Из электронной библиотеки WASTE.RU

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

Из электронной библиотеки WASTE.RU

УДК 628. 4. 038 : 032

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

Из электронной библиотеки WASTE.RU

Оглавление

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 равновесие[1]. 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.

Глава 1
Классификация твердых промышленных и бытовых отходов (ТП и БО)

Твердые промышленные отходы (ТПО) представляют собой, как правило, более или менее однородные продукты, которые не требуют предварительной сепарации по группам для их переработки. Твердые бытовые отходы (ТБО) у нас в Российской Федерации, напротив, представляют собой грубую механическую смесь самых разнообразных материалов и гниющих продуктов, отличающихся по физическим, химическим и механическим свойствам и размерам. ТБО, собранные у нас, перед их переработкой необходимо обязательно подвергнуть сепарации по группам, если таковая имеет смысл, и уже после сепарации каждую группу ТБО следует подвергнуть переработке. Остановимся сначала на классификации ТПО.

Каждое производственное подразделение, как правило, характеризуется своим специфическим видом ТПО, представляющим собой смесь различных продуктов, образующихся в процессе производства тех или иных изделий или полупродуктов.

1.1. Принципы классификации ТП и БО

За основу первичной классификации ТП и БО берется зачастую классификация только по токсичности, что вполне необходимо и очень значимо для всех специалистов. Однако, такая классификация на наш взгляд не всегда позволяет правильно и экономически оправданно рационально и разумно подходить к решению переработки всех видов отходов, промышленных и бытовых. На наш взгляд фазовое состояние исходного материала, всех видов ТП и БО определяет выбор технологии переработки. Например, все ТПО машиностроительных производств чисто условно разделяются на две основные группы:

1. ТПО металлоперерабатывающих производственных подразделений.
2. ТПО макулатуры и упаковки (картон, оберточные и другие виды бумаги, отходы древесной стружки, опилки из древесины).

Такая условная классификация не определяет способ дальнейшей переработки твердых отходов с целью получения наиболее ценных продуктов и изделий экономически целесообразным путем. Поэтому, нам представляется более правильной и рациональной классификацией ТП и БО с точки зрения физико-химических, биологических, биохимических и токсикологических свойств.

1.2. Классификация ТП и БО по физико-химическим, биологическим, биохимическим и токсикологическим свойствам

Если мы возьмем за основу классификации ТП и БО по физико-химическим, биологическим, биохимическим и токсикологическим свойствам, то тем самым определим способ дальнейшей переработки этих отходов. Начнем с промышленных отходов, которые, как правило, за редким исключением не требуют сепарации по группам.

Итак, все твердые промышленные отходы (ТПО) следует подразделить на следующие группы:

1. отходы металлоперерабатывающих производственных подразделений;
2. отходы металлургических производственных подразделений;
3. отходы стекольных и керамических производств;

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 резино-технические 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°С, 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 образование 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:

$$Fe+2H^{\cdot}=Fe^{\cdot\cdot}+2H \text{.....} \quad (II\text{-}1)$$

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):

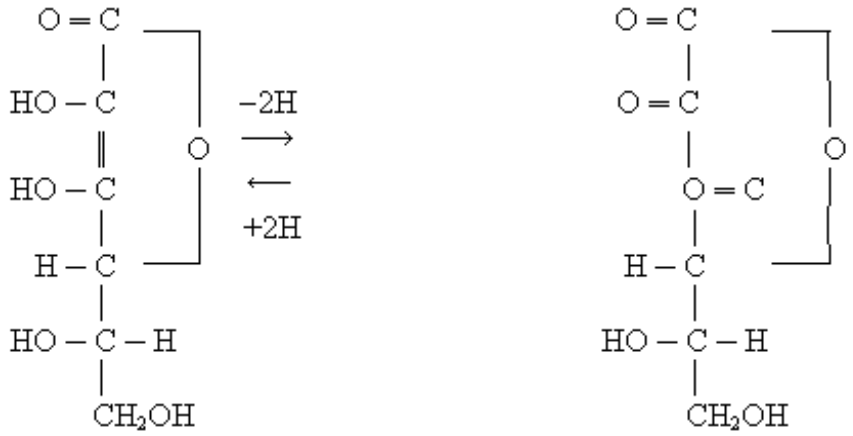
$$4Fe+2H_2O+3O_2=2(Fe_2O_3 \cdot H_2O) \text{.....} \quad (II\text{-}2)$$

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 $PbSO_4$ 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 $PbSO_4$ и в конечном итоге катион $Pb^{\cdot\cdot}$ 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 С 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: $Cr^{\cdot\cdot}$; $Cd^{\cdot\cdot}$ и др. Такие кусты и деревья ивняка к концу лета

только начинали распускаться, хотя вся близлежащая зелень уже отцвела и отблагоухала 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.

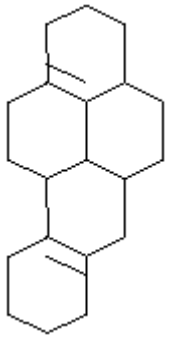
Опасно старение ТП и БО из полимерных (а следовательно и из - олигомерных, и из мономерных) материалов синтетической химии, особенно тех, из которых могут образоваться канцерогенные вещества (т.е. вызывающие рак). Подробно на этих вопросах остановимся далее.

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

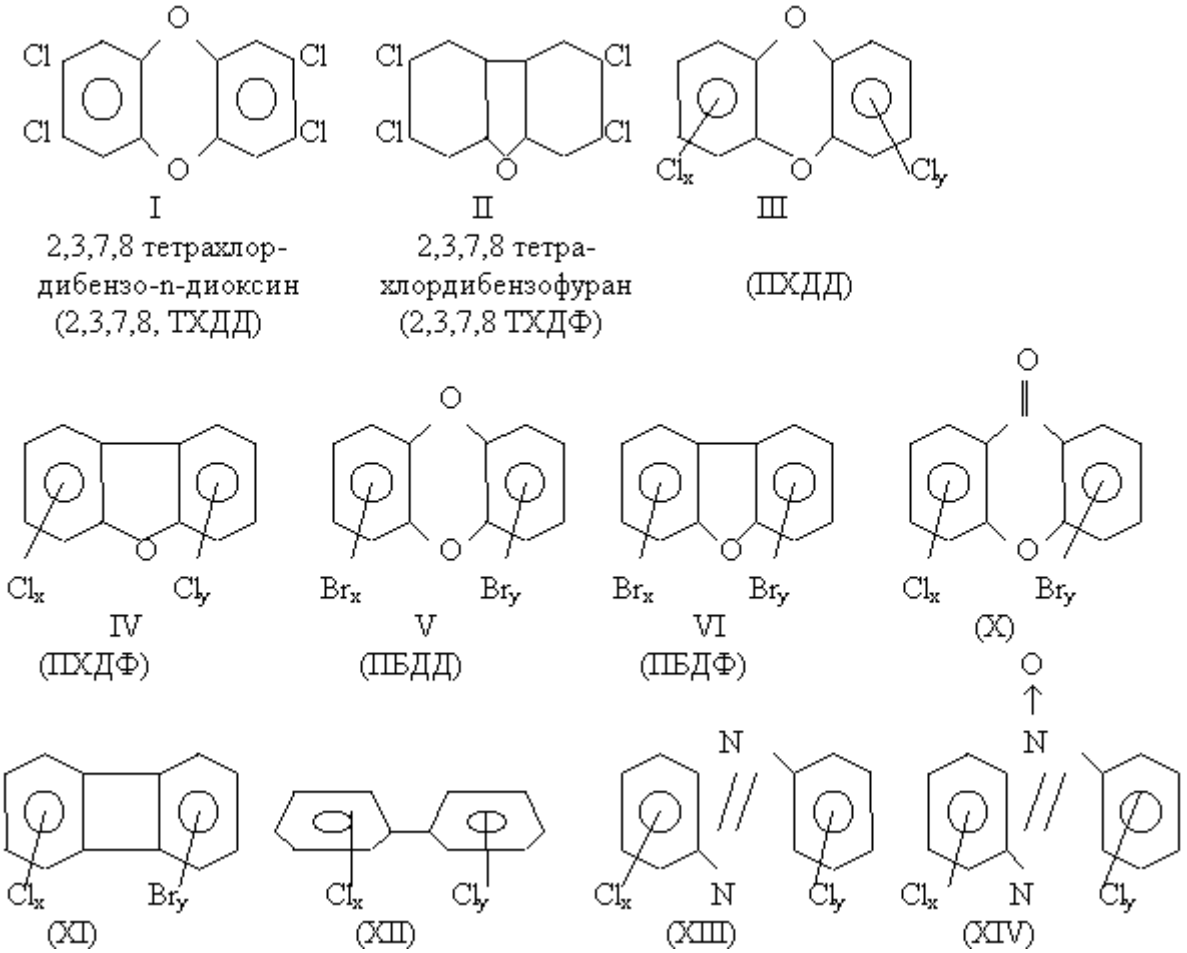
Биологические и биохимические объекты ТО - это в первую очередь отходы медицинских и ветеринарных учреждений являются, как уже отмечалось, потенциальными источниками инфекционных заболеваний, источниками распространения гельминтофауны и других паразитов даже в зимний период. При низких температурах в 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 (7) 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)

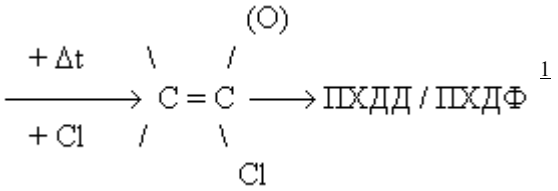


Особенно опасными (сверхопасными) и сверхтоксичными веществами являются, нигде не публиковавшиеся до 1993 года, так называемые ксенобиотики или супертоксиканты - галоидированные диоксины (ДО) и диоксиноподобные вещества (ДПВ), о которых упоминалось ранее. А именно ряд химических побочных продуктов (ДО)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

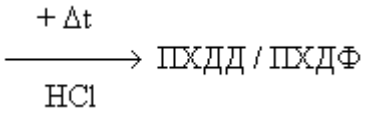


Собственно 2,3,7,8 ТХДД (I) и 2,3,7,8 ТХДФ (II) представляют собой бесцветные кристаллические вещества с температурой плавления для I +305°С; для II +228°С. Температура кипения для I +421,2°С. Все эти указанные галоидированные ДО и ДПВ образуются по следующим схемам (8) в качестве побочных продуктов,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

1. Органический полимер, содержащий бензольное кольцо:



2. Хлоролефиновые предшественники, в том числе хлорлигнин:



3. Хлорароматические предшественники:

При этом температурное воздействие (+Δt) может быть кратковременным и выражаться сжиганием стихийной свалки, в частности сжиганием отходов бумаги, картона, фанеры, древесины, хранящейся совместно с отходами полимерных материалов синтетической химии, содержащих пленочный или какой-либо другой материал из полиэтилентерефталата или полиэтилена и хранящийся рядом с отходами галоидированных полиолефинов, например из поливинилхлорида. И хотя галоидированные полиолефины не горят, а только плавятся при попытке сжигания, то другой пленочный материал, который горит может способствовать образованию ДО и ДПВ. В этом опасность совместного хранения данных компонентов ТП и БО.

Чем же опасны ДО и ДПВ? Находясь в среде обитания эти вещества накапливаются (аккумулируются) в человеческом организме в виду их большого сродства с животным белком. Основными источниками ДО и ДПВ являются следующие (в %-х):

1. Химическая промышленность - 86;
2. Целлюлозно-бумажная промышленность - 6;
3. Цветная металлургия - 2-3;
4. Коммунальное хозяйство - 3;
5. Переработка промышленных и бытовых отходов до 3-х.

Особую опасность ДО и ДПВ представляют в связи с тем, что несмотря на свою нерастворимость в чистой воде и в чистом воздухе, они великолепно растворяются в воде, содержащей гуминовые кислоты или фульвокислоты из почвенного гумуса (хотя бы в следах) в виду их высокой способности к комплексообразованию с составными частями гумуса почвы. С аэрозолями воздуха галоидированные ДО и ДПВ также образуют комплексные соединения и благодаря их высокой способности к прилипанию, они хорошо переносятся не только по земле, но и по воздуху. В почве галоидированные ДО и ДПВ или просто ДО (имеется в виду только галоидированные ДО и ДПВ) разлагаются медленно до 20 лет; в воде разложение их может длиться до 2-х лет и более. Действие ДО и ДПВ, находящихся в природной среде в следах опасно тем, что они практически не обнаруживаются обычными способами анализа. В тоже время, накапливаясь в живом организме, эти вещества являются причинами возникновения онкологических заболеваний (рака), гиперхолестеринемии и т.п.

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 имунной 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 раздельно. 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°С получать монолитную деталь не требующую дальнейшей обработки. Преимущество горячей штамповки: работа при более низких температурах (огромная экономия энергетики), 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 энергетики. 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 повысится 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 ς= 1 час, температура +100°С; 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: $SiO_2 \leq 0,6\%$; $FeO_3 \leq 0,12\%$; $Na_2O \leq 0,04\%$.

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°С 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 разумеемся 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 формования 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°С. Серебренное 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 - $AgNO_3$ и также осаждается далее из раствора подачей соляной кислоты и образованием осадка хлористого серебра AgCl. Далее после ряда препараций (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-техгнологическим 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 сернокислого 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 ферросицилия, 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 формуется 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 пенистый наполнитель ряда конструкционных 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 десятки лет возросла переработка шлаков сталеплавильного производства.

Конвертерные шлаки, содержащие 40-50% CaO; 25% Fe_2O_3; 8% MnO_2; ~ 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 ферросицилия, 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 труднопереработываемых 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-обогатительной 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.

Таблица 3.1.

Вид стекла	Химический состав (% по весу)											
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3	As_2O_3
Обычное	75,3	13,0	-	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Оконное	71	16	-	8	-	3,3	-	-	1,5	0,2	-	-
Бутылочное	70	15	2,8	10	-	-	-	-	3,0	2,0	-	-
Электроламповое	71	14	3	5	-	3	-	3,5	0,3	0,2	-	-
Лабораторное	69,8	8,8	5,6	8,2	-	-	-	-	4,9	-	2,7	-
Иенское	65,3	-	-	-	12,0	-	4,2	-	3,5	-	15,0	-
Пирекс	80,5	4,4	0,2	0,4	-	-	-	-	2,1	-	11,9	0,5

ТПО стекольных производств включают разнообразные виды твердых отходов. Это отходы, образующиеся при производстве стекла и стеклоизделий, и ТПО от готовой продукции. Итак, твердые промышленные отходы, образующиеся в процессе производства стекла и стеклоизделий включают следующие основные виды:

1. Смесь солей Ca и Mg. Эта смесь состоит из 30-50% $CaSO_4$; 20-30% CaF_2; ~10% CaO; 15-25% MgO. Влажность хранящейся смеси зависит от времени года и светопогоды и составляет от 20 до 40%%.
2. Брак производства, стеклобой.
3. Осадок из отстойников, шлам, соли Na, Ca, Si.
4. Древесные опилки, срезки и т.п. в качестве побочных сопутствующих вспомогательных отходов.

Кроме того в производстве кварцевого стекла образуются рад ТПО в виде соединений $SiCl_4$, $GeCl_4$, $POCl_3$.

