

**СОЮЗ РОССИЙСКИХ ГОРОДОВ
СЕКЦИЯ "ЭКОЛОГИЯ ГОРОДА"**

А.А. Дрейер, А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, А.В. Миронов

**ТВЕРДЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ И
БЫТОВЫЕ ОТХОДЫ,
ИХ СВОЙСТВА И ПЕРЕРАБОТКА**

МОСКВА 1997

А.А. Дрейер, А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, А.В. Миронов.
Твердые промышленные и бытовые отходы, их свойства и переработка, 1997 г.

В книге рассмотрены виды и свойства твердых промышленных и бытовых отходов (ТП и БО), представляющих огромную угрозу экологическому равновесию природе и в тоже время являющихся бесплатными экономически значимыми с хозяйственной точки зрения видами сырья для получения черных и цветных металлов, для энергетики, для получения природного экологически чистого биохимического удобрения, товаров быта, а также продуктами для отделочных и строительных работ, для отраслей, связанных с текстильными производствами, для металлургии, машиностроения и т.п. Приводятся простые и доступные технологические схемы и приемы переработки ТП и БО, в том числе и на приусадебном участке, которые не требуют приобретения дорогостоящего специального оборудования для получения широкого ассортимента ценных товаров и продуктов для всех отраслей народного хозяйства: от сельского и лесного до основных видов производства, энергетики.

Не претендуя на полноту изложения в виду малого объема хотелось, чтобы эта небольшая книга помогла решить многие хозяйственные и экологические проблемы по переработке твердых отходов.

Книга рассчитана на широкий круг читателей от рядового гражданина до профессионала-специалиста, 1997г.

Ογλαβλενιε

Введение

Окружающий нас природный ландшафт представляет собой сложный взаимосвязанный комплекс, сложную взаимосвязанную систему. Вторгаясь в эту систему, человек и его хозяйственная деятельность оказывает определенное влияние на эту систему. А поскольку человек есть составная часть природы, то особенно важно, чтобы эта деятельность человека (так называемый антропогенный фактор) не оказывала вредное, губительное воздействие на эту природную, очень сложную гармоничную и взаимосвязанную систему. Наука, изучающая взаимоотношения организмов, популяций и видов, а также сообществ со средой обитания и есть экология. Экосистема - любое сообщество живых организмов и его среда обитания. Слово "экология" было введено в науку немецким биологом Э. Геккелем в 1866 году. Экология это по существу наука о взаимосвязи живой и неживой природы. Как научная дисциплина экология утвердилась в 30-х годах XX века. Экология - наука, соприкасающаяся со смежными науками - биологией, физиологией, физикой, химией. Прикладная экология (включающая и рассмотрение вопросов настоящей книги) это раздел экологии, определяющий научный подход к рациональному природопользованию, охране природы, рациональному лесоразведению, звероводству, научно-обоснованному ведению сельского и лесного хозяйства, созданию малоотходных и безотходных технологических процессов.

Человек и его хозяйственная деятельность, оказывая влияние на природу, должен знать, чтобы эта его деятельность не нарушила природные равновесия, и ту гармонию, которая существует в мироздании. Казалось бы невероятным и малозначимым на первый взгляд естественным фактором, как например то, что количество биомассы на Земле должно быть величиной постоянной и оказывается существует определенный ее круговорот. Истлевание органических веществ - часть векового цикла, сжигая же эти вещества, мы выводим их из оборота и нарушаем одно из звеньев экологической системы (1).

Твердые промышленные и бытовые отходы (ТП и БО) засоряют и захламляют окружающий нас природный ландшафт. Кроме того они могут являться источником поступления вредных химических, биологических и биохимических препаратов в окружающую природную среду. Это создает определенную угрозу здоровью и жизни населения поселка, города и области, и целым районам, а также будущим поколениям. То есть, эти ТП и БО нарушают экологическое равновесие¹. С другой стороны ТП и БО следует рассматривать как техногенные образования, которые нужно промышленно-значимо характеризовать содержанием в них ряда ценных практически бесплатных компонентов, черных, цветных металлов и других материалов, пригодных для использования в металлургии, стройиндустрии, машиностроении, в химической индустрии, энергетике, в сельском и лесном хозяйстве.

Решение проблемы переработки ТП и БО приобретает за последние годы первостепенное значение. Кроме того, в связи с грядущим постепенным истощением природных источников сырья (нефти, каменного угля, руд для цветных и черных металлов) для всех отраслей народного хозяйства приобретает особую значимость полное использование всех видов промышленных и бытовых отходов. Многие развитые страны практически полностью и успешно решают все эти задачи. Особенно это касается Японии, США, Германии, Прибалтийских стран и многих других. В условиях рыночной экономики перед исследователями и промышленниками, перед муниципальными властями выдвигается необходимость обеспечить максимально возможную безвредность технологических процессов и полное использование всех отходов производства, то есть приблизиться к созданию безотходных технологий. Сложность решения всех этих проблем утилизации твердых промышленных и бытовых отходов (ТП и БО) объясняется отсутствием их четкой научно-обоснованной классификации, необходимостью применения сложного

капиталоемкого оборудования и отсутствием экономической обоснованности каждого конкретного решения.

В данной небольшой по объему книге приводится выбранная авторами классификация ТП и БО исходя из их химической и физической природы; влияние роли хранения ТП и БО на природную среду; даются общие конкретные направления и принципы переработки каждого вида ТП и БО отходов. Для ТБО приводятся известные из мирового опыта технологические схемы сепарации этих отходов. Авторы сознательно не рассматривают детально за неимением возможности подробно схемы и параметры переработки каждого вида ТП и БО, широко известные в популярных изданиях старых времен. Авторы останавливаются только на малоизвестных в бывшем Советском Союзе приемах переработки некоторых видов ТП и БО, включая способы экологической биотехнологии и касаются вопроса возможности образования, распространения и реальной индикации (определения и распознания) особо опасных и малоизвестных у нас супертоксикантов (то есть сверх опасных и находящихся почти в следах, но очень токсичных для природы и всего живого) - галоидированных диоксинов и диоксиноподобных веществ (ДО и ДПВ) при хранении, длительной консервации, безуспешных попытках сжигания в бытовых условиях и переработки галоидсодержащих (хлор-, бром-) ТП и БО. В книге приводятся схемы образования галоидированных ДО и ДПВ в качестве побочных продуктов, основываясь на мировом опыте. Описываются способы дегазации галоидированных ДО и ДПВ. В дальнейшем, когда будет упоминаться термин ДО и ДПВ всегда имеется в виду только галоидсодержащие диоксины и диоксиноподобные вещества в отличие от простых диоксинов.

