

WYKŁAD IV ODPADY NIEBEZPIECZNE

Lista odpadów niebezpiecznych (**Dz.U. z 1997r. Nr 162, poz. 1135**)

- Odpady z rolnictwa, sadownictwa, hodowli, rybołówstwa, leśnictwa oraz przetwórstwa żywności 02
- Odpady z przetwórstwa drewna oraz produkcji papieru, tektury masy celulozowej, płyt i mebli 03
- Odpady z przemysłu skórzanego i tekstylnego 04
- Odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz wysokotemperaturowej przeróbki węgla 05
- Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania związków nieorganicznych 06
- Odpady z przemysłu syntezy organicznej 07
- Odpady z przemysłu fotograficznego 09
- Odpady nieorganiczne z procesów termicznych 10
- Odpady nieorganiczne z przygotowania powierzchni i powlekania metali oraz procesów hydrometalurgii metali nieżelaznych 11
- Odpady z kształtowania i powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych 12
- Oleje odpadowe 13
- Odpady z rozpuszczalników organicznych 14
- Odpady różne nie ujęte w innych grupach 16
- Odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz drogowych 17
- Odpady z działalności służb medycznych i weterynaryjnych 18
- Odpady z urzędzeń do likwidacji i neutralizacji odpadów oraz oczyszczania i gospodarki wodnej 19
- Odpady komunalne 20

Odpady niebezpieczne w strumieniu odpadów komunalnych

- Wydzielanie ze strumienia odpadów komunalnych odpadów stanowiących duże zagrożenie dla środowiska, znajdujących się na liście odpadów niebezpiecznych, stanowi bardzo istotne działanie przy prowadzeniu segregacji odpadów
- W latach 1995-98 ilość odpadów niebezpiecznych wynosiła w Polsce od 1-3,5 kg na mieszkańca w ciągu roku
- Stosuje się następujące systemy zbiórki odpadów niebezpiecznych:
 1. Zbiórka odpadów niebezpiecznych w punktach lub centrach zbiorczych PGO
 2. Zbiórka odpadów niebezpiecznych powinna odbywać się regularnie za pośrednictwem specjalistycznych pojazdów
 3. Zbiórka odpadów z całego osiedla polega na tym, że odpady niebezpieczne gromadzone są w specjalnych pojemnikach
 4. Zbiórka odpadów niebezpiecznych przez sieć handlową polega na tym, że władze komunalne zawierają umowy z różnymi placówkami handlowymi
- Usuwanie odpadów niebezpiecznych powinna prowadzić firma spełniająca wymogi wynikające z ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 o odpadach (**Dz.U. Nr 62, poz.628**)
- Gminy mają obowiązek organizowania selektywnej zbiórki, segregacji oraz magazynowania odpadów w tym niebezpiecznych (**Dz.U. Nr 132, poz.622**)

Odpady zawierające rtęć

- Rodzaje odpadów zawierających rtęć (**Dz.U. Nr.112, poz.1206**)
 1. Osady zawierające rtęć 05 07 01
 2. Odpady zawierające rtęć 060404
 3. Osady siarczynu baru zawierające rtęć 060703
 4. Odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierających rtęć 10 14 01
 5. Baterie zawierające rtęć 16 06 03
 6. Odpady z budowy, remontów i demontażu zawierające rtęć 17 09 01
 7. Odpady amalgamatu dentystycznego 18 01 10
 8. Lampy fluoarescencyjne i inne odpady zawierające rtęć 20 01 21
- Wśród odpadów zawierających rtęć poważną grupę stanowią odpady po produkcji lamp rtęciowych, a także zużyte źródła światła (światłówki oraz lampy wysokoprężne rtęciowe i sodowe)
- Do głównych źródeł emisji rtęci do środowiska naturalnego należą:
 1. Spalanie paliw płynnych, stałych i gazowych
 2. Hutnictwo metali żelaznych i nieżelaznych
 3. Procesy przemysłowe stosujące rtęć i jej związki
 4. Spalanie odpadów
 5. inne
- Podstawowym i potencjalnie istotnym źródłem powstawania odpadów są procesy technologiczne, w których wykorzystywana jest rtęć i jej związki
- Emisja tego metalu do powietrza atmosferycznego waha się w przedziale 0,5-6,5% całkowitej ilości rtęci wykorzystanej do danego procesu technologicznego
- Technologiczne źródła powstawania odpadów zawierających rtęć:
 1. Produkcja chloru metodą elektrolizy rtęciowej;
 2. Produkcja chlorku winylu w obecności katalizatora rtęciowo-węglowego;