Рассмотрим первый вид ТПО. Смесь солей Ca и Mg, главным компонентом из которой является сульфат кальция, фторид кальция, оксид кальция и магния. Больше всего в этой смеси содержится сульфата кальция - $CaSO_4$. Сульфат кальция в виде кристаллогидрата есть гипс - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Гипс - это вяжущий строительный материал. Итак выше +66°C в безводном состоянии (ангидрид) из раствора выделяется сульфат кальция. Если температура ниже +66°C, то из водного раствора осаждается гипс - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, т.е. кристаллогидрат. Нагревание гипса до +150°C переводит его в более бедный водой кристаллогидрат - $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Если замешать этот порошок $2CaSO_4 \cdot H_2O$ с водой (70% от веса гипса), то происходит обратное присоединение воды, сопровождающееся отвердением всей массы вследствие ее перехода:

$$2CaSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \rightarrow 2\ [CaSO_4 \cdot 2H_4O].$$

Таким образом образуется гипс. Это свойство перехода сульфата кальция из одного кристаллогидрата в другой можно использовать для получения самых разнообразных изделий от декоративной плитки до художественных горельефов для коттеджей, офисов и т.п. Так в частности и получаются различные виды изделий на ряде малых предприятий. Итак, к замешиваемой композиции на основе сульфата кальция $CaSO_4$ добавляются ТПО первого вида, а именно смесь $CaSO_4$; CaF_2; CaO и MgO. При этом перед добавкой эти отходы высушиваются и дробятся. Сушка отходов первого вида производится при температуре t ≈ +170-180°C. Добавка этих видов ТПО в основную массу производится в количестве от 10 до

45% от общего веса. Перед введением воды необходимо достижение полной однородности композиции, что достигается интенсивным перемешиванием или в смесителе, или в ручную в зависимости от необходимости. Для приготовления декоративных изделий и художественных горельефов при ограниченном количестве форм следует применять ручное перемешивание. Здесь, по-видимому, необходимо принять во внимание быстрый переход одного кристаллогидрата в другую форму кристаллогидрата. При этом в процессе производства было отмечено, что если добавки $CaSO_4$, CaF_2, MgO и CaO вводятся в количестве 10% от общей массы, то свойства формуемых изделий практически не изменяются. Если добавки CaF_2, MgO и CaO, $CaSO_4$ составляют 20-45% от общей массы смеси, то у готовых изделий начинают снижаться физико-механические показатели и одновременно готовые изделия начинают белиться при контакте. Окраска декоративной плитки и художественных изделий снимает этот недостаток. Покрытие плиткой изделий, поверхностей, наклейку художественных изделий можно производить различными видами клеев органической и неорганической природы. Таким образом можно полностью использовать отходы первого вида - смесь $CaSO_4$, CaF_2, MgO и CaO. Применение указанной смеси для нужд сельского и лесного хозяйства нецелесообразно. Дело в том, что в состав смеси входит сульфат кальция, т.е. с химической точки зрения соль сильной кислоты - серной кислоты H_2SO_4 и слабого основания - гидроксида кальция - $Ca(OH)_2$. Катион Ca^{2+} оказывает в общем благотворное влияние на почвенный слой. Однако анион SO_4^{2-}, содержащий еще серу S и анион сильной кислоты может постепенно способствовать закислению почвы. А это нежелательный процесс. Он и без добавок происходит, почти повсеместно в центральных областях РФ. Поэтому вводить смесь $CaSO_4$, CaF_2, MgO и CaO в почву в качестве минерального удобрения нежелательно. Сами по себе оксиды MgO и CaO для большинства почв полезны, они снижают кислотность почв, введением их в почвенный слой достигается известкование почвы и в конечном итоге это способствует формированию комковатости почвенного слоя. Но поскольку сульфат кальция $CaSO_4$ содержится в смеси в больших количествах, то общий эффект воздействия смеси на почву может оказаться отрицательным из-за наличия сульфат-иона.

ТПО второго вида, а именно брак и стеклобой следует использовать на переплавку. Обычно стеклобой идет на переплавку в количестве от 40 до 100% от первичного сырья. Возможно применение стеклобоя в качестве наполнителя в дорожном строительстве. Для этого он предварительно тщательно дробиться, а уже потом идет на приготовление массы для дорожного покрытия. Стеклобой может использоваться также для получения строительной керамики, панелей и т.п.

Практическую возможность использования измельченных отходов стекловолокна показал Полоцкий завод стекловолокна, который начал производство кирпича для строительных целей с добавкой таких отходов. Здесь в основную массу для приготовления кирпича вводятся отходы стеклянного волокна (в процентах от основной массы SiO_2 - 53; Al_2O_3 - 15; Fe_2O_3 - 0,4; CaO - 17; MgO -4; $K_2O + Na_2O$ - 0,5; B_2O_3 - 10,3. Получаемые кирпичи имеют более высокие физико-механические показатели и поэтому пользуются наибольшим спросом у покупателей. Для приготовления сырой массы кирпича можно использовать 2-х лопастный шнековый смеситель типа Вернер-Пфлейдерера периодического действия.

Третий вид сырья, осадок из отстойников, соли Na, Ca, Si. По-видимому для переработки этого осадка нужно перевести водо-растворимые соли Na в раствор, а затем использовать этот раствор в зависимости от его химической природы. Соли кальция и кремния использовать по назначению также в зависимости от их химической природы.

В производстве кварцевого стекла образуются также ТПО особого вида, а именно $GeCl_4$, $SiCl_4$ и $POCl_3$. Из трех соединений особое внимание заслуживает четыреххлористый

германий $GeCl_4$, так как германий принадлежит к рассеянным элементам (3) (4). Кроме того нельзя забывать, что германий широко используемый полупроводник (4). Содержание германия в земной коре составляет 7 - 10-4% (весовой процент). Для разделения смеси $GeCl_4$; $SiCl_4$; $POCl_3$ данные компоненты следует подвергнуть разгонке при обычных условиях. При этом следует собрать все компоненты раздельно. $SiCl_4$ кипит и отгоняется при t=+57°C; $GeCl_4$ кипит при t=+86°C; в остатке в кубе останется $POCl_3$, который кипит при t=+107°C. Четыреххлористый германий $GeCl_4$ при обычных условиях (4) жидкость, которую можно подвергнуть гидролизу в водной среде. Последнее свойство германия можно использовать для получения элементарного германия по схеме 3:

$$GeCl_4 + 4H^+ + 4OH^- \leftrightarrow Ge(OH)_4 \equiv H_4GeO_4 = 2H^+ + GeO_3^{2-} + H_2O;$$

(вода)
в избытке

Далее в водный раствор слабой германиевой кислоты H_2GeO_3 следует добавить водный раствор сильной щелочи, например NaOH. При этом образуется германат натрия, т.е. происходит обычная реакция нейтрализации:

$$2NaOH + H_2GeO_3 = Na_2GeO_3 + 2H_2O$$

Соль германат натрия Na_2GeO_3 можно получить постепенным выпариванием ее водного раствора. Далее германат натрия можно подвергнуть медленному термическому разложению.

Второй способ получения германия (возможно более надежный) заключается в следующем. Для получения чистого $GeCl_4$ применяют либо ректификацию в кварцевых колоннах с насадкой, либо экстракцию примесей из $GeCl_4$ концентрированной соляной кислотой HCl, либо последовательно ту и другую операцию. Очищенный $GeCl_4$ гидролизуют в трижды дистиллированной воде, получают GeO_2, промывают ее спиртом (C_2H_5OH) и сушат. Содержание Cu, Ni, Fe, Mn в полученном соединении GeO_2 не должно превышать ~10^{-6} - 10^{-7}%; Si; Sb; As; P не более ~10^{-5}%. Чистый Ge получают восстановлением из GeO_2 водородом при t=+600-700°C. Ge в виде порошка в зоне повышенной температуры (+1050°C) подвергается рафинированию способом зонной плавки, описанной ниже.

Германат натрия может быть использован как сильный восстановитель. Такова общая картина получения германия по двум изложенным вариантам.

Для получения германия, как дорогого товарного продукта высокой степени чистоты его подвергают зонной плавке. Этот способ очистки разработан в Германии Пфанком в 1952 году и связан с необходимостью получения германия особой чистоты для полупроводниковой техники. Способ основан на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах - в твердой фазе она значительно меньше. Способ детально описан в прописи М.Х. Карапетьянца и С.И. Дракина (3). Очищаемый образец помещается в длинную узкую лодочку, которая размещается в вакуумной камере или в инертной атмосфере. Эта так называемая лодочка размещается внутри кольцевого электронагревателя и под действием которого плавится короткий участок образца. Нагреватель медленно со скоростью 1см/ч автоматически передвигается вдоль образца. Вместе с нагревателем смещается расплавленная зона. Поскольку растворимость примесей в жидкой фазе выше, то примеси собираются в расплавленной зоне и вместе с расплавленной зоной смещаются к концу образца. Проход зоны можно повторять несколько раз и добиваться все большей и большей очистки. Конец слитка германия, содержащий наибольшее количество примесей просто обрезают.

Ну и наконец отходы вспомогательных материалов, а именно древесные отходы можно и нужно использовать после дробления для получения древесно-цементной массы (ДЦМ), из которой можно формовать древесно-цементные плиты и употреблять их в строительстве. Для получения ДЦМ раздробленная древесная масса смешивается со связующими веществами. Операцию смешения можно и нужно производить все в том же 2-х лопастном смесителе Вернера-Пфлейдерера. В качестве связующего компонента можно использовать магнезиальный цемент, в который можно добавить асбест для придания огнестойкости или другие компоненты например мелкораздробленный и просеянный шлак в качестве наполнителя. Смесь древесной ваты (продукт, вырабатываемый из хвои), костры крупных волокнистых растений с магнезиальным цементом дает материал фибролит. Однако, живую хвою использовать для стройиндустрии конечно варварство. На наш взгляд для этого подходит только мертвая хвоя.

Кроме того, раздробленная древесная масса из ТПО может идти на получение древесностружечных плит (ДСП). Получение ДСП производится горячим прессованием древесной стружки со связующим веществом, в качестве которого может выступать мочевично-формальдегидная смола. ДСП могут быть использованы для многих целей. Получение ДСП производится плоским прессованием или экструзией, т.е. выдавливанием композиции (древесная масса + смола) из специального экструдера (выдавливанием массы через экструзионную головку (фильеру). Кроме того можно на основе отходов древесины получать древесно-слоистые пластики. Этот материал получается горячим прессованием из древесного шпона, пропитанного синтетическими термореактивными смолами (например, фенолоформальдегидной смолой).

Далее, из отходов древесины можно изготовлять древесноволокнистые плиты (ДВП). Для этого древесину измельчают до состояния тонкого волокна. Существуют два способа получения ДВП:

1. Мокрый способ без добавки связующего вещества.
2. Сухой способ с добавкой связующего вещества.

В качестве связующего используется (4-8% от массы) синтетическая смола. С целью повышения механической прочности и придания стойкости против влаги, огня, действия микроорганизмов в состав плит ДВП вводят синтетические и искусственные смолы, антисептики т.п. После перемешивания из массы отливаются плиты, которые затем высушиваются.

Если организация или предприятие не имеют возможности получать из отходов такие изделия, то такие отходы древесины после дробления можно перерабатывать в биомассу способом экологической биотехнологии, которая описывается подробно в следующих главах.

Производство керамических изделий исходя из специфики производства имеет также ряд ТПО, которые после дробления и исходя из конкретных условий нужно использовать в качестве наполнителя. Так для приготовления дорожного покрытия после смешения со связующим в 2-х лопастном смесителе такую массу, содержащую дробленый керамический материал можно использовать по прямому назначению. ТПО, представляющие собой куски и брак из обоженной глины - хороший наполнитель для приготовления строительных блоков с использованием также различных типов связующих.

3.4. ТПО при производстве полимерных материалов синтетической химии, в т.ч. отходов резины, их свойства и переработка

Здесь следует подчеркнуть, что вторичной переработке могут быть подвергнуты только ТПО из термопластичных синтетических материалов, т.е. материалов, которые под воздействием температуры приобретают свойство пластичности и могут формоваться в различные изделия. Термореактивные синтетические материалы и соответственно ТПО из них не могут повторно переходить в пластичное состояние в виду их химической природы. Тем не менее такие отходы из термореактивных материалов также могут подвергаться физической или химической переработке с получением полезных товарных продуктов. Детально это мы разберем в последующем материале.

Способность многих термопластичных материалов в виде ТПО многократно перерабатываться без значительного ухудшения их основных свойств является важным преимуществом этих материалов. По мере возрастания стоимости сырья, связанного с истощением природных ресурсов и в первую очередь запасов нефти проблема использования ТПО пластических масс приобретает наибольшую актуальность.

Для правильной и четкой переработки ТПО пластмасс в первую очередь должны отвечать главному принципу - однотипность и чистота. Что же это такое? Однотипность - это то, чтобы в промышленные отходы из полиэтилентерефталата не смоги ни при каких обстоятельствах попасть отходы из полиэтилена или поливинилхлорида и т.п. Это вполне понятно, т.к. каждый тип полимерного отхода имеет определенную температуру размягчения и плавления, т.е. каждый тип термопласта может перерабатываться только при определенных параметрах.

ТПО из полимерных материалов также как и другие виды ТПО должны собираться в закрытую тару так, чтобы туда не могли попасть металлические отходы, масляные тряпки, грязь, пыль и т.п. Особенно опасны металлические включения, т.к. они моментально выводят из строя все перерабатывающие агрегаты: смесители, триовальцы, экструдеры, литьевые машины. Ремонт всех агрегатов сейчас обходится очень дорого и зачастую просто оказывается невозможным. Поэтому для переработки ТПО из пластмасс перед дробилками ТПО должны устанавливаться магнитные ловушки, чтобы удалять металлические включения (из черных металлов) из отходов до их переработки.

При переработке ТПО из пластмасс подвергаются воздействию высоких температур, сдвиговым напряжениям и окислительным процессам. При высоких температурах переработки ТПО термопластов под воздействием термомеханических напряжений в какой-то мере все же подвергаются деструкции. При этом при воздействии механических полей и температуры начинают разрушаться длинные цепи полимера и молекулярная масса такого материала стремится к нижнему пределу. Решающее влияние на структуру полимера оказывают термические и термоокислительные процессы. При этом процесс автоокисления встречается наиболее часто (5). Он характерен в том числе и для переработки искусственных материалов, получаемых химическим путем из клетчатки и в частности для сложных эфиров целлюлозы (ацетатов целлюлозы) (6).

Для правильного выбора процесса переработки ТПО из термопластов должны приниматься во внимание данные о реологии материала, ориентировочный физико-химический состав термопласта в том числе наличие стабилизаторов молекулярной массы и цветостабилизаторов, данные о термостабильности, сыпучести, насыпной плотности, влажности и т.д. При подготовке ТПО из пластмасс к переработке для каждого определенного типа термопласта и с учетом всех его свойств необходимо вводить

определенное количество стабилизаторов (стабилизаторов цвета и стабилизаторов молекулярной массы).

Рассмотрим влияние многократной переработки на технологические свойства ряда термопластов, поскольку ТПО термопластов и есть объект для многократной переработки. Начнем с полиолефинов. Как отмечает Штарке (5), изменения структуры в полиэтилене, который является одним из представителей полиолефинов определяются в значительной мере его исходной химической и физической структурой. Большую роль для данного полимера играет число двойных связей, карбоксильных групп и степень разветвленности. Для высокомолекулярного полиэтилена преобладает деструкция. Для полипропилена характерна зависимость деструкции от температуры переработки. Свойства полистирола и его сополимеров также значительно зависят от деструктивных процессов. ТПО из термопласта на основе полиметилметаакрилата (ПММА) при термомеханической переработке деструктируются по характеру близкому к автокаталитическому процессу. Примерно также себя ведут при переработке ТПО из ацетатов целлюлозы (6). Полиамиды при многократной переработке также деструктируются. Для поликарбоната снижение вязкости расплава при переработке ТПО также является существенным. При переработке ТПО из поливинилхлорида снижение молекулярной массы происходит незначительно. Поэтому этот полимер заслуживает особого внимания для повторной и для многократной переработки его в виде ТПО, но с соблюдением особых мер предосторожности о которых мы сообщим в дальнейшем.

