД/Ф в перхлорэтилене, чем в водных растворах, они концентрируются в ПХЭ. На этой стадии происходит также насыщение ПХЭ побочными продуктами хлорирования фенола. Следующая стадия - приготовление натриевой соли ДХФ, которая осуществляется в щелочных условиях. Как известно, именно щелочные условия, даже при относительно низких температурах 100-200°C, являются наиболее благоприятными для образования ПХДД/Ф. На этой стадии содержание ПХДД/Ф составляет 38,1 нг ТЭ /г.

Следующей стадией является реакция монохлоруксусной кислоты с натриевой солью 2,4-ДХФ. В пробе конденсированной массы содержание ПХДД/Ф увеличивается до 51,3 ТЭ нг/г. Согласно технологическому регламенту, реакция происходит в щелочных условиях (рН = 8,5-9,5), температура на этой стадии поддерживается в интервале 130-160 °С с подачей пара 2-3 атм. Известно, что эти условия благоприятны для образования ПХДД/Ф.

Конденсированная масса с рН 7,0-9,0 подается в выделитель, куда поступает HCl, а в качестве экстрагента используют ПХЭ, который имеет уже все изомеры ПХДД/Ф в диапазоне 20-274 нг/г при суммарной концентрации 163,6 ТЭ нг/г. В ПХЭ, насыщенном 2,4-Д, поступающем в аминатор, ПХДД/Ф содержатся уже на уровне 178,1 ТЭ нг/г.

Наибольшие концентрации ПХДД/Ф обнаружены на стадии регенерации ПХЭ. Это можно объяснить тем, что на этой стадии существуют благоприятные условия для образования ПХДД - щелочная промывка, повышенная температура и высокое содержание предшественников ПХДД/ПХДФ, которыми ПХЭ насыщается на стадии выделения ДХФ.

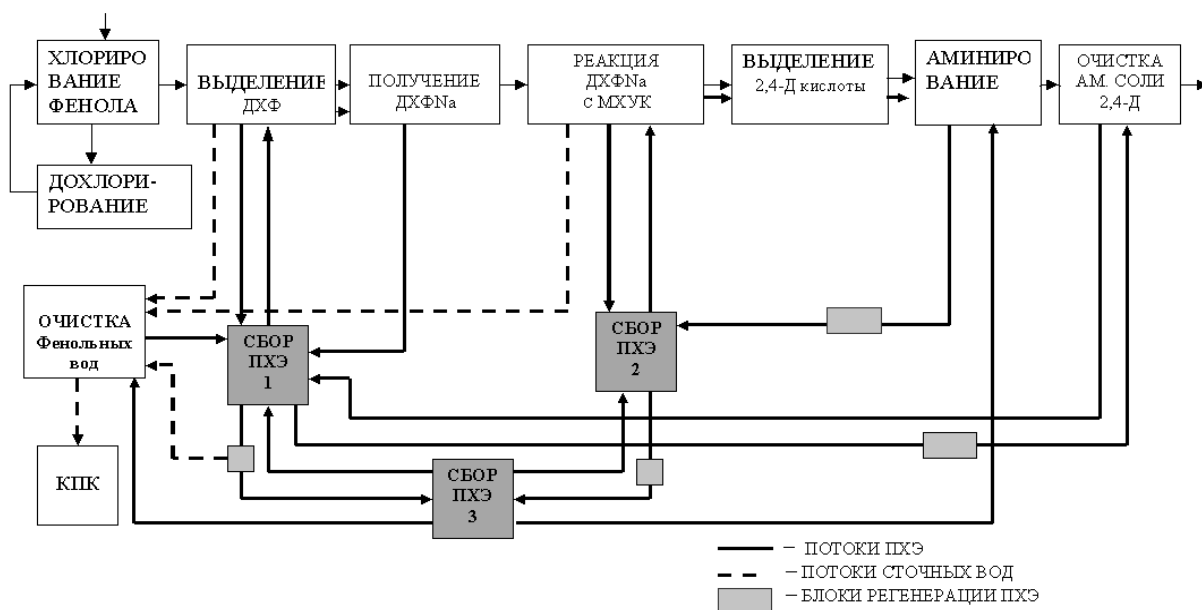


Рис. 5. Схема циркуляции перхлорэтилена при производстве аминной соли 2,4-Д кислоты