Литература

1. Н.Г. Овсяницкий, Экологические аспекты похоронной деятельности // Информационный сборник, "Экология городов", м., 8., 1996, с.72-75.

4. отходы при производстве полимерных материалов синтетической химии (в том числе отходы резины и резинотехнических изделий);
5. отходы из природных полимерных материалов (отходы древесины, картона, целлюлозно-бумажные отходы, отходы фиброина, кератина, казеина, коллагена);
6. отходы отопительных систем;
7. волокнистые отходы;
8. радиоактивные отходы.

Твердые бытовые отходы (ТБО) после сепарации (если таковая целесообразна) следует подразделять на следующие группы.

А. Отходы из природных материалов (ОПМ)

1. Пищевые (гниющие) отходы.
2. Отходы медицинских, лечебных, научно-исследовательских организаций, в том числе хирургии и стоматологии, а также возможно отходы лечебных ветеринарных учреждений.
3. Полимерные отходы из природных материалов, в том числе отходы древесины, картона, целлюлозно-бумажные, оберточные материалы.

Б. Производственные отходы.

1. Металлические отходы.
2. Отходы отработанных химических источников тока (ОХИТ).
3. Бой стекла и стеклопосуды.
4. Отходы полимерных материалов синтетической химии, в том числе резина и резинотехнические изделия и все оберточные материалы и полимерная тара из продуктов синтетической химии.
5. Радиоактивные отходы.

Все ТПО, как уже отмечалось, не требуют сепарации и сразу могут подвергаться переработке для получения товарных продуктов и изделий. Вопросы переработки ТПО рассматриваются детально в последующих главах.

ТБО непосредственно перед их переработкой должны подвергаться разделению (сепарации) по группам, если таковое разделение экологически целесообразно. Для небольших жилых объектов (отдельных лечебных, оздоровительных и других подобных учреждений) поселков и мелких городов сепарация ТБО по группам, по-видимому, экономически нецелесообразна и поэтому такие ТБО должны подвергаться высокотемпературной переработке, скажем, в электротермическом реакторе (1) при температуре $+1400 - +1700^{\circ}\text{C}$, в реакторе процесса "Пурвокс" (2), в печи Ванюкова. Следует отметить, что общее количество ТПО, перерабатываемых при высокой температуре (в отличие от обычного сжигания при низкой температуре в бытовых условиях, при которых вообще недопустима такая переработка синтетических полимерных материалов в виду возможного побочного образования ДО и ДПВ) не должна превышать значительных количеств. Об этом мы упоминали в "Введении" в виду возможного нарушения сохранения природной органики в почвенном слое и вообще в биосфере при возможной высокотемпературной переработке в большом масштабе. Высокотемпературная переработка ТБО или даже ТПО целесообразна только тогда, когда перерабатываются в первую очередь продукты содержащие галоиды (хлор-, бром-) или синтетические полимерные олигомерные или мономерные органические продукты неизвестные по химической природе или те, которые могут содержать галоиды даже в незначительных количествах опять же в виду возможности образования ДО и ДПВ в

микроколичествах или даже в следах; а также объекты, содержащие паразитическую микрофлору и микрофауну. Эти галоидированные ДО и ДПВ или супертоксиканты, в отличие от простых диоксинов, скажем 1,4 диоксина (4) и радиоактивных препаратов и объектов, могут образовываться при совместном сжигании некоторых видов тары из синтетических полимерных материалов и при тлении и плавлении (сами они не горят) галоидированных полиолефинов. Подробно об этом на наш взгляд мы остановимся в следующих главах.

Таковы, по нашему мнению, необходимость и принцип классификации ТП и БО.

Литература к Главе 1

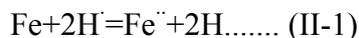
1. А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, О высокотемпературной переработке твердых отходов во Владимире // Информационный сборник. Экология городов. М., 8, 1996, с.79-81.
2. В.Н. Сариев. Пути достижения оптимального хозяйствования твердыми муниципальными отходами // Информационный сборник. Экология городов. М., 5, 1995, с.73-75.
3. В.Ф. Денисов, Комплекс по утилизации ТБ и ПО с использованием процесса Ванюкова // Там же, с.77-79.
4. З. Гауптман, Ю.Грефе, Х. Ремане, Органическая химия, Пер. с англ. Б.П. Терентьева, М., Химия, 1979, с. 595.

Глава 2

Старение при складировании и хранении ТП и БО и его влияние на окружающую природную среду

Рассмотрим подробнее влияние хранения, "консервации" ТП и БО на природную среду. Казалось бы лежат себе ТП и БО, хлеба не просят и пусть лежат хотя бы огромными все увеличивающимися кучами. Разве только кроме засорения и захламления земли ничего не наблюдается. Но это далеко не так. Во первых, кучи металла, металлолома это, как уже говорилось, бесплатное сырье, которое не требует ряд сложных предварительных операций обогащения руд. Просто требуется механический сбор и переплавка металлических отходов без дорогостоящего обогащения руд. Аналогично можно отметить использование боя стекла, использование ТП и БО полимерных материалов синтетической химии, использование ТО природных полимерных материалов и химических продуктов на их основе и т.п. Во-вторых, не следует забывать, что все эти кучи и огромные образования ТБ и БО подвергаются естественному старению под воздействием светопогоды.

Термин старение взят из биологии и представляет собой совокупность химических и физических превращений, которые происходят с материалами при их хранении, переработке и эксплуатации, приводящих, в конечном итоге, к потере комплекса их положительных свойств (1) (2). Старению подвергаются все материалы из неорганических и органических веществ, в том числе металлические отходы (черные и цветные). Старение черных металлов заключается с химической точки зрения в постепенной коррозии и образовании ржавчины по составу, отвечающей формуле: $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Основной реакцией коррозии железа при контакте с водой или с влажным воздухом является вытеснение водорода:



Скорость процесса зависит от вторичных реакций, связывающих образующиеся продукты. Главная роль отводится растворенному в воде кислороду из воздуха. Суммарно процесс коррозии (химическое старение отходов из железа) выражается уравнением из работы (3):

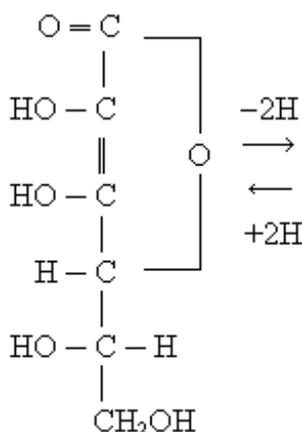


Одновременно с химическим старением происходит физическое старение металлического отхода, сопровождающееся старением структуры металла, которое при длительном старении может вызвать образование трещин и т.п. Физическое старение металла является причиной многих механических повреждений работающих агрегатов (разрыв, слом и т.п.).