После рассмотрения общих и частных закономерностей поведения различных видов ТПО термопластов при переработке остановимся на основах технологического процесса переработки этих материалов.

Перед переработкой все ТПО пластмасс после сортировки каждого типа подвергаются дроблению. При этом все дробилки независимо от типа должны оснащаться магнитными сепараторами (ловушками) для улавливания металлических включений (из черного металла). Каждый тип ТПО термопласта после дробления перерабатывается отдельно. При этом он может перерабатываться самостоятельно или в качестве добавки к первичному виду сырья. Вариант переработки (отдельно или в качестве добавки) определяется зачастую видом формуемого изделия. Если изделие предназначено для ответственных целей, скажем, для изделий, где не должно быть существенного снижения физико-механических показателей, то такие ТПО следует перерабатывать только в качестве небольшой добавки к первичному сырью. Если изделие менее ответственно, то его следует формовать только из отходов.

Для примера скажем при переработке ТПО из поливинилхлорида для получения популярных стиральных резинок раздробленные отходы поливинилхлорида, содержащие отходы металла следует расплавить при сравнительно низких температурах, профильтровать через среднюю металлическую сетку (из цветного металла, т.к. со временем возможна коррозия материала сетки), собрать в определенный сосуд. После охлаждения материал раздробить и загрузить во все тот же легендарный 2-х лопастный смеситель, загрузить туда соответствующих пластификаторов в композицию от 35 до 50% (по весу). После перемешивания такой композиции, приготовленной только из ТПО ПВХ ее следует сформовать в блоки - изделия размером 30 х 100 х 100 мм для последующей резки на стиральные резинки. Эти резинки пользуются большим спросом у учащейся молодежи, у чертежников и т.д. Они являются великолепным материалом, так как ввиду наличия пластификаторов, последний хорошо сорбирует черный графит или черную тушь и тем самым хорошо очищает чертеж или документ. Эффект оказывается потрясающим по сравнению с обычной резинкой. Есть только одно но. Во- первых, переработку ТПО из ПВХ необходимо производить при великолепно работающей вытяжной вентиляции во избежании попадания продуктов

разложения полимера на работающего аппаратчика, мастера смены и т.д. Во-вторых, каждому работающему по переработке ТПО из ПВХ необходимо соблюдать все меры предосторожности: тщательно мыть руки после окончания работы, ни в коем случае не принимать пищу на рабочем месте.

Каждый тип отходов термопластов перерабатывается при строго определенных параметрах исходя из его химической и физической природы и свойств. Все оборудование для переработки подбирается конкретно исходя из объемов переработки ТПО и вида таких отходов.

Например, для смешения раздробленных ТП и БО из реактопластов (резиновой крошки и других отходов резинотехнических изделий), для переработки природных полимерных материалов авторы предлагают двухлопастные смесители следующих типов, выпускаемые отечественной промышленностью (Первомайский завод химического машиностроения, г. Тамбов, ориентировочная цена по данным на 1996 год - 600-800 млн. рублей из обычной стали и в 2-3 раза дороже из нержавеющей стали). Итак, типы смесителей.

ВШ - 1000 (Двухлопастной на 1000 л)

ВШ - 2000 (Двухлопастной на 2000 л)

ВШ - 630 (Двухлопастной на 630 л)

Все аппараты опрокидывающиеся. Возможно изготовление с накладками на днище для передачи материала в формовочный агрегат.

Некоторым особняком при переработке ТПО полимерных материалов синтетической химии лежит технология переработки ТПО производства резины и резинотехнических изделий. Итак, к ТПО резины следует отнести собственно отходы производства резины и отходы резино-технических изделий в процессе производства. Предварительно остановимся на видах резины. В зависимости от содержания серы в резине ее называют мягкой (2-8% S); полутвердой (12-20% S); твердой или эбонитом (25-30% S). При переработке резины бывают следующие виды твердых отходов.

А) Резиновые невулканизированные отходы (РНВО). Они включают в себя смеси не пригодные для использования по прямому назначению, и кроме того остатки резиновых смесей. Разумеется самым ценным продуктом этих отходов является каучук, содержание которого достигает до 90%. По качественным показателям РНВО приближаются к исходному первичному сырью. Переработка РНВО заключается в следующем:

1. Сортировка и отчистка от посторонних включений на стрейнерах или рифайнервальцах.
2. Обработка очищенных отходов на смесительных вальцах. Цель операции - усреднение физико-механических показателей. Разогретая смесь срезается с вальцев и поступает на участок для производства готовой продукции.

Б) Резиновые вулканизированные отходы (РВО) - эт отходы производства резиновых смесей на стадии вулканизации и отделки готовых видов продукции, а также бракованные изделия. Содержание химически связанного каучука достигает 50%. РВО - ценный вид сырья, хотя по качеству отличается от первичного сырья. РВО применяется для получения товарной резиновой крошки; применяется также как добавка к первичному сырью.

В) Резинотканевые невулканизированные отходы (РТНВО) это остатки прорезиненных тканей, образующихся при изготовлении заготовок РТИ, а также брак. РТВНО также сортируются, измельчаются на обычных дробилках (ножевые, дисковые и т.п.).Подготовленные РТВНО используются как добавки к первичному сырью или непосредственно для производства передников, рукавов, бирок и т.п.

Г) Резинотканевые вулканизированные отходы (РТВО) - это остатки от штамповки и отделки готовых изделий. Они образуются (РТВО) при производстве РТИ. РТВО перерабатывается обычным способом, а именно измельчаются и используются в качестве добавок при производства шифера, фартуков, надувных лодок и т.п. До сих пор мы рассматривали отходы в процессе производства резины и резинотехнических изделий. Сейчас разрешите остановиться на ТПО резинотехнических изделий после их эксплуатации. Для переработки резино-технических отходов после их эксплуатации, которыми являются главным образом пневматические шины используются следующие процессы, которые являются традиционными и обычными:

1. Подготовка сырья.
2. Механическая обработка, девулканизата.
3. Девулканизация резины.

Остающаяся после регенерации РТИ текстильные волокна применяются для получения технической ваты, т.к. в большинстве случаев для таких целей используется вискозное (гидратцеллюлозное, кордное) волокно. Такая вата, как и любой образец целлюлозы является высокогидрофильным (т.е. влагоемким) материалом. Кроме того такое волокно может быть использовано для получения нетканных материалов.

На первых стадиях подготовки сырья на специальных борторезках отделяются проволочные кольца. Далее после отделения проволоки резиновые шины разрезаются механическими ножницами или специальным механическим приспособлением и далее рубятся на сегменты на шинорезках. После этого продукт измельчается на дисковых мельницах или молотковых дробилках. Далее раздробленную резиновую крошку отделяют от остатков волокна и частиц металла на вибрационных сеялках, на трепальных барабанах и с помощью магнитных и воздушных сепараторов.

Далее резиновая крошка подвергается девулканизации, т.е. процессу при котором под действием термомеханических нагрузок и кислорода воздуха распадается трехмерная вулканизационная сетка резины (т.е. разрываются поперечные связи между макромолекулами S - S - связи). Одновременно с основным процессом девулканизации резины происходит побочные процессы (как в любом химико-технологическом процессе), а именно:

а) Частичный разрыв связи внутри макромолекулы, т.е. протекает макромолекулярная реакция - деструкция макромолекул каучука.

б) Частичный распад химических поперечных связей сетки.

По множеству причин в состав регенерата входят так называемые гель-и зольфракции. Гель-фракции, содержащие не разрушенные поперечные связи набухают ограниченно в обычных растворителях. Золь-фракции, имеющие меньшую молекулярную массу влияют на некоторые физико-механические показатели изделий. Девулканизация проводится в присутствии активаторов и мягчителей. Активаторами являются алифатические и ароматические меркаптаны или их производные, т.е. те химические соединения, которые в

силу своей химической специфичности (подобное растворяется в подобном) близки высокомолекулярной резине по своей химической природе. В качестве так называемых мягчителей используются древесные, сланцевые, кумароноинденовые смолы или мазут из нефти. Мягчители способствуют ускорению деструктивных процессов и снижают возможность термического структурирования.

Девулканизация производится следующими способами:

1. Паровой способ выполняется в горизонтальных котлах при t=170±100 в среде острого пара в течение 7±1 час. Т.е. этот процесс несколько напоминает по физическим параметрам варку древесной щепы или хлопкового линта для получения древесной или высокооблагороженной хлопковой целлюлозы, только варку там производят под большим давлением. Паровой способ девулканизации может сокращен до 2-3 часов или даже до 30 мин., а температура может быть до +200-300°С. Одним из существенных недостатков данного способа варки в неподвижном котле есть отсутствие перемешивания в массе. Следствием этого является неоднородность получаемого по свойствам продукта.
2. Так называемый водо-нейтральный способ состоит в том, что в вертикальный аппарат с мешалкой заливают 2-3 кратный избыток воды по отношению к резине, загружают дробленую резиновую стружку и реагенты для регенерации. Нагрев аппарата производится острым паром до температуры +170-180°С и далее выдержка при данной температуре в течение 5-6 часов. Продукт получается более однородным и деструкция резины протекает в меньшей степени.
3. Наконец девулканизация резины осуществляется непрерывным термомеханическим способом в червячном аппарате. Осевое усилие в рабо-тающем объеме аппарата составляет >1 Мн (100 тс), температура внутри аппарата достигает +200 и более °С. Продолжительность девулканизации в таких условиях 10-15 мин. В таких условиях присутствуют незначительные количества кислорода и поэтому деструктивные процессы протекают в еще меньшей степени.
4. Способ девулканизации проводится в водной среде в двухшнековых смесителях непрерывного действия при почти комнатной температуре. При такой температуре резко снижаются все окислительные процессы, резко снижаются деструктивные процессы и одновременно уменьшается термическое структурирование резины. Это позволяет получать регенерированный продукт, приближающийся по свойствам к обычной резине. Достоинством данного способа является возможность применения теплового оборудования и возможность применения водной дисперсии в качестве товарного продукта, отчасти заменяющего латекс каучука.

Далее после проведения важнейшей физико-химической и химико-технологической операции девулканизации полуфабрикат подвергается механической обработке для перевода его в товарный продукт. Механическая обработка определяется качеством полученного девулканизата. Засоренный полупродукт подвергается так называемому стрейнированию. Это заключается в гомогенизации продукта на регенеративно-смесительных вальцах (то есть в получении более однородного полуфабриката). Крупные частицы рафинируют на вальцах, где происходит их перетирание.

Регенерированный полуфабрикат резины в дальнейшем применяется в производстве резинотехнических изделий общего назначения (автомобильных шин, резиновой обуви, спортинвентаря и т.п.). В зависимости от качества получаемого полуфабриката регенерат может добавляться в первичное сырье в различных количествах. Более ответственные РТИ получают без добавления регенерата; менее ответственные могут быть получены без добавления первичного каучука, т.е. с использованием только отходов.

Интересным техническим решением на наш взгляд есть предложенная Институтом массобмена Белорусской АН и научно-производственным фондом "Экология-энергетика" экологически чистая технология переработки резиновых отходов. Эта технология предлагаемая АОЗТ "Робентех" позволяет при минимальных энергетических затратах и выбросах в окружающую природную среду перерабатывать ТПО резины.

Суть технологического процесса заключается в следующем. В реакторе 1 (Рис.2) через шлюзовик 2 подается исходный продукт ТПО резины. Одновременно от парового котла, точнее электрокотла 3 производительностью 250 кг/ч через пароперегреватель 4 электрической мощностью 170 квт и кран 6 подается пар, температура которого контролируется термометром 5. Пар проходит через отходы 7, нагревает и расплавляет их превращая в дисперсный материал. Температура ТПО контролируется термометром 11, а давление манометром 5. Смесь газообразных продуктов разложения и водяного пара поступает в холодильник 10, внутри которого температура контролируется термометром 8. Несконденсировавшийся газ насосом 12 закачивается в газгольдер 13, а конденсат через кран 14 возвращает в парогенератор. Жидкая фракция насосом закачивается в накопительную емкость. Металлокорд выгружается вручную и поступает в участок для брикетирования. Ориентировочный срок окупаемости установки 1,5-2 года. В итоге из ТПО резины получаются следующие продукты:

Рис. 2. Технологическая схема переработки резиновых отходов.

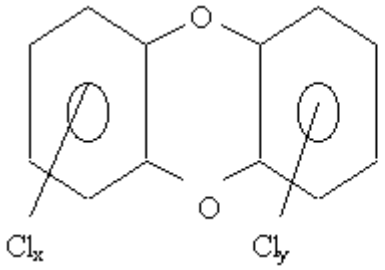
1. Альтернативное жидкое топливо, соответствующее по своим техническим характеристикам топочному мазуту марки-М40. Это конечно очень важный энергоноситель (40-50% от массы загрузки);
2. Пирокарбон (техническая сажа) (45-35% от массы загрузки);
3. Газообразные углеводороды (6-5%);
4. Металл (лом) (9-10%).

Жидкая фракция на 75% состоит из Д-лиманена - исходного сырья для получения синтетического каучука. Из пирокарбона можно легко получить активированный уголь.

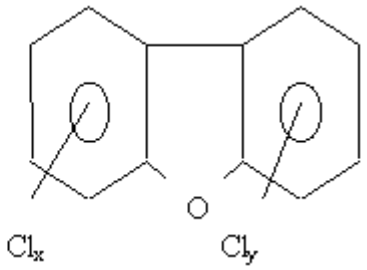
Чем интересна данная предлагаемая технология? Во-первых, тем, что 75% жидкой фракции составляет исходное сырье для получения синтетического каучука. А это очень важно и интересно в виду сокращающихся сырьевых ресурсов. Кроме того, эта жидкая фракция ценный энергоноситель. Во-вторых, активированный уголь, получаемый из пирокарбона, также является ценным товарным продуктом. Целесообразность практической реализации вышеупомянутой установки зависит в первую очередь от реальных энергозатрат на производственный цикл и от фактической ее окупаемости. В отличие от предыдущих вариантов переработки ТПО резины и в частности отходов от эксплуатации пневматических шин данная технология исключает в значительной степени применение ручного труда (судя по описанию), энергозатрат на мелкое дробление ТПО резины и на сепарацию от металла и от волокна. Это конечно большие плюсы предлагаемой технологии. Какой из вариантов технологии выберет предприниматель зависит от него. Мы желаем ему успехов переработки ТПО резиновых шин.

Однако, подводя итог изложению своих соображений и изложению уровня человеческих знаний по вопросу переработки ТПО всех полимерных синтетических материалов следует на

наш взгляд еще раз обратиться на условия переработки ТП и БО галоидированных полиолефинов и в частности на переработку отходов хлорированных полиолефинов и в частности на возможность образования ДО и ДПВ при переработке таких синтетических полимеров. Так вместе с пластификаторами особенно при вторичной переработке таких материалов возможно выделение с аэрозолями воздуха ДО и ДПВ. Поэтому мы предлагаем при вторичной переработке (строго обязательно) ТП и БО галоидсодержащих синтетических термопластов, например поливинилхлорида, производить биотестирование воздуха вблизи места переработки и на месте переработки. Как это делается исходя из мирового опыта? В частности для обнаружения ПХДД и ПХДФ:



и



в Германии используются свежесорванные иглы однолетней хвои (ели или сосны). Они сохраняются не более 1-2 часов после срыва в алюминиевой фольге при t=20°C. Иглы, однолетней хвои помещенные в воздушную среду, содержащую ДО и ДПВ почти в следах желтеют и вянут (7).