Согласно технологической схеме фенолсодержащие сточные воды с различных стадий поступают в колонну очистки сточных вод. Очистка вод производится регенерированным ПХЭ. При анализе осветленного водного слоя с аппарата отстоя колонны очистки проба содержала большое количество взвешенных веществ, поэтому перед анализом она была отфильтрована. Анализы осадка на фильтре и отфильтрованной воды показывают, что практически более 85% ПХДД/Ф (322,9 ТЭ нг/л) концентрируется на взвешенных веществах, а 17,2 ТЭ нг/л содержится в фильтрате. Можно предположить, что фильтрация осветленных вод после аппарата отстоя позволит существенно уменьшить содержание диоксинов в сточной воде производства.

Таким образом, в результате обследования установлено:

- ПХДД/Ф образуются практически на всех стадиях технологического процесса. Наиболее существенными источниками образования ПХДД/Ф являются стадии хлорирования фенола и стадия регенерации ПХЭ;
- перхлорэтилен, участвующий на всех этапах производства в качестве экстрагента, является аккумулятором диоксинов и переносит его во все стадии процесса, при этом стадия регенерации ПХЭ щелочной промывкой создает благоприятные условия для образования ПХДД/Ф;
- в сточных водах производства аминной соли 2,4-Д кислоты, сбрасываемых в канализацию, содержатся высокие концентрации ПХДД/Ф - 120,7 нгТЭ/л.

С целью уменьшения ПХДД/Ф в сточных водах необходимо провести следующие мероприятия:

- оптимизировать условия хлорирования фенола;
- регенерировать ПХЭ перегонкой, исключая щелочной гидролиз;

- пересмотреть схему подачи ПХЭ на основные стадии процесса, не допуская циркуляцию загрязненного диоксином ПХЭ;
- проводить дополнительную очистку от ПХДД/Ф сточных вод, в частности, путем фильтрации взвешенных частиц.

В четвертой главе предлагается разработка установки очистки от ПХДД/Ф и нейтрализации сточных вод печи сжигания ЗАО «Каустик»

Так как было установлено, что основным источником эмиссии диоксинов на ЗАО «Каустик» являются сточные (кислые и щелочные) воды печи сжигания жидких хлорорганических отходов, которые, не подвергаясь какой-либо очистке, поступают на БОС ЗАО «Каустик», то основной задачей исследования стала разработка установки локальной очистки от ПХДД/Ф сточных вод печи сжигания.

В пробах кислой (скрубберной) и щелочной воды постоянно присутствуют твердые взвешенные частицы черного цвета, представляющие собой конгломерированные частицы сажи, адсорбировавшие продукты сгорания хлорорганических отходов (в дальнейшем скрубберная сажа). Было показано, что содержание ПХДД/Ф на частицах сажи составляет до 98 % общего загрязняющего потока от установки сжигания (табл. 2).

Доля ПХДД/Ф по исходящим потокам печи сжигания Таблица 2

Технологические потоки	Пробы					
	1		2		3	
	Загрязнение, выраженное в ТЭ					
	мкг/ч	%	мкг/ч	%	мкг/ч	%
Дымовые газы	0,33	0,18	0,26	0,03	1,72	0,24
Скрубберная вода	0,54	0,29	0,35	0,04	0,29	0,04
Скрубберная сажа	180,0	98,36	739,69	97,0	645,83	88,51
Щелочная вода	0,97	0,53	0,03	0,01	12,12	1,66
Щелочная сажа	1,19	0,65	22,5	2,92	69,67	9,55

Кислые скрубберные воды представляют собой раствор соляной кислоты 20-22 % с частицами скрубберной сажи, находящимися во взвешенном состоянии, в концентрации 3-10 г/л. Щелочные воды представляют собой смесь гипохлорита натрия и NaOH с содержанием сажи 1- 4 г/л. На одну тонну сжигаемых хлорорганических отходов образуется 1,3 м³ щелочной воды и 4 м³ раствора соляной кислоты, загрязненной частицами скрубберной сажи. В сутки кислой воды образуется 120 м³, щелочной – 40 м³.