3. Produkcja aldehydu octowego z acetylenem w obecności katalizatora;
4. Produkcja termometrów i manometrów;
5. Produkcja lamp rtęciowych, w tym świetlówek oraz lamp wysokoprężnych.
 - Podstawowym problemem związanym z emisją rtęci do środowiska jest emisja z powstających w czasie produkcji wyrobów wybrakowanych oraz zużytych lamp
 - Produkcja lamp rtęciowych 25-30mln sztuk rocznie, rtęci średnio 40mg w lampie, całkowita ilość 1000 kg rtęci
 - Najwyższa dopuszczalna zawartość rtęci w ściekach wynosi 0,02 mgHg/dm³ (**Dz.U. Nr 116, poz.506**)
 - Najwyższa dopuszczalna zawartość rtęci w ściekach przemysłowych wynosi 0,1 mgHg/dm³ (**Dz.U. Nr 129, poz.1108**)
 - Najwyższa dopuszczalna zawartość rtęci w kompoście produkowanym z odpadów komunalnych wynosi wg **BN-89/9103-09**: 5-10 mg/kg s.m.
 - Dopuszczalne zawartości rtęci w osadach ściekowych wykorzystywanych na cele nieprzemysłowe wynosi 5-25 mg/kg s.m.
 - Zawartość rtęci w glebie nie może przekraczać 1,5 mg/kg s.m. (**Dz.U. Nr 134, poz.1140**)
 - Przykład emisji rtęci do środowiska stanowić może bilans strat rtęci przeprowadzony w Rzeszowskich Zakładach Lamp Wyladowczych „POLAN” wykonany w latach 1970-89:
 1. Emisja zorganizowana do atmosfery 45kgHg/rok;
 2. Emisja niezorganizowana do atmosfery wynosiła 87kgHg/rok;
 3. Rtęć w produktach 701kgHg/rok
 4. Rtęć w brakach i odpadach 165kgHg/rok.
 5. Ciekły metal (temperatura normalna o gęstości 13,55 g/dm³);
 6. Posiada wysoką prężność par;
 7. W wodzie rozpuszcza się nieznacznie;
 8. W przyrodzie występuje w nieznacznych ilościach w postaci wolnej lub w różnych związkach. Głównym źródłem rtęci jest cynober siarczek rtęci (II) HgS;
 9. Z punktu widzenia toksykologicznego najważniejsze znaczenie mają związki alkilortęciowe o krótkim łańcuchu metylowym, etylowym lub propylowym;
 10. Toksyczne działanie rtęci zależy od jej chemicznej postaci, która determinuje drogę dostępu do organizmu i późniejszy jej rozkład;
 11. Rtęć oraz jej związki, szczególnie połączenia organiczne np. pestycydy, fungicydy i inne zaliczane są do związków silnie toksycznych;
 12. Najgroźniejsze dla człowieka są pary rtęci (wchłaniane przez drogi oddechowe) oraz połączenia metylortęciowe wnikaące do organizmu za pośrednictwem żywności głównie ryb;
 13. Zatrucie rtęcią oraz jej związkami powoduje poważne zmiany w układzie nerwowym;
 14. Rtęć w postaci par w 80% zostaje zatrzymana w organizmie
 15. Rtęć w wodach powierzchniowych 0,01-0,10µgHg/dm³
 - Ustawa o odpadach oraz wydane na tej podstawie rozporządzenia wykonawcze obligują zakłady do prowadzenia rejestracji odpadów w tym szczególnie niebezpiecznych. Wiele zakładów ma już podpisane umowy z firmami, które są odbiorcami odpadów zawierających rtęć.
 - Instalacje techniczne do odzyskiwania rtęci z odpadów
 - Technologia odzyskiwania rtęci firmy MRT System AB zastosowana w zakładzie MAYA (ciśnieniowe oddzielenie szkła od luminoforu, kruszenie lamp wysokoprężnych, destylacja rtęci, czas trwania procesu 8-20h, proces z 10 000 świetlówek)
 - W wyniku procesu technologicznego powstają produkty wtórne:
 1. Metaliczna rtęć
 2. Szkło techniczne
 3. Końcówki aluminiowe
 4. Proszek luminoforowy
 - Istniejące obecnie instalacje nie są w stanie unieszkodliwić wszystkie odpady zawierające rtęć. Konieczne jest stworzenie całego systemu odbioru i unieszkodliwiania tego rodzaju odpadów
 - Zakłady, które przyjmują do przerobu lampy rtęciowe:

ABBA-EKOMED, Toruń – odzysk rtęci

MAYA, Międzyrzecz Podlaski – odzysk rtęci

ERATECH S.A. Łódź – odzysk rtęci

UTIMER, Warszawa – odzysk rtęci i unieszkodliwianie fizykochemiczne

EKO-NEUTRAL-ELEKTRON, Gliwice – odzysk rtęci

Odpadowe oleje przetworzone

- Oleje smarowe – 40mln ton rocznie, są to ciecze przeznaczone do smarowania urządzeń technicznych, preparaty smarowe – 22mln ton rocznie
- Oleje smarowe produkowane są głównie w Rafinerii Gdańskiej oraz w mniejszych rafineriach południowych: Czechowice, Trzebinia, Jasło. Producentem olejów bazowych jest PKN Orlen S.A. w Płocku
- Do zagospodarowania pozostaje ok. 170 tys. ton olejów przetworzonych
- Ze względu na skład chemiczny oleje smarowe dzielą się na:
 1. Oleje smarowe mineralne – otrzymane bezpośrednio z przeróbki ropy naftowej

2. Oleje smarowe syntetyczne – nie są produktami destylacji ropy naftowej, powstają w wyniku procesów chemicznych
 - Klasyfikacja olejów smarowych: oleje silnikowe, przekładniowe, maszynowe, hydrauliczne, turbinowe, sprężarkowe, do obróbki metali, elektroizolacyjne, wrzecionowe
 - Głównymi miejscami powstawania olejów odpadowych są: stacje obsługi pojazdów, bazy transportowe i remontowe, oraz urzędnia pracujące w przemyśle
 - Oleje przepracowane – to oleje pochodzenia naftowego lub estrowego, które w czasie stosowania straciły swoje właściwości użytkowe i nie mogą być dłużej stosowane PN-C-96050
 - Oleje odpadowe – to wszelkie oleje smarowe lub przemysłowe, które nie nadają się już do zastosowania, do którego były pierwotnie przeznaczone (Dz.U. Nr 62, poz.627)
 - „Kto miesza oleje odpadowe z innymi odpadami niebezpiecznymi w czasie ich zbierania lub magazynowania, jeżeli poziom zanieczyszczeń w olejach odpadowych przekracza dopuszczalne wartości podlega karze aresztu lub grzywny” Przepisy karne ustawy, rozdział 9, art..73
 - Masę olejów odpadowych poddanych odzyskowi lub recyklingowi ustala się na podstawie potwierdzenia przejęcia odpadu, dokonanego na karcie przekazania odpadu, przez posiadacza dokonującego odzysku lub recyklingu tego odpadu zgodnie z warunkami określonymi przepisami o odpadach oraz na podstawie faktury VAT wystawionej przez przedsiębiorcę prowadzącego odzysk albo posiadacza odpadów. W przypadku wywozu odpadów za granicę w celu poddania recyklingowi, masę odpadu ustala się na podstawie zgłoszenia celnego. W przypadku gdy przedsiębiorca dokonuje sam odzysku lub recyklingu oleju odpadowego, masę odpadu poddanego odzyskowi lub recyklingowi poddaje się na podstawie ewidencji odpadów prowadzonej przez tego przedsiębiorcę.
 - Oplatę produktową oblicza się jako iloczyn stawki opłaty od różnicy pomiędzy wymaganym, a osiągniętym poziomem odzysku (recyklingu) przeliczonej na wielkość wyrażoną w masie olejów wprowadzanych na rynek krajowy.
 - Wysokość jednostkowej stawki opłaty produktowej dla olejów smarowych wynosiła w 2003r. 2,09zł za kg
 - Gromadzenie i zbiórka odpadów olejowych: warunkiem prawidłowego zagospodarowania olejów odpadowych jest ich właściwe gromadzenie w miejscu powstawania oraz sprawny system zbiórki odpadów niezagospodarowanych na miejscu celem ich transportu do zbiorczych zakładów przetwarzania
 - Oznakowanie pojemników: „OLEJ ODPADOWY”
 - Zanieczyszczenia olejów silnikowych zawierają od 65-87% substancji organicznych i od 13-35% związków nieorganicznych.