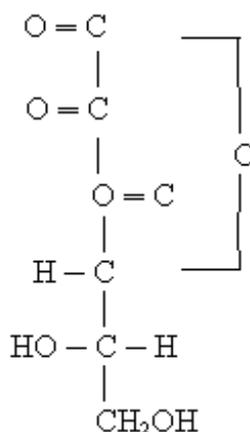
Цветные металлы, обладающие большей текучестью чем черные также подвержены химическому и физическому старению. Химическое старение цветных металлов под воздействием светопогоды происходит, например, для меди Cu и заключается в образовании CuO и Cu_2O , то есть в образовании оксидов меди. Под воздействием даже слабокислотных дождей медленно происходит образование Cu_2SO_4 и $CuCH_3COO$ (3). Все эти соединения ядовиты. Более того, медь является тяжелым металлом и по мере проникновения в почвенный слой она будет постепенно заражать его и приводить к нарушению биохимических массообменных процессов. Далее, как известно, этот отравленный участок будет под воздействием влаги постепенно разрастаться и одновременно и незаметно будет увеличиваться концентрация катионов меди в почвенном слое. Вот так, на примере только меди, старение цветных металлов из ТП и БО постепенно и незаметно будет приводить к отравлению близлежащих почвенных слоев. Под воздействием светопогоды и в первую

очередь дождевых осадков это отравление будет распространяться дальше на прилегающий водоем, речку, ручеек и т.п. и т.д.

Старение химических материалов ТП и БО, содержащих мышьяк As, серу S, галогены (хлор Cl; бром Br), тяжелые металлы Cd, Pb, Cr, Sn, Ag, Au, Cu, Hg будет вызывать также постепенное медленное, незаметное отравление почвы. Например, разбросанные и разбитые аккумуляторные батареи, содержащие PbSO₄ также при старении разлагаясь отравляют в первую очередь почву и водоемы. Так по данным, приведенным Говориной и Виноградовой (4), тяжелые металлы обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. Что это значит? А это означает, что брошенные отходы из цветного металла, сломанная ложка, разбитая аккумуляторная батарея, содержащая PbSO₄ и в конечном итоге катион Pb⁺⁺ может через несколько лет вызвать, через близлежащий водоем, из которого мы поливаем свой огород, у нас, у нашего сына или дочери, наконец у нашего или вашего внука, после длительного воспалительного процесса, скажем в желудке или в печени, злокачественную опухоль, рак. В этом заключается канцерогенность тяжелых металлов. Кроме того, эти же тяжелые металлы (брошенная разбитая батарея или сломанное бытовое изделие из цветного металла) может оказать скажем на нашего или вашего внука мутагенное свойство. Ребенок может родиться без пальца, без кисти или с еще каким-либо уродством. Кто в этом виноват? Да мы же сами и виноваты в том, что засоряли поля всякими промышленными и бытовыми отходами, а не использовали их, не перерабатывали в другие изделия полезные для людей. По данным Черных (5), чем более растворимы эти тяжелые металлы, тем сильнее их отрицательное негативное воздействие на биологическую активность почв; они в частности снижают ферментативную активность почвы. Эти металлы образуют стабильные комплексы, конкурируют с микроэлементами за естественные хелатообразователи. К микроэлементам относятся: B, Mn, Sn, Cu, Mo, Co, Ni, Li, Se, J, Cl, Br, As. Компонентами молекул ряда ферментов являются Mo, Zn, Cu. Mn активирует ряд ферментов азотного обмена, ферменты биосинтеза ауксина - одного из важнейших фитогормонов, который способствует образованию витамина C у высших растений (6):



L- аскорбиновая кислота



L- дегидроаскорбиновая кислота

Таким образом, вытесняя, как уже упоминалось, микроэлементы из ферментов при хелатообразовании тяжелые металлы в первую очередь самый опасный как канцерогенный и мутагенный агент Cd, да и другие Pb, Cr, и т.д. будут, нарушая ферментативную активность почвенного слоя, приводят в конечном итоге к инактивации почвенных ферментов, препятствовать нормальному биохимическому процессу, нарушать и тормозить этот процесс. Интересным было наблюдение в течение нескольких лет за развитием ивовых деревьев в близлежащую почву которых попадали ряд катионов гальванических ванн из сточных промышленных вод: Cr⁺⁺; Cd⁺⁺ и др. Такие кусты и деревья ивняка к концу лета

только начинали распускаться, хотя вся близлежащая зелень уже отцвела и отблагодухала за летний период.

Старение ТП и БО из веществ органического происхождения проявляется также в протекании ряда процессов химического и биохимического характера.

Отходы из органических веществ природного происхождения (целлюлозно-бумажные материалы, картон, волокнистые материалы из клетчатки или из ее производных, а также белковые материалы, в том числе разнообразные пищевые отходы) будут в первую очередь подвергаться под воздействием биологических и биохимических факторов. Особенно это касается теплого периода времени (при плюсовых температурах). В частности также природные материалы будут разлагаться под воздействием следующих факторов:

1. биологических:
 - a. микрофлоры - бактерий, актиномицет, которые растут и развиваются при плюсовых температурах; различных грибков; дрожжей; водорослей; вирусов,
 - b. микрофауны - простейших,
 - c. макрофлоры - высших грибов,
 - d. макрофауны - червей, клещей, двупароногих, многоножек;
2. биохимических: ферментов (энзимов) различного происхождения и характера. В таких условиях биологического и биохимического разложения природных материалов происходит образование и патогенной флоры, то есть происходит развитие и размножение бактерий, вызывающих инфекционные заболевания (в том числе холеру и т.п.). Особенно опасны ТО лечебных и научно-исследовательских организаций, в том числе хирургические, стоматологические отходы (то есть, ТО больниц, поликлиник, и т.п.), как потенциальные носители и генераторы тяжелейших инфекционных заболеваний.