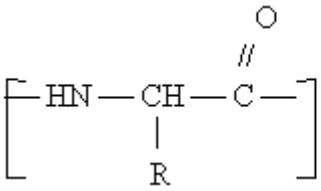
Литература к Главе 3

1. Ф.Е. Никулин, Утилизация и очистка промышленных отходов, Л-д, Судостроение, 1980, с.12-30.
2. И. Винокуров, Экологическое земледелие и проблема диоксинов // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, 1997, с.27-31.
3. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, М., ГХИ, 1962, с.513-537.
4. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия, М., Химия, 1981, с.379-392.
5. Л. Штарке, Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс, Пер. с немецкого к.т.н. В.В. Михайлова, под ред. к.т.н. В.А. Брагинского, Л-д, Химия, Ленинградское отделение, 1987, с.34-37,39.
6. 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.145-155, с.17-70.
7. Reischl A., Reissinger M., Thoma H., Hutzinger O.,// Chemosphere, 1989, v.18, N1/6, p.561-568.
8. М.Т. Примкулов, К.С. Никольский, В.В. Буш, А.С. Худанян, Р.М. Мнацаканян, Технология производства ацетатных нитей и жгута, М., НМЦ Института развития профобразования, 1992, с.5-7, с.77-79.
9. Экологическая биотехнология, Под ред. К.Ф. Форстера и А.А. Дж.Вейза, Л-д, Химия, Лен.отд., (1990), с.243.
10. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н., Безотходная технология в промышленности, М., Стройиздат, 1986, с.109-158.
11. З.А. Роговин, Химия целлюлозы, М., Химия, 1972, с.170-172.
12. Большая Советская Энциклопедия, М., С.Э., 1975, т.21, с.346-349.
13. В.А. Киреев, Курс физической химии, ГХИ, М., 1955, с.778-780.

3.5. ТПО из природных полимерных материалов и их переработка

К ТПО из природных полимерных материалов следует отнести отходы древесины, картон, целлюлозно-бумажные оберточные отходы, отходы фибрина, кератина, казеина и коллагена. Однако с химической точки зрения эту группу ТПО из природных полимерных материалов следует подразделять на две большие подгруппы:

1. Целлюлозосодержащие ТПО, т.е. материалы, содержащие гетероцепной полисахарид - целлюлозу (клетчатку), относящуюся к классу полиацеталий (6). Элементарным звеном целлюлозы является ангидрид глюкозы: $[C^6H^7O^2(OH)^3]_n$. Кроме целлюлозы в таких ТПО, содержатся спутники целлюлозы ксилан, маннан и другие полиозы (8), лигнин и т.п. вещества.
2. ТПО содержащие белки (фиброин, кератин, казеин, коллаген, т.е. материалы, содержащие остатки α-аминокислот общего типа:



где R-CH_3; C_2H_5; $CH_2C_6H_5$ и т.д.

ТПО, содержащие целлюлозу, как правило, значительно превосходят в количественном отношении ТПО, содержащие белки. Последняя подгруппа ТПО природных полимерных материалов в настоящее время используется в пищевой промышленности, для производства моющих средств и т.п. Обе подгруппы ТПО могут быть использованы для приготовления биомассы по способу экологической биотехнологии. Главным условием приготовления биомассы, согласно способа экологической биотехнологии (9), должно быть соотношение содержание углерода (С) к азоту (N) в массе 25/1-30/1. Для правильного ведения биохимического процесса существуют строго определенные параметры этого процесса. В данном разделе мы не разбираем подробно основы экологической биотехнологии, т.к. этот вопрос более уместно и целесообразно рассмотреть в главах, посвященных переработке ТБО (вместе с пищевыми отходами). Последние, как описано в следующих разделах, играют важнейшую роль для приготовления биомассы. Кроме того, отходы древесины можно и нужно перерабатывать через ДЦМ в плиты ДСП или при глубоком помоле в ДВП. Это уже подробно рассматривалось в предыдущих главах. Следует только отметить, что если предприятие или организация не имеют соответствующего специального оборудования (дробилок, смесителей, прессов и т.п.), то самым реальным и дешевым способом использования ТПО из природных полимеров есть способ приготовления дефицитной и крайне необходимой биомассы, как товарного продукта в качестве экологически чистого органического удобрения для лесного и сельского хозяйства и коллективного садоводства. Единственным желательным оборудованием, которое можно взять временно на прокат для начальной стадии приготовления биомассы есть небольшой бульдозер и главное площадки для складирования и перемешивания компонентов.

3.6. ТПО отопительных систем и их переработка

При сжигании всех видов топлива, содержащего определенное количество минеральной фракции всегда образуется зола и шлак. Содержание неорганической (минеральной) части твердого топлива, образующейся при сгорании различно для разных видов топлива. Итак, минеральная часть твердого топлива, образующаяся после его сгорания составляет в %%[X] для следующих видов топлива следующие величины:

1. Бурые угли - 10 - 15,
2. Каменные угли - 3 - 40,
3. Антрацит 2- 30,
4. Горючие сланцы - 50 - 80,
5. Топливный торф - 2- 30,
6. Дрова - 0,5 - 1,5.

Для большинства топливных систем (скажем для топливных электростанций) твердое топливо перед сжиганием дробится и сжигается в пылевидном состоянии при температуре топочной камеры +1200-1600°С. Легкие и мелкие частицы, содержащиеся в золе в количестве до 85% уносятся дымовыми газами из топок и образуют фракцию - золу - унос. Более крупные частицы оседают в процессе горения на под топки, сплавляются при таких высоких температурах и постепенно образуют шлаковую массу, несколько напоминающую стекло. Далее эта масса подвергается грануляции. Ласкорин Б.Н. и Громов Б.В. приводят (10) химический состав золы - уноса и состав топливных шлаков в процентах.

Таблица 3.2

Химический состав золы-уноса

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O
45,3-52,3	20,8-34,2	6,1-27,7	4,2-4,8	2,4-3,4	0,6-2,4	0,6-3,5

Таблица 3.3

Химический состав топливных шлаков

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O
50,8-57,4	24-31,7	0,6-15,3	10,6-13,4	1,9-2,5-3,7	0,4-1,9	0,8-4,0

Зола - унос это мелкие частицы, которые следует использовать без дополнительного разлива. В такой золе содержится 5-6% несгоревшего топлива. Топливные шлаки - это материал полного выгорания. Железо в них присутствует в закисной форме. Шлак имеет размеры от 0,2 до 30 мм.

Шлаки по своей химической природе подразделяются на основные, кислые и нейтральные. Шлаки, которые образуются после сгорания каменных углей являются кислыми. Шлаки, получаемые после сгорания сланцев и бурых углей как правило носят основной характер. Кусковой шлак используется в качестве наполнителя бетона, в дорожном строительстве тоже в качестве наполнителя дорожного покрытия, а также в качестве теплоизоляционной прокладки.

Золу - унос применяют в качестве добавки к цементу (до 15%); компонента цементной сырьевой смеси (основные шлаки). Золошлаковые смеси применяются в производстве как местное вяжущее средство: известково-зольное; цементно-зольное; известково-цементно-

зольное. Ласкорин Б.Н. и др. (10) приводит пример Назаровской ГРЭС, где синтезированы новые материалы-золоситаллы, фазовый состав которых представлен твердым раствором. Химический состав золоситаллов (в процентах): SiO_2 - 47,8; CaO - 25,96; Al_2O_3 - 8,12; MgO - 3,34; (Fe_2O_3+Fe) - 13; (Na_2O+K_2O) - 0,55; TiO_2 - 0,33; Cr_2O_3 - 0,5.

Физико-химические свойства золоситалла

Плотность - 3,11 г/см^3.
Микротвердость - 940 · 10^{-7} Па.
Предел прочности при изгибе - 10 · 10^{-7} Па.
Коэффициент линейного термического расширения (20-500°С) - 68 · 10^7 град$^{-1}$.
Температура начала размягчения - 1010°С.
Термостойкость - 250°С.
Химическая стойкость к H_2O - 99,96%
к HCl - 99,89%
к NaOH - 97,65%.

Таким образом, практически все ТПО отопительных систем можно и нужно использовать в качестве сырья для строительной индустрии и для дорожного строительства.

3.7. ТПО из волокнистых материалов и их переработка

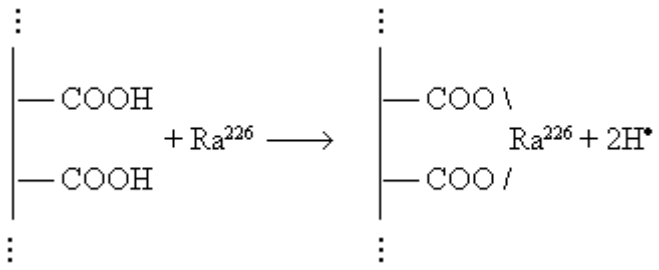
ТПО в виде волокнистых материалов могут быть по физико-химическим свойствам гидрофильными (буквально водолюбивыми), т.е. легко поглощающими влагу и гидрофобными (т.е. не водолюбивыми), т.е. слабо поглощающими влагу или вообще не поглощающими ее. К первой группе следует отнести в основном волокнистые отходы на основе клетчатки или ее химических производных (т.е. природных полимерных материалов). Ко второй группе следует отнести волокнистые отходы на основе синтетических полимерных материалов (полиамидов, полиэфиров, полиолефинов, галоидированных полиолефинов, полиакрилонитрила, поликарбонатов, полиуретанов и т.п.). Ко второй группе можно отнести и волокнистые отходы при производстве стеклянного волокна, т.е. на основе неорганических материалов.

Кроме того, по однородности и чистоте волокнистые отходы можно подразделить на три группы (8)

Твердые и загрязненные отходы, получаемые в процессе формования волокна в виде прядильного раствора, фильерной рвани при заправке фильер. К ним относятся сильно загрязненные отходы от вспомогательного оборудования. Количество таких отходов сравнительно невелико, они вторично, как правило, не перерабатываются и отправляются на сжигание. Здесь следует сделать большую оговорку. Во избежание синтеза ДО и ДПВ (См. Главу 2), о которых подробно сообщалось ранее, ни в коем случае нельзя сжигать в обычных условиях волокнистые и пленочные отходы из неизвестных синтетических материалов. Их можно и нужно подвергать высокотемпературному разложению только при температуре $\geq$ +1200-1400°С в течение 4-7 часов, например в аппарате Пурвокс или в электротермическом реакторе, т.е. в таких условиях когда полностью исключается возможность образования в качестве побочных продуктов супертоксикантов галоидированных ДО и ДПВ (или просто ДО и ДПВ).

К таким же загрязненным волокнистым материалам следует отнести такие отходы, получаемые из хлопка после прядения волокна для получения нетканых материалов, используемых в качестве утепляющего вкладыша для изготовления стеганных одеял, спальных мешков. Кроме того, гидрофильный природный полимер на основе клетчатки следует использовать для получения ваты всех видов, в том числе медицинской стерильной

ваты, микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), используемой в качестве дефицитного сорбента в химико-фармацевтическом производстве для удаления из человеческого организма холестерина, шлаков и других вредных веществ, вызывающих сужение и закупорку тонких кровеносных сосудов и в конечном итоге в качестве противоинсультного и противоинфарктного средства. Кроме того, препараты, выводящие радиоактивные изотопы, попавшие в человеческий организм после радиоактивного облучения, выводятся также специальными препаратами целлюлозы, содержащими большое количество карбоксильных групп (-COOH). В данном конкретном случае карбоксильные группы и играют роль активного сорбента радионуклида, т.е. происходит процесс:



МКЦ широко используется в качестве сорбента шлаков и других вредных веществ, в пищевой, в химико-фармацевтической и других отраслях промышленности. МКЦ получается гидролизом нативной или гидратцеллюлозы 2,5 н раствором HCl при температуре +105°C до предельного значения степени полимеризации (СП) (11). Далее этот продукт подвергается механическому измельчению и в виде белого тонкого порошка используется по назначению в качестве товарного продукта. Процесс получения МКЦ из отходов клетчатки может быть упрощен и выполнен практически без вредных выбросов на доступном недорогом оборудовании. На основе волокнистых отходов клетчатки может быть получена широкая гамма очень ценных и широко применяемых в различных отраслях хозяйственной деятельности человека товарных продуктов от загустителей и клеев, обладающих прекрасными универсальными, несравнимыми ни с одним клеем из синтетических материалов адгезионными свойствами до наполнителей во многих отраслях хозяйства. Подробно доступная технология переработки волокнистых природных материалов в ценные товарные продукты излагается в последующих главах.

Непрессованные волокнистые отходы получаются на участке между устройствами для намотки волокна и укладки ленты (например при производстве сорбирующего жгута из производных целлюлозы (8). Эти отходы направляются в химический цех для приготовления прядильного раствора (в случае ацетатных и триацетатных нитей и жгута) из вторичного сырья в специальном баке растворителе. Такие отходы вискозного и медно-аммиачного волокна после ряда препараций можно использовать для получения всех выше упомянутых ценнейших малотоннажных продуктов.

Повторно используемые отходы собираются в тележках. Содержимое разделяется в случае ацетатных и триацетатных волокон на четыре части при помощи резального устройства (8). Получаемые заготовки загружаются в бак-реактор. На практике перед загрузкой собирается партия таких отходов массой от 700 до 800 кг. Режим загрузки устанавливается таким образом, что на 300 л ацетона добавляется 100 кг волокнистых отходов с тем, чтобы загрузка отходов заканчивалась почти одновременно с подачей ацетона.

В производстве ацетатных и триацетатных нитей и наиболее распространенного ацетатного (условно называемого сигаретного) жгута волокнистые отходы составляют 10-13% от выпускаемой продукции. Примерно 96% (кроме текстурированных нитей) повторно растворяются для получения прядильного раствора.

Волокнистые отходы из синтетических (гидрофобных) материалов (полиамидов, полиэфиров, полиолефинов и т.п.) получаемых способом формования из расплава направляются в качестве вторичного сырья в прядильный цех для добавки к первичному сырью. Скажем прямо вторичное сырье направляется на прядильные места (на прядильные головки) к уже загруженной капроновой крошке и т.п. для плавления и формования синтетического волокна. Волокнистые отходы из полиамида (капрона, лавсана, нейлона) кроме того могут быть после соответствующей обработки и оформления принимать товарный вид мочалки. Такие мочалки, хотя и сравнительно с вискозными (или с другими целлюлозными) сравнительно мало гидрофильны, тем не менее они дольше служат, практически не истираются и очень прочны. Следует отметить, что из таких мочалок (капрон, нейлон, лавсан, полиэтилен) никогда не выделяются вредные для человека и окружающей природной среды вещества и они безвредны.

Волокнистые отходы образуются при формовании и текстильной переработки (крутки, перемотки, шлихтования, укладки и т.п.) и в процессе заправки прядильной машины. Их подразделяют на два вида - угары, образующиеся при заправке фильер (волокнообразующих устройств) и намотки нити на галеты и галетной рвани, возникающие в период заправки нити от галеты прядильной машины до заправки на прядильные паковки (т.е. приёмники нити).

При текстильной переработке (сковке, крутке, перемотке и сортировке) волокнистые отходы образуются за счет наличия дефектов на волокне: шишек и налетов, остатков на прядильной катушке, механических повреждений нитей (8). По возможности их перематывают на другие паковки, остальные срезают, накапливают в специальной таре и возвращают на повторное растворение. Волокна в виде отходов при текстильной переработке, полученные сухим способом из расплава могут направляться на расплав для добавки к первичному сырью для последующего формования волокна. На ряде предприятий разработаны способы использования безвозвратных отходов. В частности для получения штапельного волокна (т.е. специальным образом полученного волокна из коротких волоконец - штапелей в отличие от непрерывного филаментного волокна), для получения нетканных материалов, трикотажного полотна и т.п. Некачественные нити, образующиеся при производстве текстурированных нитей типа калон, текрен, таслон, комэлан, окэлан, компален бракуются по двум группам. Первая - нити, которые не отвечают по физико - механическим показателям (8) и формам намотки, техническим условиям; вторая - отходы (концы или "путанки"). Из первой группы получают трикотажное полотно типа интерлочное, жаккардное и набивное для изготовления верхних трикотажных изделий; из второй группы - нетканный материал, используемый как утепляющий материал, вкладыш для изготовления стеганных одеял, спальных мешков и т.п. Для получения трикотажного полотна применяются машины различных типов.