Części organiczne: asfalteny, karbeny, karboidy

Części nieorganiczne: żelazo, chrom, miedź, cyna, ołów, aluminium, fosfor, wapń, cynk, bar, krzemionka

- Większość drobnych cząstek (o 3mm) zanieczyszczeń wydzielonych z olejów ma kształt kulisty
- Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od rodzaju oleju
- Oleje przepracowane powinno się wykorzystać w maksymalnym stopniu. Wyróżnia się trzy główne metody zagospodarowania olejów przepracowanych:
 1. Oczyszczanie olejów przy użyciu prostych fizycznych procesów dla przywrócenia im pierwotnych właściwości
 2. Rerafinacja, tj. przeróbka olejów metodami fizykochemicznymi, w rozbudowanych instalacjach prowadząca do uzyskania z nich surowców petrochemicznych np. olejów bazowych
 3. Wykorzystanie olejów jako paliwa bezpośrednio lub po termicznej obróbce
- Ogólnie wyróżnia się trzy typy metod regeneracji olejów przepracowanych:
 1. Fizyczne
 2. Chemiczne
 3. Fizykochemiczne
- W praktyce przemysłowej stosuje się kilkanaście technologii regeneracji olejów przepracowanych np. filtracja, koagulacja, odwirowanie, rafinacja kwasowa, ekstrakcja, destylacja

Odpady z azbestu

- serpentynu lub amfibolu, które wykazują znaczną wytrzymałość na rozciąganie, źle przewodzą ciepło mają własności dźwiękochłonne i są względnie odporne na działanie czynników chemicznych.
- Odmianami krystalograficznymi azbestu jest chryzolit (minerał serpentynowy) oraz krokidolit i amozyt (minerały amfibolowe). Odmiany te różnią się barwą, gęstością, budową, a przede wszystkim zawartością procentową: SiO₂, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, N₂O.
- Azbest chryzolytowy – stanowi uwodniony krzemian magnezu, zawierający nieznaczne domieszki żelaza, glinu oraz domieszki tlenków tytanu, niklu, manganu, chromu.
- Azbest niebieski (krokidolit) jest uwodnionym krzemianem magnezowo-żelazowym.
- Włókna azbestowe stanowią agregaty długich, cienkich i elastycznych włókien elementarnych, tzw. Fibryli, które w przypadku chryzotyłu mogą mieć średnicę od 0,02 do 0,08µm. Grubość fibryli amozytu 0,06-0,35µm, a krokidolitu 0,04-0,15µm. Długość włókien od kilku mikrometrów do 15cm.
- Właściwości fizykochemiczne azbestu zmieniają się przy ogrzewaniu na skutek dehydratacji. Ogrzewany powyżej 100oC traci on 2/3 zaadsorbowanej wody, a w temp. 370oC – całość wody. Jest to proces odwracalny. W wyższych temperaturach hydratacja staje się nieodwracalna, a w temp. 700oC ostatecznie się kończy. Azbest topi się w temp. Ok. 1500oC.
- Włókna azbestu charakteryzują się dużą wytrzymałością i elastycznością.