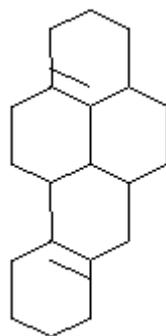
Опасно старение ТП и БО из полимерных (а следовательно и из - олигомерных, и из мономерных) материалов синтетической химии, особенно тех, из которых могут образоваться канцерогенные вещества (т.е. вызывающие рак). Подробно на этих вопросах остановимся далее.

2.1. Особенности влияния старения биологических и биохимических объектов ТО на экологические факторы

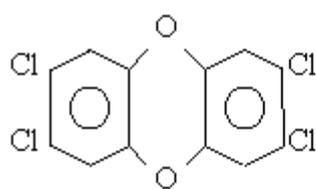
Биологические и биохимические объекты ТО - это в первую очередь отходы медицинских и ветеринарных учреждений являются, как уже отмечалось, потенциальными источниками инфекционных заболеваний, источниками распространения гельминтофауны и других паразитов даже в зимний период. При низких температурах в зимний период вся патогенная флора, вызывающая инфекционные заболевания, хотя и переходит в неактивную (споровую) форму, то при плюсовой температуре и благоприятных условиях она вновь начинает успешно развиваться и размножаться. Такие компоненты ТО, несущие биологические и биохимические объекты особенно опасны для окружающей среды, для теплокровных животных и человека в любое время года. Поэтому такие ТО, содержащие биообъекты должны подвергаться обязательной стерилизации посредством высокой термообработки в течение 1-2 часов в электротермическом реакторе (Z) или в реакторе "Пурвокс".

2.2. Особенности влияния старения химических материалов ТП и БО на природный ландшафт

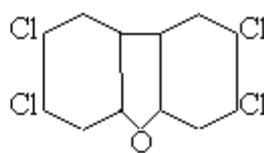
Как уже упоминалось, опасно старение полимерных материалов из синтетической химии в частности тех отходов, которые выделяют канцерогенные вещества, как например 3,4 бензпирен (t плавления +177°C)



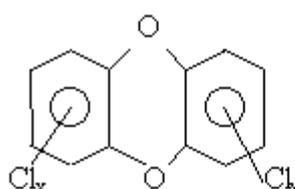
Особенно опасными (сверхопасными) и сверттоксичными веществами являются, нигде не публиковавшиеся до 1993 года, так называемые ксенобиотики или супертоксиканты - галоидированные диоксины (ДО) и диоксиноподобные вещества (ДПВ), о которых упоминалось ранее. А именно ряд химических побочных продуктов (ДО) и (ДПВ) (8):



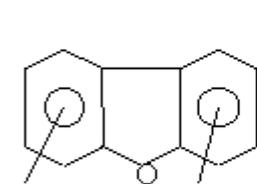
I
2,3,7,8 тетра-
дibenzo-p-диоксин
(2,3,7,8, ТХДД)



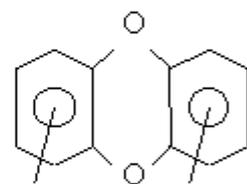
II
2,3,7,8 тетра-
хлордibenзофуран
(2,3,7,8 ТХДФ)



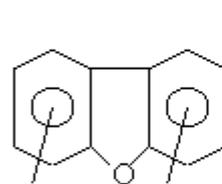
III
(ПХДД)



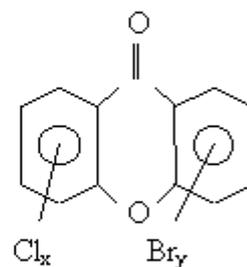
IV
(ПХДФ)



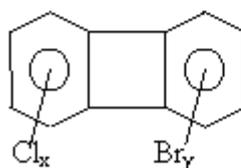
V
(ПБДД)



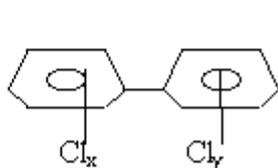
VI
(ПБДФ)



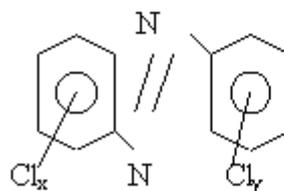
(X)



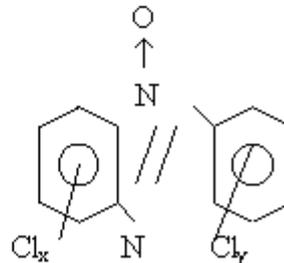
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

Собственно 2,3,7,8 ТХДД (I) и 2,3,7,8 ТХДФ (II) представляют собой бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления для I +305°C; для II +228°C. Температура кипения для I +421,2°C. Все эти указанные галоидированные ДО и ДПВ образуются по следующим схемам (8) в качестве побочных продуктов, в очень незначительных количествах (порой в следах) по следующим схемам:

1. Органический полимер, содержащий бензольное кольцо:

Более того, основываясь на материалах Б. Коммонера (американского эколога) и С.С. Юфита (российского исследователя) в изложении И. Винокурова (9), ДО и ДПВ - это угроза самого существования человека как вида. Л.А. Федоров прямо пишет, что ДО - это вещества, которые являются одним из важнейших факторов, индуцирующих прогрессирующее ухудшение генофонда ряда человеческих популяций. С ДО и ДПВ (здесь везде имеется в виду только галоидсодержащие ДО и ДПВ) связана опасность "медленно развивающихся катастроф". Многие экологи утверждают, что человечество может погибнуть как вид не от ядерных взрывов, а от такого шествия ДО и ДПВ. ДО и ДПВ оказывают влияние разрушительного характера на эндокринную гормональную систему человека и теплокровных животных, особенно связанную с половым развитием. Эти супертоксиканты оказывают вредное воздействие на зародыш (эмбрион), поражает нервную систему плода, нарушает развитие иммунной системы, что увеличивает чувствительность организма к инфекционным заболеваниям, в том числе к венерическим и к СПИДу. Эти приобретенные дефекты передаются по наследству в результате воздействия ДО и ДПВ на организм и матери, и отца. Токсичность этих ксенобиотиков в десятки тысяч раз больше, чем токсичность цианистого калия. ДО и ДПВ зачастую образуются при обычном бытовом горении мусора содержащего синтетические материалы, неизвестного состава. Более того, по данным Л.А. Федорова (8) при +700°-800°С может происходить при попытке сжигания галоидированных полиолефинов незаметный, синтез сложных бромсодержащих ДО и ДПВ. Таким образом эти вещества оказываются несоизмеримо более опасными, чем обычные канцерогены, как например 3,4 бензпирен.