Для нейтрализации сточных вод печи сжигания и очистки их от взвешенных частиц сажи и ПХДД/Ф нами предложена технологическая схема установки очистки сточных вод (рис. 6), которая предполагает взаимную нейтрализацию кислых и щелочных сточных вод печи сжигания, нейтрализацию остаточной ки-

слотности известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отстаивание и фильтрацию. Перед взаимной нейтрализацией предлагается производить отстаивание кислой скрубберной воды. В результате проведенного эксперимента было установлено оптимальное время отстаивания скрубберной сажи в кислой воде, которое составило 1 час, и, исходя из этого, рассчитывались параметры емкостей сооружения.

Технологическая схема разработанной установки локальной очистки сточных вод печи сжигания (рис. 6).

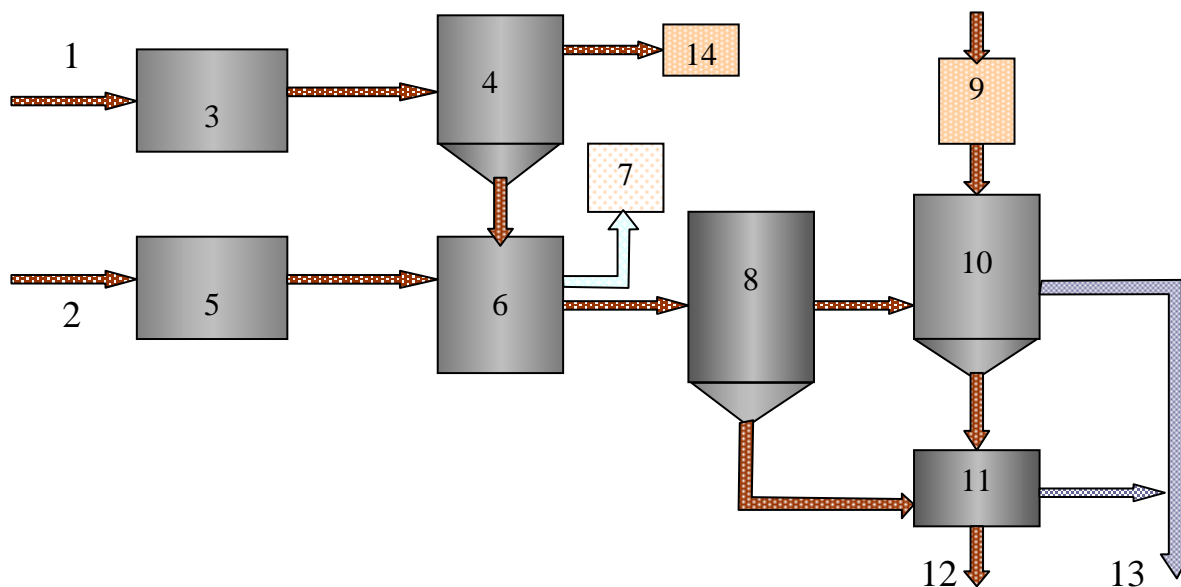


Рис. 6. Схема локальной установки очистки сточных вод печи сжигания:

1 - поток кислой скрубберной воды; 2 - поток щелочной воды; 3 - накопитель кислой скрубберной воды; 4 - отстойник кислой скрубберной воды; 5 – накопитель щелочных вод; 6 - смеситель для взаимной нейтрализации и отстоя сажи; 7 - блок улавливания и очистки газов нейтрализации; 8 - отстойник нейтрализованных стоков; 9 - блок приготовления и дозировки известкового молока; 10 - смеситель и контактный резервуар нейтрализации известковым молоком; 11 - фильтр-пресс; 12 - шлам; 13 - очищенная сточная вода. 14 - блок ультрафильтрации НС1;

Кислая скрубберная вода поступает в накопитель **3** емкостью 32 м^3 , где происходит накопление сточной воды, усреднение ее состава и охлаждение, так как после выхода из скруббера она имеет температуру до 90°C . После того, как в усреднителе накопится 30 м^3 кислой воды, она сливается в отстойник **4**, где в течение 1 часа происходит отстой взвешенных частиц скрубберной сажи. Отстойник представляет собой цилиндрическую емкость объемом $33,4 \text{ м}^3$ с коническим дном. После отстаивания скрубберной воды сажа накапливается в конической части отстойника и с частью объема (8 м^3) скрубберной воды выводится в нейтрализатор **6**. После вывода из отстойника кислой воды с сажей через патрубок в боковой части отстойника соляная кислота объемом 22 м^3 подается на ультра-

фильтрацию в блок **14**. ПХДД/ПХДФ в соляной кислоте после ультрафильтрации не обнаруживаются.