- Zastosowanie azbestu: w budownictwie (płyty, wykładziny), izolacje cieplne i ognioodporne, ściany osłonowe, elementy cierne do hamulców, uszczelnienia, odzież ochronna, wyroby z tworzyw sztucznych, wypełniacze do tworzyw sztucznych i farb.
- W Polsce nie ma naturalnych złóż azbestu.
- Wyroby azbestowe były produkowane z surowców importowanych z byłego ZSSR, Kanady, Włoch, Chin, Afryki.
- W latach 1955-1995 do kraju przywieziono 2mln ton azbestu.
- Obecnie import azbestu jest niewielki i nie przekracza 50 ton do bardzo specjalistycznych zastosowań.
- Aktualnie azbest znajduje się w wykazie substancji niebezpiecznych stanowiącym załącznik do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003r. W sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz.U. Nr 199, poz. 1948) pod numerem indeksowym 650-013-00-6 jako substancja o uwodnionym działaniu rakotwórczym, stanowiąca poważne zagrożenie zdrowia w następstwie narażenia na długotrwałe oddziaływanie na drogi oddechowe.
- Azbest jest wszechobecny w środowisku z uwagi na jego powszechne występowanie w zew. Warstwie skorupy ziemskiej, lecz także w związku z jego szerokim zastosowaniem. Pod wpływem czynników atmosferycznych minerały azbestowe lub wyroby azbestowe ulegają kruszeniu, co prowadzi do przedostawania się włókien azbestu do atmosfery.
- Źródła zanieczyszczeń azbestu: źródła naturalne, procesy wydobywania i przetwórstwa azbestu, szerokie zastosowanie wyrobów z azbestu, odpady zawierające azbest.
- Zagrożenie azbestu jest wprowadzenie azbestu przez drogi oddechowe.
- W płucach włókna azbestu rozszczepiają się i ulegają częściowemu rozproszeniu w płynie opłucnej.
- Możliwość schorzeń: pylica azbestowa, azbestoza, rak płuc, międzybłonniaki.
- Stężenie azbestu w powietrzu:
 Tereny wiejskie do 100 włókien/m³
 Tereny miejskie 100-1000 włókien/m³ (ulice 900-3000)
 Budynki mieszkalne 30-1800 włókien/m³
- Dopuszczalne aktualnie wartości stężeń azbestu, tzw. Wartości odniesienia dla azbestu, poddane zostały w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. 2003 Nr 1, poz. 12).
 Wartość odniesienia uśredniona dla okresu roku kalendarzowego 250 włókna /m³.
- Dyrektywa Rady Wspólnoty Europejskiej (91/382/EWG) ustala stężenie włókien azbestu w powietrzu na stanowisku pracy bez użycia środków ochrony osobistej dla:
 1. Azbestu chryzotylowego <0,2 włókna/cm³
 2. Innych odmian <0,1 włókna/cm³
 3. Dawka skumulowana azbestu chryzotylowego 12 włókien/cm³ (innych odmian 6 włókien/cm³)