Из второй группы волокнистых отходов высокообъемных ацетатных нитей, а так же из лавсановых нитей получают нетканый материал на чесально-пробивном агрегате АПН-1800, который используется для стегания одеял и спальных мешков.

Кроме того, существуют способы получения пряжи для ручного вязания из некондиционной текстурированной нити. Резаные нити из отходов текстурированных нитей для обивочного материала применяются в смеси с шерстью при получении полушерстяной ваты для утепления одежды, набивки мебели и одеял. При этом следует отметить, что волокнистые отходы из природных полимерных материалов главным из которых является клетчатка и ее производные при длительной эксплуатации и хранении никогда не выделяют вредных для человека и для окружающей природной среды веществ (за счет длительного старения и даже

при возгорании) в отличие от полиуретановых или в отличие от волокон на основе галоидированных полиолефинов.

Технология переработки резаной нити из текстурированной нити для обивочного материала (нить обычно состоит из 89% ацетатной текстурированной нити и из 11% капроновой нити) двухстадийная: разрыхление и выпрямление путанных текстурированных нитей; резка выпрямленных нитей. Разрыхление и выпрямление проводится на волчке для рыхления капроновых волокон.

Отходы стекловолокна также используются. Так Полоцкий завод стеклянного волокна применяет отходы стекловолокна для получения кирпичей. Такие отходы вводятся в основную массу для замешивания кирпича. Получаемые изделия (готовые кирпичи) обладают более высокими физико-механическими показателями и на рынке у потребителя пользуются повышенным спросом о чем уже упоминалось.

Таким образом, практически полная переработка ТПО волокнистых материалов создает условия для безотходной технологии данного вида производства.

3.8. ТПО радиоактивных препаратов и их утилизация и возможные варианты переработки

К твердым радиоактивным отходам относятся не поддающиеся отмывке загрязненные материалы, использованная спецодежда, твердые отходы радиоактивных образцов. Все эти ТПО переносятся для вечного захоронения в бетонные траншеи и заливаются цементом. В зависимости от токсичности радиоактивных элементов они подразделяются на пять групп (12).

Группа А - изотопы с особо высокой радиотоксичностью:
Например: ^{210}Pb; ^{210}Po; ^{226}Ra; ^{228}Th; ^{230}Th; ^{232}Th; ^{232}U; ^{237}Np; ^{238}Pu; ^{239}Pu; ^{241}Am; ^{242}Cm

Группа Б - изотопы с высокой радиотоксичностью:
Например: ^{90}Sr; ^{106}Ru; ^{124}Sb; ^{126}J; ^{129}J; ^{131}J; ^{144}Ce; ^{170}Tm; ^{210}Bi; ^{223}Ra; ^{224}Ra; ^{227}Th; ^{234}Th; ^{230}U; ^{234}U; ^{235}U; ^{241}Ru

Группа В - изотопы со средней радиотоксичностью:
Например: ^{22}Na; ^{24}Na; ^{32}P; ^{35}S; ^{36}Cl; ^{54}Mn; ^{56}Mn; ^{59}Fe; ^{60}Co; ^{82}Br; ^{89}Sr; ^{91}Y; ^{90}Y; ^{95}Nb; ^{95}Zr; ^{105}Ru; ^{125}Sb; ^{132}J; ^{133}J; ^{134}J; ^{134}Cs; ^{137}Cs; ^{141}Ce; ^{171}Tm; ^{203}Sb; ^{206}Bi; ^{231}Th; ^{239}Np

Группа Г - изотопы с малой радиотоксичностью:
Например: ^{14}C; ^{38}Cl; ^{55}Fe; ^{64}Cu; ^{69}Zn; ^{71}Ge; ^{91}mY; ^{97}Zr; ^{96m}Tc; ^{99m}Tc; ^{131}Cs; ^{134m}Cs; ^{136}Cs

Группа Д - изотопы с наименьшей радиотоксичностью:
Например: ^{3}H

Все радиоактивные элементы, как известно, вызывают ионизирующее излучение. В ряде случаев твердые радиоактивные отходы вызывают двойную токсичность:

1. Собственно химическую токсичность вызванную химическими свойствами элементов и соединений, входящих в твердые радиоактивные отходы.
2. Радиоактивность иногда называемую радиотоксичностью.

Однако, применяемый у нас в бывшем Советском Союзе, а теперь в РФ способ захоронения ТПО радиоактивных материалов является далеко не оптимальным. По нашему убеждению

существуют физические способы дезактивации ТПО радиоактивных материалов. Для этого ТПО радиоактивных материалов подвергаются мощному лучевому воздействию в результате которого радиоактивный материал превращается в обычный не радиоактивный изотоп. Например, по ядерной реакции:

$$_1H^2 + \gamma \rightarrow {}_1H^1 + {}_0n^1$$

где $_1H^2$ - радиоактивный изотоп водорода, так называемый дейтерий; γ- поток γ излучения (мощный поток электромагнитных лучей); $_0n^1$ - нейтрон; $_1H^1$ - обычный нерадиоактивный изотоп водорода (13). Реальность такого предположения подтверждается следующим фактом. После Чернобыльской катастрофы одна из японских фирм предложила в 1986 году, тогда еще Советскому Союзу, полностью дезактивировать всю зараженную территорию примерно за 1-2 месяца взамен за возвращение Японии ранее принадлежащих ей островов. Разумеется такая дезактивация стоит очень дорого пока, но несомненно такой способ дезактивации радиоактивных материалов, те превращения радиоактивных материалов в обычные изотопы по действием сильного излучения в ряде стран существовали раньше и существуют сейчас. Широко применяемый у нас способ так называемый "дезактивации", заключающийся в физической смывке твердых радиоактивных частиц в т.ч. и с применением поверхностно-активных веществ является простым очковтирательством. И последствия Чернобыльской катастрофы полностью подтвердили этот факт. После такой "дезактивации" и соответствующего дозиметрического контроля за обработанными поверхностями, проведенными днем уже утром следующего дня дозиметрический контроль подтверждает наличие практически прежней радиоактивной заряженности.

Интересно отметить, что существуют даже биологические способы поглощения сравнительно небольшой радиации (α - ; $\downarrow$- и γ- излучения) некоторыми видами высших растений Planta. Так в частности существует один из представителей высших растений Neptunus, которое размножается вегетативным способом, не требует полива водой, не нуждается в сильном солнечном свете, поглощает радиацию в помещении, поглощает излучение телевизора, компьютера в значительной степени, выделяет иод. Растение Neptunus, полезно при заболевании щитовидной железы, живет 25 лет, не требует полива, и кроме того поглощает табачный дым, питается пылью и грязью из воздуха.

3.9. ТО медицинских учреждений и ветеринарных лечебных и научно-исследовательских организаций

В данную группу твердых отходов (ТО) входят все так называемые ТО больниц, поликлиник, а также все отходы ветеринарных и научно-исследовательских организаций. Эта группа включает все отработанные тампоны, использованные бинты после перевязки, хирургические твердые отходы, стоматологические отходы (в т.ч. отходы ткани организма животных и человека и т.п.). Все эти отходы очень опасны, если они будут просто выброшены на открытые не контролируемые свалки. Чем они опасны? Эти отходы являются особенно опасными при их разложении, т.к. они являются источниками опаснейших инфекционных заболеваний, которые порой в наших условиях средней полосы даже трудно вообразить. То, что зачастую делается у нас неофициально, а именно выбросы таких отходов на открытые свалки просто не допустимо. Только сравнительно большие территории, сравнительно низкие температуры в течение длительного периода времени и некоторые благоприятные факторы спасают нас от страшных эпидемий, многих инфекционных заболеваний. Однако, за последние годы такое накопление инфекций стало проявляться весьма часто. Так это проявилось отдельными вспышками холеры в засушливые жаркие годы в летний период 1972г., 1981г. Многие пляжи и водолечебницы на наших, а частично на бывших наших здравницах весьма часто закрыты по причинам вспышки венерических и инфекционных заболеваний. И к сожалению такие вспышки стали возникать все чаще и

чаще. Этому конечно способствует низкая культура отдыхающих к живущим гражданам в курортных поселках и городах. Разбрасывание бытовых отходов, повышенная влажность и температура способствуют процессам гниения всех этих отходов в курортной зоне. Отсюда распространение инфекционных и венерических заболеваний трихомонадного кольпита, сифилиса всех форм, гонореи и даже СПИДа.

Поэтому для того, чтобы обезопасить себя, весь персонал, всех отдыхающих и лечащихся и с целью соблюдения всех экологических требований следует для такой гарантированной безопасности перерабатывать все такие ТО в аппарате типа Пурвокс или в электротермическом реакторе с учетом предполагаемого объема переработки таких отходов. Эти аппараты позволяют полностью и гарантированно уничтожать такие отходы за счет высокотемпературной переработки ($t \geq$ +1200-1400°C) и тем самым обезопасить себя и всех окружающих, и прилегающую природную среду от возможности распространения всех опаснейших инфекционных заболеваний.

Итак, нами рассмотрены все основные виды твердых промышленных отходов (ТПО), их свойства и предложены способы их переработки. Разумеется некоторые свойства ТПО рассмотрены кратко. Детальное рассмотрение их свойств и способы переработки подробно разбирается в последующих главах. Это касается в первую очередь ТПО на основе твердых природных полимерных материалов. Эти материалы можно отнести к промышленным, так и к бытовым отходам. Но поскольку значительная часть этих ТПО образуется на основе ТБО, поэтому детально их свойства, а главное способы переработки рассматриваются в главах, посвященных ТБО.

Литература к Главе 3

1. Ф.Е. Никулин, Утилизация и очистка промышленных отходов, Л-д, Судостроение, 1980, с.12-30.
2. И. Винокуров, Экологическое земледелие и проблема диоксинов // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, 1997, с.27-31.
3. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, М., ГХИ, 1962, с.513-537.
4. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия, М., Химия, 1981, с.379-392.
5. Л. Штарке, Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс, Пер. с немецкого к.т.н. В.В. Михайлова, под ред. к.т.н. В.А. Брагинского, Л-д, Химия, Ленинградское отделение, 1987, с.34-37,39.
6. 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.145-155, с.17-70.
7. Reischl A., Reissinger M., Thoma H., Hutzinger O.,// Chemosphere, 1989, v.18, N1/6, p.561-568.
8. М.Т. Примкулов, К.С. Никольский, В.В. Буш, А.С. Худанян, Р.М. Мнацаканян, Технология производства ацетатных нитей и жгута, М., НМЦ Института развития профобразования, 1992, с.5-7, с.77-79.
9. Экологическая биотехнология, Под ред. К.Ф. Форстера и А.А. Дж.Вейза, Л-д, Химия, Лен.отд., (1990), с.243.
10. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н., Безотходная технология в промышленности, М., Стройиздат, 1986, с.109-158.
11. З.А. Роговин, Химия целлюлозы, М., Химия, 1972, с.170-172.
12. Большая Советская Энциклопедия, М., С.Э., 1975, т.21, с.346-349.
13. В.А. Киреев, Курс физической химии, ГХИ, М., 1955, с.778-780.

Глава 4
Твердые бытовые отходы (ТБО), их складирование, сепарация и сортировка по группам

4.1. Общие основные положения

Исследование свойств ТБО связано со значительными трудностями в виду большого числа составляющих компонентов. Это число меняется в зависимости от климатических условий, времени года, особенностей местности и т.п.. Так по данным М.И. Мягкова, Г.М.Алексеева (1) плотность ТБО колеблется от 0,06 до 0,45 т/м^3. При этом морфологический состав ТБО значительно меняется и по годам. Это связано разумеется с социально-экономическим положением населения и т.п. В осенне-зимний период содержание пищевых отходов превышает среднюю величину. Физико-химические характеристики ТБО двух крупнейших городов бывшего Советского Союза по данным работы (1), основанными на материалах 1967-1977 г.г. приводятся в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

Составляющий компонент ТБО	Москва	Харьков
Бумага	36,4	29,3
Пищевые отходы	36,8	47,0
Древесина	2	2
Текстильные отходы	5,8	3,4
Кожа, резина	1,6	2,1
Кости	1,3	1,3
Металлы	3,4	1,8
Камни	0,9	-
Стекло	5,6	-
Пластические массы	0,7	-
Прочее	-	-
Отсев менее 15 минут	6,3	5,8

Однако данные, приведенные в таблице 4.1 в какой-то мере следует считать устаревшими по ряду причин. За последние годы с 1988 по 1996 год произошли существенные изменения в социально-экономической жизни населения РФ. Появилось много товаров иностранного производства в соответствующей упаковке. Поэтому для более современной оценки свойств ТБО приводим состав ТБО г. Владимира, одного из средних городов РФ (2). Данные получены в 1995 году институтом Рудологии (Франция, г. Леваль) и Исследовательским институтом по окружающей среде IMOTEP (См. таблицу 4.3).

Таблица 4.2 (Из работы (1))

1	Пищевые отходы	Горючие отходы
Соотношение углерода (C) к азоту (N)	15,0	17,6

Таблица 4.3 (Данные Института Рудологии г.Леваль)

Составляющий компонент ТБО	Процентное содержание
Гниющие пищевые отходы (овощные очистки, остатки пищи	44
Целлюлозное волокно (бумага, картон)	22
Стекло	9
Металлы	8
Кожа, текстиль	5
Древесина	1
Шлаки, пыль	1
Пластические массы (упаковочные материалы)	5
Прочие ТБО	5

Итого, компоненты ТБО, которые должны быть направлены для биохимического разложения по данным 1966-1977г.г. составляет 77,6%. Для г. Владимира по данным 1995г. эти компоненты ТБО составляют 67%, т.е. значительно больше половины от веса всех ТБО.

Следует отметить очень важный фактор, о котором мы упоминали в главах, посвященных ТПО, хотя там эта часть ТПО составляет сравнительно небольшую часть ТПО от общего количества ТПО. ТБО представляет определенную опасность для здоровья всех граждан и для окружающей природной среды. ТБО также как и некоторая часть ТПО является весьма благоприятной средой для развития патогенной микрофлоры (брюшной тиф, дизентерия, туберкулез и т.д.) и даже средой для развития всей паразитической микрофауны и макрофауны. По данным работы (1) коли титр ТБО ~0,000004; титр протея несколько другого порядка менее 0,004. В ТБО, да и в некоторой части ТПО содержащей природные полимерные материалы и хранившиеся на несанкционированных открытых свалках часто обнаруживается гельминтофауна (яйца глистов). При плюсовой температуре, начиная с апреля в ТБО и в некоторой части ТПО в огромном количестве начинают размножаться переносчики инфекционных заболеваний (патогенной микрофлоры) и гельминтофауны, мухи и грызуны всех видов. Переносу этих страшных инфекционных заболеваний способствуют и размножившиеся в большом количестве крупные птицы в первую очередь вороны. ТБО, содержащие до 40-50% пищевых отходов при положительных температурах (начиная с апреля) в нашей средней полосе РФ начинают разлагаться, выделяя неприятный запах. В условиях достаточной аэрации начинается аэробное разложение таких ТБО, содержащих пищевые отходы, т.е. развитие и размножение аэробных бактерий. Это проявляется в постепенном разогревании слоев ТБО. Такое свойство ТБО используется для приготовления биомассы (компоста), прекрасного природного органического удобрения.