Сточная щелочная вода от печи сжигания направляется в накопитель **5** емкостью 12 м^3 , где происходит ее усреднение и накопление до объема 10 м^3 . Далее щелочная вода поступает в смеситель для нейтрализации. Взаимная нейтрализация в нейтрализаторе **6** цилиндрической формы емкостью 22 м^3 происходит путем прибавления кислой воды в щелочную воду небольшими порциями со скоростью $67 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 120 мин. Нейтрализация проводится до значения $\text{pH} = 5,5$, выделяющиеся при этом газы поступают в блок улавливания и нейтрализации газов. Частично нейтрализованные сточные воды далее поступают в отстойник **8** цилиндрической формы с коническим дном емкостью 22 м^3 , где происходит отстаивание взвешенных частиц скрубберной сажи в течение 90 мин. Частицы скрубберной сажи оседают в конусной части отстойника и выводятся в блок фильтрации **11**. Следующая стадия совмещает нейтрализацию остаточной кислотности и отстаивание. Очищаемая вода из отстойника **8** подается в отстойник **10** цилиндрической формы с коническим дном емкостью 17 м^3 , в который одновременно подается 50 дм^3 известкового молока (10% вес.) для нейтрализации остаточной кислотности. Известковое молоко готовится в блоке **9**. Нейтрализация идет до значения $\text{pH} = 6,5$. Известь в качестве нейтрализующего агента была выбрана по причине низкой стоимости и образования нерастворимого, хорошо фильтрующегося осадка, вместе с которым будут отфильтрованы остаточные мелкодисперсные частицы сажи. Отстаивание взвешенных частиц происходит в течение 90 мин. Шлам поступает на пресс-фильтр **11** и далее на захоронение. Очищенная сточная вода, в которой отсутствуют ПХДД/Ф, поступает в общий поток сточных вод ЗАО «Каустик».

В результате одного цикла очистки образуется 22 м^3 технической соляной кислоты, не содержащей ПХДД/Ф, 18 м^3 очищенной сточной воды, 225 кг шлама, при производительности $160 \text{ м}^3/\text{сутки}$.

В результате действия установки очистки сточных вод достигается:

- очистка сточных вод печи сжигания от диоксинов не менее чем на 99 %;
- получение технической соляной кислоты, свободной от сажи и ПХДД/Ф;
- нейтрализация стоков до $\text{pH} = 6,5$;
- очистка сточных вод от частиц сажи;

Предотвращенный экологический ущерб в результате внедрения установки очистки сточных вод печи сжигания ЗАО «Каустик» г. Стерлитамака составил: $\text{ПЭУ}_{\text{общий}} = 256,6$ тыс. рублей. Расчет проводился в соответствии с «Методикой определения предотвращенного экологического ущерба», утвержденной 30.11.99 г. Госкомитетом РФ по охране окружающей среды.

В пятой главе предлагается разработка системы эколого-аналитического мониторинга диоксинов для предприятий хлорорганического синтеза.

Данная разработка предлагается с целью оптимизации мониторинговых исследований и сокращения пути от аналитических измерений до разработки реальных мероприятий по предотвращению загрязнения ПХДД/Ф окружающей среды.

Длительный и систематический аналитический контроль предприятий хлорорганического синтеза и изучение закономерностей распределения ПХДД/Ф в системе очистных сооружений позволили разработать систему **эколого-аналитического мониторинга** за загрязнением ПХДД/Ф, которая включает следующие этапы:

1. **Предварительный.** На этом этапе осуществляется сбор и анализ имеющихся материалов о предприятии хлорорганического синтеза, списка и регламентов производств, возможных источников образования ПХДД/Ф.