Таким образом, простое на первый взгляд и безопасное хранение и складирование ТП и БО вызывает вредное, а подчас очень опасное воздействие на окружающую среду.

Литература к Главе 2

1. Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко, Химическая физика старения и стабилизации полимеров, Наука, М., 1982, с.21-52.
2. В.И. Манушин, К.С. Никольский, К.С. Минскер, С.В. Колесов, Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Владимир, ЦНТИ, 1996, с.134.
3. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия, Химия, М., 1981, с.567, с. 587-591.
4. В.В. Говорина, С.В. Виноградова, Ж. Химизация сельского хозяйства, №3, 1990, с.87-90.
5. Н.А. Черных, Ж. Химизация сельского хозяйства, №1, 1991, с.40-42.
6. Основы биохимии, Под ред. А.А. Анисимова, М., ВШ., 1986, с. 487-500.
7. А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, О высокотемпературной переработке твердых отходов во Владимире // Информационный сборник. Экология городов, М., 8, 1996, с. 79-81.
8. Л.А. Федоров, Диоксины, как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы, М., Наука, 1993, с. 2-158.
9. И. Винокуров, Экологический бюллетень. "Чистая земля", Специальный выпуск, №1, 1997, с. 27-31.

Сноски

1. ПХДД - полихлордибензодиоксин; ПХДФ - полихлордибензофуран.

Глава 3

Твердые промышленные отходы (ТПО) и их использование в качестве сырья для производства различных ценных товарных продуктов и изделий

ТПО на каждом производстве должны собираться и накапливаться строго отдельно. В каждый тип ТПО нельзя подкладывать другой вид отхода, засорять грязью, пылью, бытовым мусором и т.п.. Например, в ТПО из черного металла нельзя ни в коем случае бросать отходы из нержавеющей стали, так как отходы из нержавеющей стали гораздо дороже отходов из обычной стали и нецелесообразно допускать их совместную переработку. ТПО из бронзы нельзя бросать в тару, в которой хранятся какие-либо другие отходы. Это строгое правило необоримо соблюдать для всех видов ТПО.

3.1. ТПО металлоперерабатывающих производственных подразделений и их переработка

ТПО металлоперерабатывающих производств следует подразделять как общепринято на следующие виды:

1. ТПО из черных металлов, т.е. металлов на основе железа, подверженных влиянию светопогоды и природных факторов.
2. ТПО из нержавеющей стали.
3. ТПО из полиметаллов.
4. ТПО из цветных металлов.
5. ТПО из черных металлов.

Металлоперерабатывающие производственные подразделения имеют даже при неполной загрузке большое количество металлической стружки и пыли. Металлическая стружка и металлическая пыль образуется при механической обработке, заготовке, при заточке, шлифовке изделий. Зачастую на одном и том же оборудовании, на одном и том же станке могут образовываться отходы разных металлов, так как обрабатываются заготовки из разных металлов. Для отделения отходов разных металлов можно использовать магнитные свойства отходов железа. Притягиваясь к магниту стальные опилки отделяются от других металлических отходов и собираются отдельно в соответствующей таре. Далее они направляются на переработку. В частности из однотипной стружки можно способом горячей штамповки при $t=+1000-1200^{\circ}\text{C}$ получать монолитную деталь не требующую дальнейшей обработки. Преимущество горячей штамповки: работа при более низких температурах (огромная экономия энергии), отсутствие потерь, 100% использование ТПО.

ТПО из нержавеющей стали собираются в отдельную тару и ни в коем случае их нельзя смешивать с другими металлическими отходами. После сбора такие ТПО направляются на переработку. Во ВНИИ твердых сплавов разработан способ утилизации металлической стружки, который заключается в том, что стружка не перерабатывается в порошковую сталь. Это исключает дорогостоящий процесс литья, который для своего проведения требует значительного количества энергии. Этот способ может быть использован на любом металлоперерабатывающем производстве. Согласно этого способа металлическая стружка, отмытая от масел в бензине или в керосине загружается в шаровую или в вибромельницу в среду этанола и размалывается до заданной степени помола. Полученный таким способом порошок замешивается в смесителе на растворе синтетического каучука в бензине и прессуется на 500-тоном прессе. Полученный таким образом полуфабрикат, обладающий значительной пористостью (около 30%), далее спекается в защитной атмосфере или в

вакууме. С целью получения заданной формы заготовку подвергают горячей ковке или прокатке. Таким способом получают порошковую сталь с мелкими зернами. Это позволяет вводить в такую сталь практически любые легирующие добавки (1). Следует отметить, что стойкость и стабильность резцов (1), полученных вышеописанным способом больше обычных в три раза. Более того предварительное введение в смесь небольших количеств титана (Ti) повышает твердость инструмента, уменьшает коэффициент трения, увеличивает срок службы резцов. Более того, добавка титана позволяет интенсифицировать ряд технологических операций: размол, прессование, спекание.

В 80-х годах разработаны технологические приемы переработки ТПО сверхтвердых сталей, которые основаны на вакуумной и электрошлаковой переплавке в специальном пульсирующем магнитном поле (1). Проведенные в то время специальные исследования показали, что электрошлаковый переплав ТПО сверхтвердых сталей в пульсирующем магнитном поле - эффективный способ восстановления изношенного инструмента для горячей штамповки.

Брак, литники, металлическая стружка после механической обработки являются хорошим материалом для приготовления шихты. В то же время применение для плавки одних отходов не рекомендуется, так как при этом может повыситься газонасыщенность металла и увеличится содержание окислов. При этом количественное содержание отходов, вводимых в плавку не должно превышать 35-40% от общей массы шихты. Если требуется проведение нескольких литейных сплавов, то нужно строго следить, чтобы не производилось смешивание ТПО металла различного состава. Поэтому возврат (ТПО металла) следует хранить строго по сплавам, ни в коем случае не допуская даже ошибочного разового смешения, в четко замаркированной таре и в разных местах для разного сплава так, чтобы случайное смешение свести к минимуму.

Для литейного производства характерно одновременное движение большого количества металла, песка и вспомогательных материалов. Важным этапом литейного производства является регенерация отработанных формовочных смесей. Эта регенерация включает следующие стадии технологического процесса:

1. Дробление кусковой использованной формовочной массы.
2. Очистка от металлических включений.
3. Просев с одновременным продуванием воздухом и отсосом пыли.
4. Оттирка зерен песка от связующего.
5. Повторное обеспыливание.