При сильной увлажненности и недостатке воздуха начинается процесс анаэробного разложения ТБО за счет развития анаэробных бактерий. Подробно, в деталях эти процессы и приемы экологической биотехнологии мы рассмотрим в отдельных последующих главах.

Несанкционированное, стихийное складирование ТБО без учета требований и приемов экологической биотехнологии вызывает выделение вредных химических (сероводород, индол, скатол и т.п.) и биохимических компонентов. Распространяющиеся растворы, содержащие вредные химические и биохимические препараты загрязняют почвенный слой, попадают в грунтовые воды, а затем в открытые водоемы. Особенно все эти несанкционированные свалки ТБО, содержащие пищевые отходы опасны в жаркое сухое время года при t>+25°C, когда очень усиливается развитие всех видов микро- и макрофлоры,

микро- и макрофауны и естественно идет интенсивно ферментация всех пищевых отходов и отходов природных полимерных материалов. При такой температуре t>+25°С сухой погоде создаются условия для интенсивного развития и распространения опаснейших инфекционных заболеваний холеры и чумы. Вот почему и опасны стихийные свалки ТБО не только для природной среды, но и для человека.

Как же наиболее правильно, безопасно и рационально использовать ТБО. ТБО перед их переработкой необходимо обязательно подвергнуть сепарации по группам, если таковая имеет смысл исходя из технико-экономических соображений. Затем каждую группу исходя из ее физико-химических свойств подвергнуть переработке. Если сепарация ТБО по группам, исходя из технико-экономических расчетов, нецелесообразна (например для мелких населенных пунктов, небольших поселков и городов), то такие ТБО необходимо подвергнуть переработке при очень высоких температурах ≥+1200-1400°С в течение 4-7 часов для того, чтобы обезопасить природную среду и человека от образования галоидированных ДО и ДПВ и полностью, и гарантированно уничтожить их. Кроме того, такие температуры гарантируют уничтожение споровых форм опаснейших инфекционных заболеваний. Для безопасной переработке ТБО не подвергнутых сепарации, мы предлагаем самый надежный способ - переработку ТБО в аппарате системы Пурвокс или в электротермическом реакторе (См. главу 1).

Итак, рассмотрим вопросы складирования и сепарации ТБО.

4.2. Основы складирования и сепарации ТБО. Технологические схемы ее проведения

Учитывая высокую химическую и санитарно-эпидемиологическую опасность неорганизованного складирования и хранения ТБО, перед выбором площадки для такого складирования необходимо тщательно рассмотреть ряд вопросов: особенности местности, рельеф местности, особенности геологического строения земных слоев предполагаемого места складирования и хранения ТБО, преобладающую розу ветров, особенности окружающего природного ландшафта. Только тщательный анализ всех этих факторов биогеоценоза, приведенный компетентными профессиональными специалистами и только после тщательной экологической экспертизы, выполненной независимыми экспертами-профессионалами можно останавливаться на выборе определенного участка для складирования, хранения и переработки ТБО. Каковы же основные требования к полигону ТБО?

1. Полигон для складирования и хранения ТБО ни в коем случае не должен заливаться паводковыми водами, т.е. он должен располагаться на определенной высоте по расположению к близлежащим водоемам. Это крайне необходимо из-за санитарно-эпидемиологических требований.
2. Полигон должен быть окружен солидными лесными массивами и направление преобладающей розы ветров должно быть таким, чтобы воздух с поверхности полигона не мог попасть на близлежащие населенные пункты.
3. Складирование и хранение ТБО должно производиться на подготовленное водонепроницаемое основание так, чтобы в процессе многолетней работы грунт был плотным (желательно толстый слой глины не менее 5 м.), не было бы вероятностей образования оползней, просачивания водных растворов с продуктами разложения.
4. ТБО должны складироваться и распределяться по участку сравнительно тонким слоем и этот слой должен быть уплотнен так, чтобы не было разноса мелких и легких частиц.
5. Недопустимо попадание грунтовых вод на основание полигона ДПО.

6. Высота слоя закладки ТБО не должна превышать 2 м. Уплотненные ТБО должны покрываться промежуточным слоем, который бы препятствовал уносу ветром мелких и легких фракций ТБО, а также препятствовал бы выходу на свободную поверхность развивающихся насекомых и в первую очередь мух.
7. ТБО должны складироваться, храниться и перемещаться на заранее спланированные участки (карты) по мере сепарации их и переработки.

Каковы основные требования с целью обеспечения санитарно-эпидемиологических норм при эксплуатации полигонов ТБО?

1. Засыпка ТБО (с учетом расположения карт) и наличие запаса материала для покрывающего слоя.
2. Недопущение сжигания ТБО на территории полигона.
3. Орошение карт с хранимыми ТБО в периоды пониженной пожароопасности в засушливый летний период.
4. Не допускается совместное складирование и хранение ТБО с даже единичными трупами животных, а также токсичных, взрывоопасных промышленных отходов. За правильной эксплуатацией полигонов ТБО осуществляется постоянный контроль соответствующими санитарными эпидемиологическими центрами и комитетами по охране природы.

Итак, по мнению ведущих российских и зарубежных специалистов наиболее современным экологическим и экономическим требованиям соответствует комплексная технология (1) переработки ТБО, соединяющая воедино комбинацию процесса сепарации и сортировки ТБО, процессов экологической биотехнологии, высокотемпературной переработки определенной фракции ТБО (при $t \geq$ +1200- 1400°С в течении 4-7 часов и захоронение не утилизируемой и экологически безопасной фракции ТБО).

При поступлении каждой порции ТБО необходимо производить тщательный осмотр поступивших ТБО, производить дозиметрический контроль каждой порции ТБО. Далее допускается выгрузка порции ТБО на заранее спланированный участок (карту). Порция ТБО подвергается перед переработкой сепарации по группам и сортировке. Сепарация и сортировка ТБО может производиться различными технологическими способами.

Например, поступающая порция ТБО подается на ленточный транспортер-питатель по которому движется порция ТБО и далее, по мере движения ленты металлические частицы улавливаются электромагнитными сепараторами (см. рис 3).

Рис. 3. Электромагнитные сепараторы с разгрузочной лентой.

После улавливания металлических частиц ТБО поступают на операцию дробления. Дробилки, применяемые для дробления ТБО могут быть различного типа. Например дробилки типа " Мультиротор" (Франция) (2). Для дробления ТБО необходимо учитывать тот фактор, что после отделения металла (точнее черного металла) в ТБО могут находиться камни, в лучшем случае кирпичи, в худшем булыжники, кости, стекло, различные виды пластических масс. Поэтому необходимо, чтобы элементы дробления дробилки (любого типа) выдерживали такую кратковременную экстремальную нагрузку. Двигатель с приводом

дробилки также должен иметь достаточный предел мощности (запас мощности) и должен быть готовым к таким максимальным нагрузкам. Вот здесь можно сделать (после отделения черных металлов) как наиболее опасных для дробления второй этап сортировки. А именно поставить на технологическом потоке пневматический (потоком воздуха) классификатор ТБО типа "ЗИГ-ЗАГ" (См. рис. 4).

Рис. 4. Воздушный классификатор типа "Зиг-Заг": I - подача мусора; II - отходящий воздух; III - тяжелая фракция; IV - легкая фракция.

Этот второй этап классификации следует использовать когда нет гарантии безаварийной работы дробилки при дроблении камней, костей, стекла и пластмасс. В этом случае твердые тяжелые части ТБО будут отделяться от легкой фракции. Однако есть у данного варианта и существенный недостаток. Вместе с камнями, стеклом, пластическими массами и костями в тяжелую фракцию попадут и пищевые отходы, что крайне нежелательно для дальнейшей переработки. В общем, каждый технолог и специалист выбирает свою технологическую схему, исходя из реальных конкретных условий работы.

На наш взгляд интересна технологическая схема переработки ТБО, приведенная в работе (2). По этой схеме порция ТБО поступает на два технологических потока (См. рис. 5). ТБО разгружаются на два питателя и транспортируются по этим линиям, на которых установлены электромагнитные сепараторы СЭ-1 конструкции ВНИИ коммунмаш. Отделенный черный металл попадает на прессование где из него получаются определенные изделия. Ширина ленты конвейеров, описанная в работе (2) составляет 1200 мм, скорость движения 1м/с. Над лентой конвейера и устанавливаются электромагнитные сепараторы. После отделения черного металла ТБО поступают на дробилки и далее по слабому наклону дробленные ТБО поступают на горизонтальный транспортер, питающий специальные биологические барабаны. В трех вращающихся барабанах происходит главная технологическая операция - приготовление биомассы-компоста. Однако, если грамотно и правильно рассматривать эту биомассу, то она так называется весьма условно. Это точнее только грязное сырье для получения экологически чистой биомассы. Это биомасса-компост получается способом экологической биотехнологии, описанной нами далее весьма подробно в последующих главах. Более того масса может содержать тяжелые (в первую очередь цветные) металлы (1) (Cu, Zn, Cr и т.д.), что крайне недопустимо, особенно содержание кадмия.

Биобарабан представляет из себя стальной пустотелый цилиндр. В работе (2) указываются размеры: длина 60 и диаметр - 4 м. Толщина стенки 20 мм. Впереди есть загрузочное устройство в виде неподвижной камеры. На торце барабана находится разгрузочный люк, который открывается с помощью электропривода. Внутри барабана вмонтирована система аэрации (специальная подача воздуха) и одновременно осуществляется удаление выделяющихся газов с помощью специальной системы отсоса. Внутри барабана кроме того производится орошение биомассы обеспечивающее требуемую влажность продукта. Вращение биобарабанов осуществляется от электрического привода.

Разумеется такая биотехнологическая схема переработки ТБО, приведенная на рис.5

Рис. 5. Проектная технологическая схема завода МПБО (г. Ленинград) (данные 1980 г.)
А - приемный бункер; Б - ленточный электромагнитный сепаратор; В - пакетировочный пресс; Г - дробилка; Д - горизонтальный вращающийся барабан; Е - контрольный грохот; 1-6 - смотровые люки.

очень далека от оптимальной биотехнологической схемы. Более того, такая масса является слишком грязной по следующим причинам:

1. В такой массе могут присутствовать цветные металлы: медь, цинк и т.п., т.к. производится отделение только черного металла с помощью электромагнитных сепараторов.
2. В такой массе могут присутствовать камни, стекло, пластические массы из синтетических полимерных материалов и, что самое неприятное, очень большое количество отработанных химических источников тока (ОХИТ), которые могут быть источниками образования хлора, а следовательно и источниками образования галоидированных ДО и ДПВ, т.е. самых опасных супертоксикантов в мире.

Кроме того, такая масса не является полноценным готовым компостом - биомассой, т.к. в такой массе не прошла до конца ферментация (см. последующие главы), и более того, применение такой массы представляет определенную микробиологическую опасность (см. также последующие главы), т.к. в такой массе может быть активная патогенная микрофлора и паразитическая гельминтофауна. И кроме всего прочего в такой массе могут содержаться тяжелые металлы, что также недопустимо.

В общем, такая технологическая схема переработки ТБО, приведенная на рис.5 далека от совершенства и от оптимальной схемы. Более того, как мы уже упоминали, такая грязная масса, засоренная камнями, пластмассами и с возможным присутствием тяжелых металлов не может с учетом современных требований без проведения дополнительной тщательной очистки, в первую очередь от тяжелых металлов, быть использована для получения истинно экологически чистой биомассы в качестве природного органического удобрения. И, кроме того, необходимо проведение всего цикла ферментации, чтобы такая биомасса была безопасной с микробиологической точки зрения (подробно биотехнология рассматривается в последующих главах).

Существуют самые разнообразные схемы разделения (сепарации) ТБО по фракциям. По мнению Л. Штарке (3), мокрый способ сепарации целесообразен тогда, когда компоненты ТБО представлены уже в так сказать обогащенном виде. А именно в процессе подготовки ТБО к переработке производится очистка и тонкое разделение (предварительная сепарация) ТБО (4). Процесс, созданный фирмой Bureau of Mines позволяет получать бумажную фракцию, содержащую почти 100% основного компонента (5) (6) (7). Однако, в большинстве рассмотренных нами технологических схем разделение ТБО на первой стадии осуществляется сухим способом. Для этого используется воздушные сепараторы (например, типа "Зиг-заг", приведенный на рис.4) и различные классификаторы. Фирма Kraus-Maffei (ФРГ) использует чаще всего сухие способы сепарации ТБО. Для разделения бумажной и пластмассовой фракции используется гидроразделитель, работа которого основана на различной гидрофильности разделяемых фракций ТБО. В этом агрегате составные фракции подвергаются дальнейшему измельчению. Бумажная фракция с помощью водного потока подвергается турбулентному движению (т.е. движению с завихрением) и выделяется

отдельно. Пластические массы вместе с отходами текстильных изделий образуют легко удаляемый верхний слой. Такой способ, как считают специалисты, рассчитан на отделение и возврат бумажных отходов. Одновременно он служит и для отделения и последующей переработки пластмасс. Технология фирмы Kraus-Maffei несомненно является более прогрессивной по сравнению с технологией указанной М.И. Мягковым и др. (2), где производится только на наш взгляд предварительная грубая сепарация от тяжелых черных металлов с помощью электромагнитных сепараторов и дробление. Определенный технологический интерес может представлять технологическая схема комбинированной сепарации ТБО, разработанной в г. Аахене (ФРГ). Здесь по схеме после магнитной сепарации черных металлов, просеивания крупные фракции ТБО измельчают и подвергают более глубокой сепарации. Легкая фракция (бумага и пластмасса) разделяется мокрым способом (см. рис.6) (8) (9).

Рис. 6. Установка для сепарации по группам мусора (ФРГ).

1 - разрыхляющая установка; 2,3 - мелкие сита; 4 - магнитный отделитель; 5 - резательно-валковый измельчитель; 6 - воздушный сепаратор; 7 - циклон; 8 - вентилятор с нижним дутьем; 9 - пыле-отделитель; 10 - поточный классификатор; 11 - фильтр для обезвоживания; 12 - концентратор; 13 - накопитель; 14 - насос; 15 - приспособление для выгрузки и обезвоживания; 16 - магнитный отделитель; 17,18 - установка для разделения по плотности; 19 - рифленые вальцы; 20,21 - оптико-механический прибор для сортировки.

I - бытовой мусор; II - зола, песок, органические соединения; III, IX, XIII - органические продукты; IV, XIV - железо; V - свежий воздух, VI - отработанный воздух; VII - мелкая пыль, VIII - циркули-рующий воздух; X - бумага, легкие пластмассы, текстиль; XI - промывная вода; XII - свежая вода; XV - цветные металлы; XVI - керамика; XVII - бесцветное стекло; XVIII - зеленое стекло; XIX - ко-ричневое стекло; XX - органическая составляющая, тяжелые пластмассы.

Целлюлозно-бумажная фракция набухает в воде. Переработка тяжелой фракции производится в классификаторе или в разделителе. Этот способ сепарации экономически выгоден при годовом объеме переработки ТБО 250 000 т. Ценным в данной схеме, как считает Л. Штарке), является то, что измельчение ТБО производится после отделения металлической фракции. Но с данным суждением можно не согласиться, так как такая последовательность операций характерна и для ранее упомянутых технологических схем в том числе и для схемы, приведенной на рис. 5.