2. **Аналитический.** На этом этапе устанавливается фактическое содержание ПХДД/Ф в сточных водах основных производств, поступающих на БОС, содержание ПХДД/Ф в очищенном стоке БОС, сбрасываемом в природные водные объекты. По содержанию и изомерному составу ПХДД/Ф в избыточных илах и шламах определяется основной источник загрязнения системы БОС. Вторичные источники загрязнения устанавливаются также по изомерному составу, сравнению изомерных профилей ПХДД/Ф источника загрязнения и профилей илов и осадков сточных вод.

3. **Технологический.** На этом этапе идет работа с основным источником загрязнения сточных вод, анализ технологии и поиск стадий, на которых идет образование ПХДД/Ф. Для этого проводится отбор проб технических продуктов с основных стадий производства. На основе результатов аналитического анализа определяются стадии образования ПХДД/Ф. Устанавливаются причины образования ПХДД/Ф в условиях технологического процесса.

4. **Рекомендательный.** Этот этап предполагает выработку практических мероприятий по минимизации загрязнения сточных вод ПХДД/Ф. На основании проведенных исследований вырабатываются рекомендации по оптимизации условий производства с целью уменьшения образования ПХДД/Ф и предотвращения загрязнения ими сточных вод. При невозможности ликвидации причин образования, разрабатываются и внедряются системы локальной очистки сточных вод, загрязненных ПХДД/Ф.

Таким образом, систематические эколого-аналитические исследования, планомерно проводимые на предприятии в течение продолжительного периода времени, а не эпизодически, позволяют выявить основные источники загрязнения, определить точки контроля и разработать практические рекомендации по минимизации загрязнения ПХДД/Ф окружающей среды.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено детальное обследование систем очистных сооружений предприятий хлорорганического синтеза на примере ЗАО «Каустик» (г. Стерлитамак) и ОАО «Уфахимпром», что позволило выявить закономерности распределения ПХДД/Ф в данной системе. Установлено, что в системе сточных вод, где могут наблюдаться высокие концентрации хлорорганических соединений, нефтепродуктов и органических растворителей, в сорбированном состоянии может находиться до 48 % ПХДД/Ф, а в растворенном, в виде коллоидных растворов - до 52%.

2. Установлено, что основными источниками загрязнения ПХДД/Ф очищенного стока являются сточные воды печи сжигания токсичных отходов ЗАО «Каустик» и сточные воды производства аминной соли 2,4-Д кислоты на ОАО «Уфахимпром». Показано, что существующая система БОС не обеспечивает очистку сточных вод от ПХДД/Ф, и поэтому сточные воды, содержащие ПХДД/Ф, перед сбросом в систему БОС необходимо подвергать локальной очистке в местах их образования.

3. Установлено, что на стадии очистки сточных вод производства винилхлорида от примесей ионов тяжелых металлов происходит снижение (до 95 %) содержания ПХДД/Ф в сточной воде. Диоксины концентрируются в шламе после фильтрации гидроксидов металлов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ причем повышение концентрации ПХДД/Ф в шламе характеризует отклонение от стабильно-го режима работы производства винилхлорида.

4. Выявлено, что в системах сточных вод хлорорганических предприятий происходят процессы вторичного образования ПХДД/Ф: в системе БОС ЗАО «Каустик» происходит новообразование 2,3,7,8-ТХДФ в результате несанкционированного сброса технического гипохлорита натрия. Вторичным источником образования ПХДД/Ф на ОАО «Уфахимпром» являются старые шламонакопители. Установлено, что при долговременном хранении диоксинсодержащих шламов происходит увеличение их эквивалентной токсичности за счет биохимического новообразования высокохлорированных изомеров ПХДД/Ф с последующим их дехлорированием до высокотоксичных тетра- изомеров.

5. Определены основные источники образования ПХДД/Ф в производстве 2,4-Д кислоты и предложены практические мероприятия по уменьшению содержания диоксинов как в конечном продукте производства, так и в сточных водах.

6. Разработана система эколого-аналитического мониторинга ПХДД/Ф в сточных водах предприятий хлорорганического синтеза.