Odpady medyczne

- *Odpady medyczne* – powstające w związku z udzielaniem świadczeń zdrowotnych oraz prowadzeniem badań i doświadczeń naukowych w zakresie medycyny (ustawa o odpadach art.3 ust.3 pkt. 5).
- Rodzaje odpadów medycznych i weterynaryjnych wyszczególniono w Rozporządzeniu Ministra Środowiska Dz.U. Nr 112, poz. 1206 zostały one zaliczone do grupy 18.
- *Odpady specyficzne* – zakażone drobnoustrojami, leki cytostatyczne, opakowania po lekach.
 Odpady specyficzne stanowią szczególne zagrożenie epidemiologiczne ze względu na zakażenie drobnoustrojami chorobotwórczymi spowodowanymi bezpośrednim kontaktem z chorymi i krwią chorych. Z tego też względu wymagane jest izolowanie tych odpadów od otoczenia już w miejscu ich powstawania i zabezpieczenia przed rozprzestrzenianiem, a następnie skuteczne ich unieszkodliwianie.
- *Odpady specjalne* – odpady radioaktywne, zużyte diagnostyki izotopowe, substancje toksyczne, zużyte oleje substancje chemiczne nie nadające się do spalania ze względów BHP, zużyte baterie, odpady zawierające rtęć.
 Odpady tej grupy stanowią bardzo zróżnicowane zagrożenie dla środowiska, a także wymagają różnych metod unieszkodliwiania. Występują one najczęściej w stosunkowo niewielkich ilościach np. odpady radioaktywne niskopoziomowe
- Wskaźniki nagromadzenia odpadów dla różnych obiektów służby zdrowia (2002 r.):
 Szpital ogólny miejski 0,16 kg/łóżko/d
 Szpital zakaźny i chorób płuc 0,30 kg/łóżko/d
 Przychodnia specjalistyczna 0,012 kg/poradę
 Przychodnia ogólna i ośrodek zdrowia 0,005 kg/poradę
 Pogotowie ratunkowe 0,067 kg/poradę
 Stacja krwiodawstwa 0,77 kg/dawcę
 Domy opieki społecznej 200 kg/dom
- Prywatne gabinety:
 Chirurgia 0,18 kg/dobę
 Internista 0,02 kg/dobę
 Stomatolog 0,41 kg/dobę
- Prognoza wytwarzania odpadów w latach 2003-2014:
 2003 - 25 800 ton

2006 - 26 500 ton
2010 - 27 600 ton
2014 - 29 000 ton

Odpady promieniotwórcze

- Promieniowanie w środowisku naturalnym: jonizujące i niejonizujące (od promieniowania kosmicznego do fal radiowych).
- Promieniowanie α , β , γ , rentgenowskie.
- Typowe źródła promieniowania: promieniowanie kosmiczne, niektóre izotopy ciężkich pierwiastków, produkty rozpadu jąder atomowych w reaktorach.
- Promieniowanie jonizujące to promieniowanie kosmiczne i promieniowanie pierwiastków promieniotwórczych (radionuklidów).
- Odpady promieniotwórcze powstające podczas wytwarzania i stosowania substancji promieniotwórczych: stan skupienia, rodzaj emitowanego promieniowania, okres półrozpadu, aktywność właściwa, rodzaj źródła promieniotwórczego, palność, podatność na ściskanie, rodzaj materiału, specyficzne właściwości.
- Źródła powstawania odpadów promieniotwórczych:
 - 1) Reaktor badawczo-rozwojowy Maria w Świerku i reaktor Ewa wyłączony w 1996;
 - 2) Zakład produkcji izotopów promieniotwórczych w Świerku;
 - 3) Stosowanie izotopów promieniotwórczych w procesach technologicznych, technice i nauce;
 - 4) Stosowanie izotopów promieniotwórczych w medycynie (terapię, diagnostyka wizualizacyjna);
 - 5) Awarie radiologiczne.

Odpady po środkach ochrony roślin

- Środki ochrony roślin – PESTYCYDY - to związki chemiczne (organiczne, nieorganiczne, metaloorganiczne) albo mieszaniny stosowane w ochronie roślin.
- Podział środków ochrony roślin:

Zoocydy – środki do zwalczania szkodników zwierzęcych
Fungicydy – środki grzybobójcze
Herbicydy – środki chwastobójcze
Retardanty – regulatory wzrostu
Atrakanty – środki zwabiające
Repelenty – środki odstraszające
- Pesticyny chloroorganiczne z uwagi na ich wysoką trwałość w środowisku są wycofane z użycia.
- Obecnie w Polsce zabroniono stosowania środków ochrony roślin zawierających jako substancje czynne następujące metale i ich pochodne: arsen, kadm, ołów, rtęć, selen.
- Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów większość odpadów po środkach ochrony roślin zaliczone zostały do niebezpiecznych (Dz.U. Nr 112, poz. 1206)
- Identyfikacja klas toksyczności środków ochrony roślin