Самой интересной и перспективной на наш взгляд представляет собой схема сепарации ТБО, представленная как схема сепарации RRR, приведенная на рис. 7 (10) (11) и применяемая по данным немецких специалистов в Стокгольме. По существу, такая же схема разделения ТБО, основанная на сухом способе отделения, разработана в США, в институте Франклина. По этой схеме ТБО дробятся в молотковой мельнице. Далее ТБО разделяются воздушными и магнитными сепараторами и классификаторами. Отдельные промежуточные фракции подвергаются дополнительному измельчению. Разделение пластических масс и бумаги производится в высоковольтном разделителе (12). В процессе сепарации ТБО играют

важную роль форма отходов, загрязненность их поверхности маслами, жирами и поверхностно-активными веществами. Степень сепарации может быть достигнута весьма высокая, более 96%. Это очень важно, т.к. примеси во вторичном сырье оказывают существенное влияние на последующие технологические свойства материала при его переработке. Согласно этой схемы пластмассовая фракция спрессовывается в рулон. В

Рис. 7. Технологическая схема процесса RRR для сепарации по группам ТБО.
1 - загрузочное устройство; 2 - шреддер; 3 - барабанные сита; 4 - магнитный отделитель; 5 - возду-ходувки; 6 - воздушные классификаторы; 7 - циклоны; 8 - фильтр; 9 - классификатор; 10 - мель-ницы; 11 - сита; 12 - флотационная ячейка; 13 - воздушная сушилка; 14 - нагреватель; I - сме-шанная органическая составляющая; II - олово; III - железо; IV - алюминий; V - цветные металлы; VI - смешанное стекло; VII - пластмассы; VIII - бумага.

Стокгольме такая технологическая схема по данным работы (3) успешно функционирует при производительности установки 120 000 т ТБО в год. В чем заключается ценность, перспективность и оптимальность схемы сепарации ТБО, приведенной на рис. 7? Ну, во-первых, данная схема позволяет глубоко разделять ТБО на практически однородные фракции. Более того, по данной схеме достигается разделение ТБО практически до отдельных компонентов. Это позволяет полностью перерабатывать ТБО с максимальным выходом ценных сырьевых продуктов и создавать таким образом из бесплатного сырья благодатную основу для организации и работы различных предприятий по производству ценных товарных продуктов. В наше время перспективность данной технологической схемы переработки ТБО заключается прежде всего в том, что она позволяет получать раздельно олово, алюминий, цветные металлы. Это особенно важно, когда во всем чувствуется дефицит цветных металлов. И, наконец, во-вторых, оптимальность данного технологического процесса заключается в том, что этот процесс позволяет достигнуть степени сепарации, приближающейся к 0,97 (т.е. почти к единице).

Сравнивая приведенные технологические схемы (см. рис. 5, 6, 7) между собой следует отметить, что схема, приведенная на рис. 5 и работающая с некоторыми добавлениями и усовершенствованиями, до сих пор в Санкт-Петербурге (1), на наш взгляд, в значительной степени, устарела и не отвечает современным экологическим требованиям.

4.3. Перспективность переработки фракции ТБО

Итак, после разделения ТБО на фракции, каждая из фракций поступает на последующую технологическую стадию - стадию переработки в конечный продукт. На основании данных, приведенных директором департамента природопользования администрации Владимирской области г. С. Алексеевым, в работе (13)[1] , из поступающих в год ТБО из Владимира 540 000 $м^3$ можно получить, по нашим расчетам, следующие количества ценных товарных продуктов.
50 000-60 000 т биологической массы[2] - компоста в качестве экологически чистого природного органического удобрения для всех видов почв.
10 000-12 000 т - стеклоизделий.
10 000-11 000 т - железа и железных изделий.
~ 7 000 т - пластических масс и изделий из них способом экструзии или литья.
И это еще далеко не полный перечень ценных товарных продуктов, которые можно получить из ТБО, поступающих за год в один из средних городов РФ Владимир. Если применить глубокое фракционное разделение ТБО (применив для разделения технологическую схему

процесса RRR, изображенную на рис. 7), то можно получить кроме вышеназванных компонентов и цветные металлы, причем раздельно, такие ценные металлы, как олово (Sn), алюминий (Al) и суммарную фракцию цветных металлов, которую нетрудно разделить на виды: свинец (Pb), медь (Cu) и т.д.. Мы считаем, что после предполагаемого пуска Центра технического захоронения в любом благоразумном варианте или какого-либо другого полигона по переработке ТБО с глубоким разделением по фракциям, предприимчивым молодым предпринимателям нужно, все взвесив, все рассчитав, очень основательно, начинать свое дело. Главное дешевое сырье и широкий ассортимент получаемых ценных продуктов от экологически чистого, дефицитного для среднего класса органического природного удобрения биомассы-компоста до широкого ассортимента товаров из металла, пластических масс, стекла и т.п.. Одна только биомасса-компост, составляющий по весу 60-70% от общего количества ТБО, поступающих за год (включая все целлюлозно-бумажные отходы) при цене биомассы в 2 раза дешевле животного навоза, т.е. по цене 100 000 рублей за одну тонну (по ценам 1996 - начало 1997 г.г.) может дать за один год прибыль в несколько миллиардов рублей. От продажи такой продукции можно получить до 6 миллиардов рублей за вычетом расходов на приобретение оборудования (один бульдозер для перемешивания и перемещения биомассы, одна или две дробилки), на оплату обслуживающего персонала и на приобретение биодобавок для разложения биомассы (с целью ускорения разложения). Подробно технология получения такого природного органического удобрения изложена в последующих главах.

Литература к Главе 4

1. В. Ульянов, О существующих методах обезвреживания твердых бытовых отходов // Экологический бюллетень "Чистая земля", Владимир, Спец. выпуск, №1, 1997, с.22-27.
2. М.И. Мягков, Г.И. Алексеев, В.А. Ольшанецкий, Твердые бытовые отходы, Л-д, Стройиздат, 1978, с.51, 69.
3. Л. Штарке, Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс, Пер. с немец., к.х.н. В.В. Михайлова, Л-д, Химия, (Лен. отд.), 1987, с.30-33.
4. Schenkol W. // Chem. - Ing. - Techn. 1977, jg.49, №12, s. 966-969.
5. Baum B., Parker C.H. // SPEJ., 1973, v.29, №5, p.41-45.
6. Mod. Plast. Int., 1975, v.5, №10, p.64-66.
7. Sinn H // Chem.- Ing.- Techn., 1974, Jg.46, № 5, s.576-579.
8. Chem.- Ing.- Techn., 1975, Jg.47, №13, s.A384.
9. Hoberg H., Schulz E. // Aufbereitungstechnic, 1977, jg.18, №1, s.1-5.
10. Wasser, Luft und Betrilb., 1979, jg.23, №10, s.46-47.
11. Mod. Plast. Int., 1977, v.7, №11, p.11-13.
12. Firnhaber R.B. // VDI-Nachr., 1974, jg.28, №5, s.1-2.
13. С. Алексеев, Что такое ЦТЗ? // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, №1, 1997, с.1-5.

Сноски

1. Данные получены и обработаны Институтом Рудологии (Франция) в 1995 году
2. 50 000-60 000 т в год можно получить готовой биомассы при глубокой сепарации ТБО. Выход сырья для получения биомассы из общего годового поступления ТБО в количестве ~135 000 т составляет ~90 000 т. В процессе переработки способом экологической биотехнологии из такого количества образуется 50 000 - 60 000 т биомассы.

Глава 5
Переработка ТПО** и ТБО после проведения сепарации ТБО по группам

Таким образом, после проведения глубокой сепарации ТБО по фракциям, мы можем получить, как уже упоминалось, следующие виды сырья по данным С. Алексеева (1) за год (в среднем):

1. Смесь пищевых природных материалов (овощные очистки, остатки пищи, кости и т.п. - гниющие пищевые отходы - 59 400 т.
2. Целлюлозное волокно (картон, бумага) - 29 700 т.
3. Древесина - 1 350 т.
4. Стекло - 12 150 т.
5. Железо - 10 800 т.
6. Пластические массы - 6 750 т.

Первые два вида сырья: смесь пищевых природных материалов (гниющие пищевые отходы) и целлюлозное волокно (точнее смесь бумаги и картона) - это главные составные части - основное сырье для получения биомассы-компоста, экологически чистого природного органического удобрения для всех видов почвы.

Отходы древесины могут быть переработаны по нескольким вариантам. Если есть соответствующее оборудование, то следует получать ДСП, ДВП материалы по технологиям, изложенным ранее. Если такого оборудования нет, с учетом всех конкретных технико-экономических соображений, можно и нужно древесные отходы после дробления до определенной величины смешивать с первыми двумя видами отходов, т.е. с пищевыми отходами и с дробленым целлюлозным волокном (целлюлозно-бумажные и картонные отходы) и способом экологической биотехнологии получать биомассу-компост по ниже излагаемому способу.

Целлюлозное волокно, точнее картон и бумагу, представляющие собой один из видов твердых промышленных отходов**, как более чистые целлюлозосодержащие компоненты разумеется следует перерабатывать химико-технологическим способом в различные товарные продукты: натрийкарбокметилцеллюлозу (NaКМЦ), микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и т.п., но только в том случае, если пригодность технического образца целлюлозного материала (имеется в виду усредненный показатель) к данной химико-технологической переработке дает технически приемлемую реакционную способность этого материала (см. работу (24) стр. 6-7). Если при технологическом опробовании к данной конкретной химико-технологической переработке данный образец целлюлозного материала дает технически неприемлемую реакционную способность (например, значительную мутность, высокое содержание гелеобразных частиц, слабая адгезионная способность для Na-КМЦ), то такой целлюлозный материал, естественно, целесообразнее перерабатывать способом экологической биотехнологии в биомассу вместе с дробленными отходами древесины и с гниющими пищевыми отходами. Чем же можно объяснить низкую технически неприемлемую реакционную способность целлюлозного материала? Прежде всего наличием большого количества примесей, лигнина и других природных поли- и олигомерных химических спутников. Точно также и отходы древесины, содержащие большое количество лигнина и других природных продуктов не позволят получить даже низкокачественные продукты - Na-КМЦ, МКЦ, оксиэтилцеллюлозу, оксипропил-целлюлозу, метилцеллюлозу, а также многие другие производные целлюлозы в зависимости от реальных конкретных условий и от условий рынка.

Из опыта работы зарубежных фирм известно, что для того, чтобы удержаться на плаву в условиях резко меняющейся рыночной экономики, необходимо выпускать очень широкий ассортимент ценных товарных продуктов и работать так, чтобы можно было без существенных материальных затрат переключаться с одного вида выпускаемого продукта на другой в тех же условиях и зачастую на том же оборудовании. Естественно, необходимо иметь возможность приобретать без убытков сырье, и иметь скажем основной вид сырья - целлюлозный материал стабильно.

Итак, рассмотрим в деталях экологическую биотехнологию переработки значительной части ТБО (порядка по данным С. Алексеева (1) для средних городов РФ ~67% от общей массы поступающих за год) и части ТПО ряда промышленных предприятий.

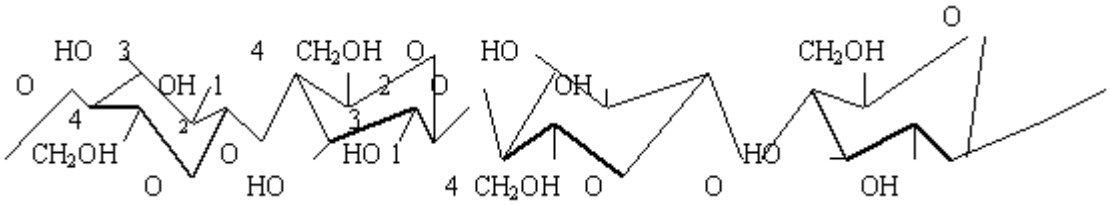
5.1. Переработка пищевых отходов, целлюлозно-бумажных, картонных и древесных отходов способом экологической биотехнологии

В состав данной фракции ТБО входят все природные материалы, представляющие собой следующие вещества:

1. Высокомолекулярные полисахариды (целлюлоза (клетчатка), главная составная часть высших растений Planta, содержащаяся в целлюлозно-бумажных, картонных и древесных отходах и ее спутники: амилоза и амилопектин, содержащиеся во многих пищевых отходах растительного происхождения).
2. Олигомерные мономерные природные вещества растительного происхождения.
3. Лигнин - сложное органическое вещество ароматического ряда, содержащееся в древесине и в тканях других высших растений, в целлюлозно-бумажных и картонных отходах, не растворимое в воде, щелочах, кислотах, органических растворителях.
4. Некоторое небольшое количество белков, содержащихся в костях и в других отходах животного происхождения тоже высокомолекулярных соединений, построенных из аминокислот (белок - важнейшее вещество живой клетки, выполняющее многообразные функции).

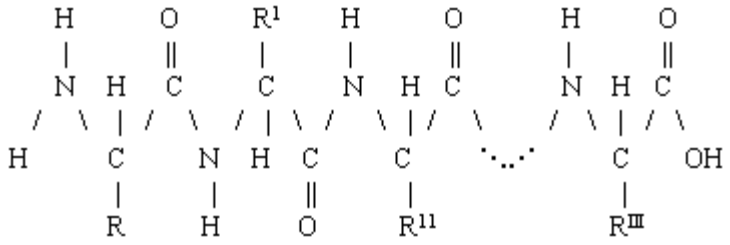
Итак, в состав сырья для получения экологически чистого природного органического удобрения, которое во всем мире используется для любых видов почвы входят все вышеназванные компоненты, которые можно изобразить в следующем виде:

1. Полисахарид целлюлоза по К.С. Минскеру и др. (2)



2. Белок по А.А. Петрову и др. (3) является сложным высокомолекулярным органическим природным соединением, построенным из остатков аминокислот, соединенных амидными связями, содержит отдельные пептидные звенья

—NH—CHR
|
CO—, отличающиеся боковыми группами (R):



3. Спутники целлюлозы, пентозаны, пектиновые вещества и другие полисахариды (5).
4. Различные омегомерные сахариды, содержащиеся в растительных материалах, а также моносахариды (монозы): пентозы $C_5H_{10}O_5$ и гексозы $C_6H_{12}O_6$.
5. Лигнин, представляющий собой аморфный, светло-желто-коричневую массу, термопластичную в воде и нерастворимую в концентрированной серной кислоте. Он для хвойной древесины принадлежит к группе природных [C_6C_3] - соединений. В противоположность клетчатки молекула лигнина построена из различных C_9 - элементов (4). Все эти группы химических соединений: поли-, олиго-, моносахариды, белки, лигнин относятся к природным продуктам, т.е. являются продуктами биосинтеза, происходящего в природе под воздействием солнечной радиации. Следует подчеркнуть, что к данному виду сырья не относится ни один продукт синтетической химии. Все эти продукты биологической химии - биохимии.

Итак, разберем подробно способы получения органического природного биохимического экологически чистого удобрения биомассы-компоста.

Экологическая биотехнология - это специфическое применение биотехнологии для решения проблемы защиты окружающей природной среды, включая такие как переработка отходов, борьба с загрязнениями и соединение биотехнологических способов с небиологическими технологиями (6). Европейская биотехнологическая федерация определяет биотехнологию как совместное использование биохимии, микробиологии и химической технологии для технологического применения полезных качеств микроорганизмов и культур тканей (7).

Каковы же биохимические аспекты экологической биотехнологии? Процесс биологического и биохимического разложения всех вышеупомянутых природных компонентов это сложнейший процесс биоразложения и биодеструкции (6).

Основные параметры биотехнологии

1. Главным параметром биотехнологии является соотношение важных химических элементов углерода C к азоту N в массовых частях. Это соотношение C/N в субстрате (т.е. в общем комплексе природных, органических соединений), подвергающемуся биоразложению должно составлять от 25/1 до 30/1. Если это соотношение не существует, то его необходимо обязательно достигнуть введением того или иного компонента. Например, доказано и экспериментально подтверждено, что при соотношении (6) $C/N \geq 55/1$ достижение этой величины лимитируется процессом аэробного разложения. В течение этой стадии повышение температуры до +80°C и присутствие антимикробных препаратов абиотического происхождения приводит к гибели или инактивации патогенных микроорганизмов таких как Salmonella spp. и вируса, личинок насекомых и семян растений. Т.е. температура биодеградации является индикатором работы системы.
2. Строго регламентируется размер частиц субстрата, подвергаемого биодеградации. Размер частиц составляет по максимальной величине 12,5 мм для систем с

перемешиванием и принудительной аэрации и 50 мм для компостных рядов в случае естественной аэрации.