7. Разработана технология и технологическая схема установки очистки сточных вод печи сжигания жидких хлорорганических отходов ЗАО «Каустик» от ПХДД/Ф. Установка принята к внедрению.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Проблемы определения ПХДД/Ф в водных пробах // Тез. III Всероссийской конф. «Экоаналитика-98». – Краснодар. – 1998. – С. 344-345.
2. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н., Астахова Т.М. «Определение ПХДД/Ф в воде методом полунепрерывной экстракции» // Тез. XI Российской конф. по экстракции. – Москва. – 1998. – С. 294.
3. Khizbullin F., Muslymova I., Khasanova I., Chernova L., Abdrachitov J. Evaluation of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans emission from vinylchloride-monomer production // *Organohalogen Compounds*. – 1998. – V. 36. – P.225-228.
4. Khizbullin F., Maystrenko V., Chernova L., Muslymova I. Determination of dioxin in waste waters of chlororganic industry // III Intern. Symp. Chromatography and spectroscopy in environmental analysis «Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology». – Tagungsbund. – 1998. – P.320.
5. Khizbullin F., Chernova L., Muslymova I. Removal of ultratraces PCDD/PCDF from vinylchloride production waste waters // *Organohalogen Compounds*. – 1999. – V.43 – P.199-202.
6. Khizbullin F., Muslymova I., Chernova L. Secondary dioxin pollution of water in the process of chlorination // *Organohalogen Compounds*. – 1999. – V.43 – P. 203-206.
7. Khizbullin F., Maystrenko V., Chernova L., Khasanova I., Muslymova I. Dioxin emission by installation for chlororganic compounds production in the republic of Bashkortostan, Russia // *Organohalogen Compounds*. – 1999. – V. 43 – P.207-210.
8. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Проблема загрязнения гидросферы полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами // *Экология промышленного производства*. – 1999. – № 3-4. – С. 16-32.
9. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Очистка сточных вод от микроколичеств полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов // *Химия и технология воды*. – 1999. – № 4. – С. 407-413.
10. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Источники эмиссии и пути поступления ПХДД/Ф в окружающую среду. Сообщение 3. Загрязнение диоксинами сточных вод ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак // *Башкирский экологический вестник*. – 1999. – № 2 (5). – С. 38-48.
11. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Гиперхлорирование воды как источник образования полихлорированных дибензофуранов // *Химия и технология воды*. – 2000. – № 2. – С.198-206.
12. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Чернова Л.Н. Проблема загрязнения осадков сточных вод полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами // *Экологическая химия*. – 2000. – № 4 – С.275-281.
13. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Астахова Т.М. Разработка системы эколого-аналитического мониторинга сточных вод на примере ЗАО «Каустик» //

- тез. докл. всер. конф. «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». – Уфа. – 2001. – С. 88-91.
14. Хизбуллин Ф.Ф., Муслимова И.М., Хасанова И.Р. Инвентаризация источников эмиссии ПХДД/Ф в Республике Башкортостан // тез. докл. всер. конф. «Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля». – Уфа. – 2001. – С.79-83.
 15. Шарафисламова З.Ф., Хизбуллин Ф.Ф., Муслимова И.М. Диоксины в продуктах хлорорганического синтеза // Тез. Всерос. конф. «Диоксины и родственные соединения: методы контроля». – Уфа. – 2001. – С.134-135.
 16. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф. Увеличение токсичности диоксинсодержащих шламов при длительном хранении // Тез. Междунар. конгр. по управлению отходами «WasteTech-2001». – Москва. – 2001. – С. 350-351.
 17. Khizbullin F., Muslymova I. Studing the fate of PCDD/PCDFs in sludge pits during long storage // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 52. – P. 451-454.
 18. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф. Проблема накопления полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в шламонакопителях предприятий хлорорганического синтеза // *Экологическая химия*. – 2001. – № 4. – С.269-274.
 19. Khizbullin F., Muslymova I., Maystrenko V., Khasanova I. PCDD/F emission in metal manufacturing processes // *Organohalogen Compounds*. – 2001. – V. 54. – P.164-166.
 20. Муслимова И.М., Хизбуллин Ф.Ф., Майстренко В.Н. Особенности подготовки проб 2,4-дихлорфенуксусной кислоты при определении ПХДД/ПХДФ // Тез. докл. Всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». – Москва. – 2002. – Т.2. – С.80-81.
 21. Khizbullin F., Muslymova I. The fate of PCDD/PCDF in different types of sludge pits // *Organohalogen Compounds*. – 2002. – V. 58. – P.5-7.