Дробление формовочной смеси производится в два этапа:

1. Предварительное дробление на валковых дробилках.
2. Окончательное дробление на роторных дробилках.

Очистка раздробленной формовочной массы от металла производится с помощью магнитных сепараторов. Наиболее удобным способом конструктивного исполнения такого сепаратора является установка электромагнитной очистки формовочных смесей (См. рис. 1).

Рис. 1. Установка для электромагнитной очистки отработанных формовочных смесей от металлических включений: 1,3 - ленточные транспортеры; 2 - магнитный барабан; 4 - сборник (емкость) для металлических частиц.

Этот агрегат представляет собой два ленточных транспортера, работающих от одного двигателя. От потока свободно падающей отработанной формовочной смеси металлические частицы улавливаются магнитным барабаном 2 и направляются ко второму транспортеру в емкость для металла (сборник 4). Такое конструктивное исполнение позволяет полностью извлекать металлические частицы из отработанной и хорошо раздробленной формовочной смеси. При дроблении, магнитной сепарации и обеспыливании разрушаются частично глинистые корки и пленки связующих с поверхности частиц песка. Для окончательной очистки песка производится его пневморегенерация (т.е. регенерация струей воздуха). Весьма часто для очистки песка используется способ "кипящего" слоя. Для этого в движущийся слой песка вводят вращающиеся лопатки. При этом скорость воздуха рассчитывается так, чтобы частицы песка не уносились с воздухом, а находились в потоке во взвешенном состоянии, т.е. как бы кипели. Скорость движения песка регулируется так, чтобы период нахождения частицы песка был вполне достаточным для ее полной очистки. Сложнее переводится регенерация жидкостекольных самоотверждающихся смесей. Для восстановления таких смесей применяется способ химического восстановления свойств песка, который основывается на селективном растворении в кипящем растворе щелочи. Концентрация щелочи 1-15%; время обработки $\zeta = 1$ час, температура $+100^{\circ}\text{C}$; степень извлечения жидкого стекла не менее 70%. Эффективность процесса регенерации на основе селективного растворения позволяет его использовать не только с обычными материалами типа кварцит, но и с дефицитными продуктами, такими как например электрокорундом. Способ селективного растворения обеспечивает высокое качество регенерации. Содержание примесей в регенерированном продукте составляет: $\text{SiO}_2 \leq 0,6\%$; $\text{FeO}_3 \leq 0,12\%$; $\text{Na}_2\text{O} \leq 0,04\%$.

Переработка ТПО основных материалов литейного производства не решает всех проблем и в частности использования вспомогательных материалов. К таким материалам следует отнести золу и шлак, которые образуются при сжигании. Шлаки в зависимости от места добычи содержат различные ценные компоненты. Известно, что бурые угли, добываемые в Подмосковье дают шлаки с высоким содержанием алюминия. Поэтому, мартеновские шлаки применяются в качестве флюсов в доменных печах. Сварочные шлаки из нагревательных печей богаты железом. Поэтому, такие шлаки добавляются в шихту в доменных печах для частичной замены руды с целью ее экономии. Шлаки, содержащие фосфор, могут использоваться в качестве минеральных удобрений. Однако здесь следует обратить пристальное внимание на то, чтобы в таких продуктах не содержались канцерогенные вещества и особенно галоидированные ДО и ДПВ. Как известно I и II представитель ДО, как наиболее опасные (См. предыдущие главы) имеют высокую температуру плавления и кипения. А ДО, содержащие бром, синтезируются в качестве побочных продуктов при $t = +700-900^{\circ}\text{C}$ и это является очень опасным фактором. Поэтому при использовании шлаков всех видов необходимо знать предысторию и экогеографию добычи исходного топлива, которое служит сырьем для получения шлака. Бездумно использовать любой практически продукт, содержащий ценный компонент ни в коем случае нельзя. Особенно это касается сырьевых материалов, где могут участвовать галогены хлор, бром.

Опыт подсказывает, что в некоторых случаях шлаки с успехом могут применяться в медицинской практике. Доменные шлаки с учетом вышесказанной оговорки содержат ряд химических соединений серы, кальция, магния, железа. Растворяясь в воде и используя такую воду после проведения тщательного анализа, можно излечивать ряд болезней: невралгические заболевания, различные формы костно-суставных заболеваний. Но разумеется перед применением для лечения такую воду следует проанализировать на

содержание канцерогенов в том числе и на супертоксиканты - галоидированные ДО и ДПВ. Для проведения анализа на эти ксенобиотики ДО и ДПВ требуется применение специальных методов анализа: концентрирования и отделения от фоновых веществ, и далее проведение анализа на ДО и ДПВ с помощью газовой хроматографии и масс-спектрографии с высокой разрешающей способностью и чувствительностью. Если проведение таких анализов на месте не возможно, то необходимо их выполнять по договоренности в соответствующих организациях в г.г. Москве, Санкт-Петербурге или Уфе. Без проведения таких анализов использовать шлаки для приготовления минерализованной лечебной воды нельзя.

Кроме данного применения шлаки используются в качестве наполнителя в строительной индустрии для формирования из цементной смеси шлакоблоков. Но это подробно рассматривается в соответствующем параграфе.

ТПО цветных металлов и полиметаллов

Под понятием полиметалла понимается масса ТПО металла, которые состоят из нескольких сортов различных металлов, нанесенных электрохимическим путем. Часто основой изделия является железо или медь, а в качестве покрытия используются цветные и редкие или даже драгоценные металлы: золото, платина, серебро. Это относится в первую очередь ТПО от радиоэлектронных изделий, некоторых типов контрольно-измерительных приборов, некоторых электротехнических агрегатов (например, выпрямителей тока и ТП). Собранные в зависимости от вида ТПО таких изделий подвергаются переработке в гальваническом производстве, где производится снятие металлических покрытий послойно электрохимическим способом. Ф.Е. Никулин приводит подробное описание об условиях снятия покрытия (1). Например, олово и его сплавы снимаются в растворе, содержащем 50-100 г/л NaOH при температуре +60-70°C. Серебряное покрытие удаляется смесью концентрированных азотной и серной кислот. Способы переработки солей серебра основаны на получении хлористого серебра AgCl, который при его образовании всегда выпадает в осадок. Это является важнейшей качественной реакцией на серебро, точнее на катион серебра Ag⁺. Металлическое серебро снятое с тонких поверхностей полиметаллов растворяются в азотной кислоте в виде азотнокислого серебра - AgNO₃ и также осаждаются далее из раствора подачей соляной кислоты и образованием осадка хлористого серебра AgCl. Далее после ряда препаратов (промывка водой, подкисление соляной кислотой HCl) осадок кипятят с цинком. После окончания реакции восстановления серебра, его отделяют от цинка и после ряда химических стадий очистки получается чистый готовый продукт.

Снятие золота с поверхности полиметалла производится также определенным химико-технологическим приемом с применением азотной кислоты. Работы выполняются при эффективной работающей тяге с вытяжкой воздуха для того, чтобы свести к минимуму выброс оксидов азота, которые должны улавливаться сорбентом (активированным углем или другим поглотителем). Другой способ снятия золота заключается в обработке полиметаллических поверхностей раствором щелочи. Для этого поверхность полиметалла несколько раз обливается горячим раствором щелочи. Диффузия раствора щелочи нарушает адгезию (прилипание) с другим основным металлом и золотое покрытие снимается в воде губкой или щеткой. Если материал основной металлической поверхности медь, то вышеописанная обработка оказывается неэффективной. Изделие из полиметалла, где основная поверхность медь с целью отделения золота от меди направляется на соответствующее медеплавильное производство, где металлы разделяются обычным способом.

Следует отметить, что коэффициент использования металла в бывшем Советском Союзе по данным 1990г., составила всего 0,7, то есть 70%. Таким образом ~30% металла шло по

данным 1990г. в так называемые отходы. Сейчас, очевидно, этот коэффициент только снизился для всех видов металла. Это конечно не допустимо. Использование вторичного сырья на сегодня приобретает еще большую значимость, так как крайне дорогими оказываются цены на энергетику. Использование ТПО черных и цветных металлов вместо руды дает значительную экономию энергетики в процентах:

для: алюминия - 95
 меди - 83
 свинца - 64
 цинка - 60
 стали - 74.

Раньше государство привлекало детей для сбора металлолома. Сейчас такие схемы не работают, и очень много металла (особенно стали, отходы аккумуляторных батарей в виде сернистого свинца) идет на создание стихийных несанкционированных свалок ТП и БО. Так наблюдается практически повсеместно. Хозяйственник, обыватель живет по принципу: земли в России много, осквернять природу можно, никто не накажет, не посадит, и даже не оштрафует. Не то, что в давние жесткие времена.

В то же время, настоящие рачительные хозяйственники - предприниматели, думающие о будущем в условиях "рыночно-базарных" отношений стали в большей мере использовать вторичные виды металлического сырья, а именно ТПО для всех видов черных и цветных металлов. Таких настоящих хозяйственников не много, но они есть. А эти, хотя сейчас весьма значительная часть, а может быть и преобладающая часть не честных предпринимателей, стремящаяся как можно скорей нажиться, к сожалению не понимает роль и значение ТП и БО.

3.2. ТПО металлургических производств и их переработка

В какой-то мере не много мы каснулись этих вопросов в предыдущем параграфе. Однако, весь комплекс переработки ТПО металлургических производств нами не рассматривался.

ТПО металлургических производств можно несколько условно подразделить на 2 группы:

1. ТПО в черной металлургии.
2. ТПО в цветной металлургии.

Отходы в черной металлургии образуются уже на стадии добычи руды. При этом следует отметить, что ~ 70% вскрытых пород и отходов обогащения можно использовать для производства строительных материалов. Так например породы железной руды Курской магнитной аномалии можно использовать для этой цели.

Агломерационные производства также дают большой процент отходов. Так очистка агломерационных газов от пыли, которая содержит железосодержащий компонент осуществляется сухим или мокрым способом. Очистка газа с использованием электрофильтров и способ сухой транспортировки сорбируемой пыли позволяет устранить почти полностью сброс сточных вод.

Важным шагом использования шламов, содержащих железо и улавливания всеми способами пыли является присадка этих шламов к агломерационной шихте. Кроме того, необходимо, чтобы все шлаки и пыль, улавливаемые всевозможными способами полностью утилизировались по прямому назначению. Из мировой практики известно, что в ряде стран

Европы пыль из рукавных фильтров ферросплавленных печей используется для выплавки углеродистого ферромарганца. Применяется также пыль магнетизирующего обжига железоборитовой руды на одном из производств Европы. Известно также, что пыль аморфного кремнезема, который получается как отход ферросилиция, применяется при получении ряда пластических масс в качестве наполнителя.

В черной металлургии применяется большое количество огнеупорных материалов, которые сравнительно быстро изнашиваются. Поэтому для того, чтобы использовать их повторно предложена технология применения этих изношенных состарившихся огнеупорных материалов в производстве огнеупорного бетона в строительной отрасли производства. Для этого огнеупорные состарившиеся материалы дробятся, а затем смешиваются с высокими марками цемента и замешивается обычный цементный раствор в 2-х лопастном смесителе Вернера-Пфлейдерера. Раздробленные огнеупорные материалы служат наполнителем в таком строительном растворе. Из полученного раствора формируется огнеупорный бетон или отдельные огнеупорные изделия.

В металлургическом производстве 80% от общего количества ТПО составляют шлаки. Шлаки определяют практически сущность организации безотходного металлургического производств. Доменный шлак широко применяется для массового производства широкого ассортимента строительных деталей (блоков, плит и т.п.). Главными товарными изделиями для реализации из ТПО металлургии являются следующие (в процентах):

1. Различные виды гранулированного шлака - 54,
2. Щебень - 35,
3. Шлаковая пемза - 3,6,
4. Обратный продукт для металлургии - 4.

В значительной степени используются и перерабатываются доменные шлаки. Все нормальные серьезные металлургические производства имеют участки по переработке доменных шлаков. Особенно важным товарным продуктом, получаемым на основе доменных шлаков есть гранулированный шлак. У нас в 90-х годах около 30% цемента производилось на основе шлаков. При условии введения в шихту до 30% шлака энергетические затраты на производство особых видов шлакоцемента снижается на 20%.

Широко применяется шлак для получения такого продукта, как шлаковая пемза. Шлаковая пемза используется как пенный наполнитель ряда конструктивных бетонов. При этом старение таких бетонов в отличие от наполнителей на основе синтетических полимерных материалов не сопровождается выделением каких-либо продуктов синтетической химии. Тяжелые фракции шлаковой пемзы применяются для получения минеральной ваты. Шлаковый щебень, получаемый медленным охлаждением шлака способствует образованию кристаллической структуры. Щебень получается из жидких шлаков, из остывших шлаков и из отвалов. Широкое применение шлакового щебня позволяет избежать строительства новых карьеров. В металлургических производствах работают установки по производству минеральной ваты из огненно-жидких шлаков. Использование жидких шлаков позволяет не только экономить сырье, но и снизить энергетические затраты. Трудоемкость производства минеральной ваты на основе жидких доменных шлаков ниже, чем изделий из щебня. За последние десятилетия возросла переработка шлаков сталеплавильного производства.

Конвертерные шлаки, содержащие 40-50% CaO; 25% Fe₂O₃; 8% MnO₂; ~ 8% Fe используются для выплавки чугуна в аглошихте. Это восстанавливает имеющееся в шлаках содержание марганца, а дополнительное металлическое железо позволяет уменьшить потребность во флюсе. В 90-е годы возросла переработка ферросплавных шлаков. Они перерабатываются на

оборотный продукт для металлургии, для производства щебня, гранулированного шлака для стройиндустрии. При переработке шлаков из них извлекаются металлические включения различными способами в том числе магнитными сепараторами.

Ферросплавные шлаки, содержащие значительный процент ценнейших элементов и большой процент железа целесообразно использовать в самой металлургии. Использование при выплавке чугуна, содержащего существенный процент углерода, шлаков ферросилиция, смеси силикатов - 40-60%; корольков - 30-45%; и карбида кремния от 3 до 16% позволяет существенно увеличить производительность доменной печи и снизить расход кокса, при одновременном уменьшении расхода кварцита.

Шлаки от производства марганцовых сплавов применяются при их производстве и при плавке чугуна. Это позволяет значительно экономить марганец в металлургическом производстве.

Примером безотходного производства в черной металлургии является бездоменный способ получения железа на Оскольском электрометаллургическом комбинате на основе высокосортных железных руд КМА. Применение бездоменной (бескоксовой) технологии получения стали обеспечивало в течение ряда лет отечественные предприятия высококачественной металлургической продукцией. Одновременно такая технология является более прогрессивной так как наносит меньше вреда окружающей природной среде.

При производстве цветных металлов также имеются ТПО. Так например, обогащение руд цветных металлов расширяет применение предварительной концентрации в тяжелых средах, и различных видов сепарации. Процесс обогащения в тяжелых средах позволяет комплексно использовать сравнительно бедную руду на обогатительных фабриках, которые перерабатывают никелевые, свинцово-цинковые руды и руды других металлов. Легкая фракция, получаемая при этом, используется в качестве закладочного материала на рудниках и в строительной индустрии. В Европейских странах используются отходы, образующиеся при добыче и обогащении медной руды, для закладки выработанного пространства и опять таки в производстве строительных материалов, в дорожном строительстве.

При условии переработки бедных низкокачественных руд широкое распространение получают гидрометаллургические процессы, которые используют сорбционные, экстракционные и автоклавные аппараты. Для переработки ранее выбрасываемых трудноперерабатываемых пирротиновых концентратов, которые являются сырьем для получения никеля, меди, серы, драгоценных металлов существует безотходная окислительная технология, проводимая в аппарате-автоклаве и представляющая из себя экстракцию всех основных вышеназванных компонентов. Эта технология используется на Норильском горно-обогатительном комбинате.

Из отходов заточки твердосплавного инструмента, шлаков при производстве алюминиевых сплавов также извлекаются ценные компоненты.

Нефелиновые шламы при производстве цемента также используются и позволяют повысить производительность цементных печей на 30% при снижении расхода топлива.

Почти все ТПО цветной металлургии можно использовать для производства строительных материалов. К сожалению, пока еще не все ТПО цветной металлургии используются в строительной индустрии.

На Ачинском глиноземном комбинате со второй половины 80-х годов снизилась себестоимость глинозема почти в 2 раза за счет комплексной переработки нефелиновых руд на глинозем, содопродукты. Это позволило предприятию снизить себестоимость производства кальцинированной соды (Na_2CO_3) почти также в 2 раза по сравнению с другими предприятиями.

В ряде стран восточной Европы внедрена практически безотходная технология переработки бокситов, утилизируется так называемый красный шлам, уменьшены потери при производстве щелочных металлов. По специально разработанному технологическому процессу получают глинозем, оксиды железа, продукты для цементной промышленности. На Челябинском электролитном заводе действует гидрометаллический способ переработки цинкового сырья по практически безотходной технологии. На этом предприятии высоки показатели извлечения металлов, серы.

Известно, что затраты на минеральное сырье в цветной металлургии составляют более 70% всех затрат на производство продукции. Сложный состав сырья, перерабатываемого на производствах цветной металлургии и низкое содержание полезных компонентов создают условия для образования самых больших в добывающей отрасли отходов от добычи руды до переработки. Однако, несмотря на ряд положительных фактов в наше трудное переходное время много действующих предприятий работает по старой традиционной технологии переработки сырья, предусматривающей полезное использование только сравнительно незначительной части сырья. Сейчас это особенно усилилось, так как, во-первых, сократились или полностью приостановлены все исследовательские работы по комплексному использованию сырьевых ресурсов и переработке всех отходов. Во-вторых, значительно снижены требования природоохранных организаций к выполнению ряда работ по разработке безотходных технологий. В-третьих, для полной реализации результатов исследовательских работ из большинства предприятий металлургического производства нет материальных средств, как и во всех других отраслях народного хозяйства. Предприятия металлургии находятся зачастую в лежачем положении или попросту не до безотходных технологий, лишь бы просуществовать. Несмотря на все сложности и разнооттеночность политической палитры Россия должна выбрать свой путь движения вперед, ту золотую середину, которая позволит решать постепенно все вопросы народного хозяйства в том числе и всевозрастающую необходимость переработки всех твердых промышленных и бытовых отходов и особенно в горно-обогачительной и в металлургической индустрии. Пока еще у человеческого рода есть шанс сохранить свой род и нашу зеленую планету. Но времени для раздумий и раскачки остается все меньше. Дальнейшее промедление решения многих экологических проблем, в т.ч. и переработки твердых отходов, недопустимо во имя живущих и будущих поколений.

3.3. ТПО стекольных и керамических производств и их переработка

Исходя из технологии получения стекла и стеклоизделий главными компонентами стекла являются диоксид кремния SiO_2 , содержание которого в стекле составляет от 40 до 80% (по массе), в кварцевых стеклах от 96 до 100% и ряд других неорганических оксидов.

Для правильного понимания свойств ТПО стекольных производств разберем химический состав различного вида стекла.