3. Строго регламентируется влажность массы при биодеградации для аэробного компостирования (т.е. при доступе воздуха) она составляет 50-60%.
4. Регламентируется свободный объем биомассы. Он должен составлять около 30%.
5. Размеры для компостного ряда (для нас более приемлемого) должны составлять следующие величины:

   а) высота - 1,5 м,
   б) ширина - 2,5 м для биомассы и компостных рядов,
   в) длина любая и зависит от площади полигона ТБО или ТП и БО.

6. Порог температуры биоразложения (компостирования) массы является температура +60 - +70°С. Превышение температуры +60 - +70°С, скажем на +10°С, является недопустимым, т.к. происходит гибель значительной части микрофлоры, микрофауны, макрофлоры и макрофауны, и происходит денатурация микробных и грибных ферментов. С одной стороны - при максимальных температурах гибнет опасная патогенная флора, т.е. происходит в значительной степени стерилизация биомассы, но одновременно происходит и гибель полезных представителей микрофлоры, микрофауны, макрофлоры и макрофауны и, кроме того, частично разрушаются ферменты, что в общем нежелательно. Кроме того, при высоких температурах погибают многие паразитические формы фауны в том числе наиболее распространенная гельминтофауна, опасная для человека и многих теплокровных животных. Другая крайность - низкие температуры тормозят процессы биохимического разложения. Поэтому для выбора оптимального температурного режима биотехнологического способа переработки выше названных природных компонентов необходимо в каждом конкретном случае исходить из реальных условий. Если возможно попадание в перерабатываемую массу патогенной флоры и паразитической гельминтофауны, то максимум температуры биодеградации нужно держать на верхнем пределе. Если такой возможности нет (второй вариант менее вероятен), то максимум температуры следует держать на нижнем пределе. Оптимум максимальной температуры биодеградации природных материалов считается +55 - +60°С (6).
7. Доступ кислорода воздуха способствует процессу биодеградации, т.е. должна существовать определенная естественная или искусственная аэрация. При этом аэрация должна быть в пределах 0,6 - 1,8 $м^3$ воздуха в сутки на 1 кг летучей части от твердых веществ. В этих условиях должна происходить аэробная биодеградация, т.е. деградация (распад, разрушение) за счет развития аэробных бактерий и других биологических и биохимических факторов. Однако, существует довольно распространенное утверждение, основанное на научных фактах, что на первой стадии биодеградации целесообразно преимущественное развитие анаэробных бактерий или анаэробная биодеградация. Следует заметить, что "чистой" аэробной или "чистой" анаэробной биодеградации практически не существует. Модно говорить лишь об относительном преимущественном развитии тех или других видов бактерий (т.е. бактерий, развивающихся при доступе воздуха - аэробных бактерий и развивающихся без доступа воздуха - анаэробных). Почему в последние годы анаэробная биодеградация природных материалов на первой стадии биодеградации является более предпочтительней. Во-первых, при повышенной влажности (более 50-60%) происходит в наибольшей степени набухание всех целлюлозосодержащих и лигниносодержащих компонентов. А когда достигается повышенное набухание, то уже после этого возможно целесообразно перейти к аэробной биодеградации. Кроме того, в водной среде на первых порах осуществляется лучший транспорт многих

биохимических компонентов в том числе грибных и бактериальных ферментов ко всем видам субстрата (веществ биомассы).

Следует учесть, что при закладке биомассы на биологическое разложение количество ее в конце процесса снижается на 35-40% от первоначального количества и выделяется ряд органических веществ на промежуточной стадии (в том числе так называемый биогаз, главной составной частью которого является метан CH_4). При этом на этой стадии его можно использовать как биотопливо. Однако это потребует дополнительное оборудование и следовательно большие материальные затраты. Без больших затрат можно проводить биодеградацию до получения биомассы (компоста) пригодной в качестве сравнительно недорогого (по сравнению с навозом) природного экологически чистого органического удобрения, пользующегося повышенным спросом у обывателей, особенно у садоводов и огородников всех разновидностей.

Однозначно сделать правильный выбор режима ферментации (аэробной или анаэробной) не всегда представляется возможным. Так Линч показал, что продукты анаэробной ферментации соломы ингибируют рост корней ячменя, в то же время , как при аэробной биодеградации образуются продукты, стимулирующие рост корней ячменя (6). В аэробных условиях солома разрушается быстрее и с меньшим накоплением водо-растворимых органических соединений. При анаэробных условиях накапливается много органических соединений в том числе много уксусной кислоты, образующейся через ацетальдегид, что является нежелательным. Поэтому, эти данные и результаты, полученные нами (аналогичные данным Линча) подтверждают ранее изложенные концепции, заключающиеся в следующем:

1. На первой стадии, по-видимому, более целесообразно сделать так сказать затравку и проводить сначала анаэробное разложение с целью интенсификации транспорта биореагентов (ферментов различного происхождения) и для набухания целлюлозосодержащих и лигниносодержащих субстратов. Практически это означает очень обильное орошение компостного ряда водой в течение 2-3 недель.
2. На второй стадии процесс биодеградации необходимо перевести из анаэробного режима в аэробный для того, чтобы в меньшей степени накапливались органические компоненты, в первую очередь уксусная кислота, и по возможности доводить разложение до конечного стабильного продукта биомассы (с потерей 35-40% от первоначальной массы) и выделения диоксида углерода и воды. Показателем стабильности продукта и завершенности процесса биодеградации, как уже указывалось, есть стабильность температуры биомассы, близкой к температуре окружающей среды.

Итак, исходным сырьем для получения биомассы являются полисахариды; олигосахариды и моносахариды, а также лигнин; содержащиеся в пищевых отходах, целлюлозно-бумажных и картонных, а также в древесных отходах. Все это компоненты, дающие углерод - С. Остатки животных отходов: мелкие и крупные кости, рыбные кости - это в основном компоненты дающие азот - N. Все эти животные отходы в значительной мере имеют белковую природу. Соотношение углерода - С к азоту - N в общей массе исходного сырья субстрата, по данным взятым нами из книги М.И. Мягкова и др. (2), составляет от 15 до 18. Это означает, что в исходную массу можно добавлять, после соответствующего подсчета, некоторое количество компонентов дающих углерод. Например, некоторое строго определенное согласно расчета количество дробленых древесных отходов или целлюлозно-бумажных или картонных отходов. Т.е. необходимо в любом случае для правильного ведения процесса довести соотношение C/N до величины 25/1 - 30/1 - главное соотношение для нормального протекания процесса биодеградации, согласно режима экологической биотехнологии. Если не хватает азота, то следует добавить также после соответствующего пересчета

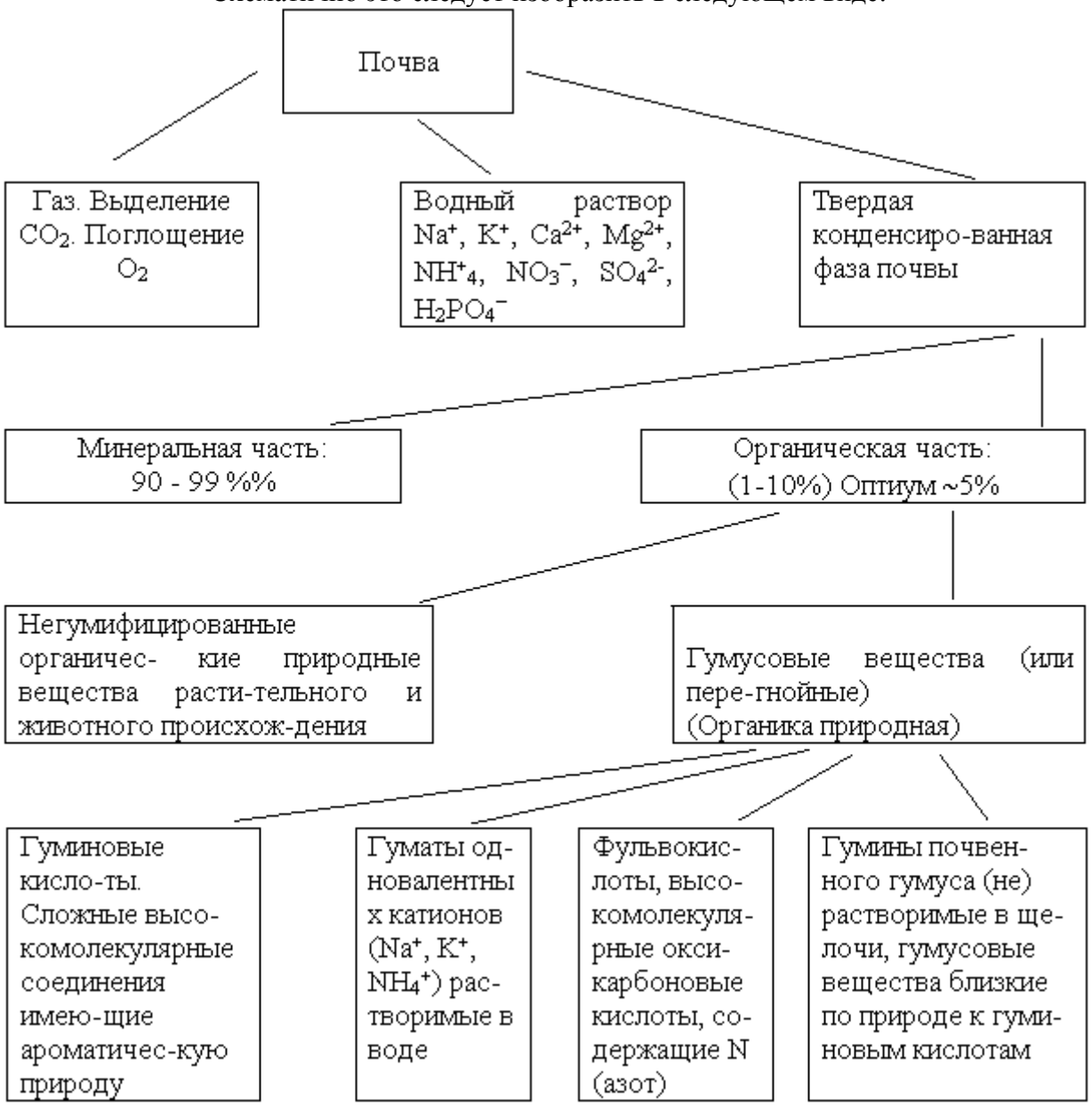
определенное количество белкового субстрата или носителя мочевины (и следовательно азота N) навоза (который является одновременно носителем бактериальных ферментов, микрофауны и микрофлоры, что и было показано одним из авторов данной книги несколько раз экспериментально).

Таким образом, процесс разложения полисахаридов и одного из важнейших из них целлюлозы как биополимера - продукта биохимии (природного полимера) по Имшенецкому происходит за счет биодеградации с образованием гидролитических фрагментов (8) и моносахаридов. Этот процесс происходит за счет фермента целлюлазы, который продуцируется аэробными и анаэробными бактериями. Почвенные бактерии и грибы - основные агенты, обеспечивающие гидролиз полисахаридов и в частности целлюлозы и ее спутников и их производных. Этот процесс идет через образование гумуса. Образование гумуса, по Имшенецкому в почве связано в первую очередь с разрушением целлюлозы. А гумус, сложнейший органический компонент почвы - основа ее плодородия. Целлюлозные бактерии играют большую роль в создании прочной структуры почвы, столь необходимой для ее плодородия. Основой структуры почвы, по В.Р. Вильямсу (9), является ее структура и в первую очередь комковатость почвы. Почва по В.Р. Вильямсу - производное жизни. В 60-х годах текущего столетия появились так называемые структурообразующие удобрения - вещества, вызывающие агрегирование почвенных частиц тяжелых глинистых, суглинистых, песчаных, супесчаных и других видов почв. В качестве структурообразующих удобрений используются гуминовые соединения и различные производные целлюлозы (10). Однако, высокая цена этих удобрений ограничивает зачастую возможность их применения. Производные целлюлозы (имеется в виду обычные промышленные АЦ, АБЦ, Na-КМЦ и т.п., не содержащие тяжелых металлов), по данным Института Химии АН Таджикской ССР, являются структурообразователями почвы и не выделяют при их попадании и разложении в почву токсических веществ (11). Как раньше, так и сейчас особенно необходимо усиленно вносить природные органические удобрения, чтобы всеми возможными силами препятствовать разрушению (эрозии) почв, которая наблюдается почти повсеместно. Это наш с Вами, дорогой читатель, прямой гражданский и общечеловеческий долг перед детьми и внуками.

Для правильного, осмысленного понимания данного этапа излагаемой работы нам следует рассмотреть вкратце состав почвы (в общих чертах). Итак, по Б.А. Ягодину почвенный слой почвы состоит из трех основных компонентов (12):

1. Твердая фаза почвы, представляющая собой многокомпонентный комплекс конденсированной фазы почвы. Главными компонентами комплекса являются: минеральная часть почвы и органическая часть.
2. Водный раствор Na^+; K^+: Ca^{++}; Mg^{++}; NH_4^+; NO_3^-; SO_4^{2-}; $H_2PO_4^-$.
3. Газ (выделение CO_2, поглощение O_2).

Схематично это следует изобразить в следующем виде:



Таким образом выглядит биохимическая и физико-химическая схема составных частей почвы, этот сравнительно тонкий слой поверхности суши, переработанный многогранной деятельностью живых существ. Почвенный слой - это трехфазный слой как уже показано на схеме. Твердые частицы почвенного слоя пронизаны порами и полостями, заполненными частично водными растворами выше упомянутых веществ, частично воздухом, содержащим CO_2, O_2 (и азот N_2). Поэтому почву населяют как мелкие водные, так и воздухо-дышащие организмы. Объем мелких полостей почвы между комочками - важнейшая ее характеристика (комковатость) о чем, в свое время настаивал В.Р. Вильямс. Эти полости в рыхлых почвах могут составлять многие проценты. В плотных несформированных почвах их меньше. В этих порах и на поверхности комочков почвенного слоя обитает огромное множество микроскопических организмов: бактерий многих видов, различных грибов, простейших, крупных червей Annelida, членистоногих. Животные покрупнее прокладывают в почвенном слое ходы сами. Одновременно весь почвенный слой пронизан корнями высших растений (Planta). Глубина почвы определяется глубиной проникновения корней высших растений и деятельностью роющих животных. Обычно глубина почвенного слоя составляет на обрабатываемых сельскохозяйственных землях до 1,5 м. Но зачастую этот слой может быть значительно меньше.

В почвенных полостях всегда содержится воздух, насыщенный водяным паром, состав воздуха обогащен диоксидом углерода CO_2 и сравнительно обеднен кислородом O_2. Соотношение воздуха с CO_2 и воды в виде водного раствора многих компонентов постоянно меняется и зависит от времени года и погодных условий. При этом колебания температуры почвенного слоя очень значительны у поверхности, но постепенно сглаживаются по мере углубления в почву. Основная особенность почвенного слоя - это постоянный динамизм, движение, поступление органических веществ за счет негумифицированных органических высокомолекулярных веществ растительного и животного происхождения, за счет отмирающих корней растений, опадающей листвы (все это источники углерода - C) и разлагающихся отмерших животных (источники азота - N).

Почвенный слой - это ценнейший источник энергии для всех животных и растений, для бактерий, грибов всех видов, многих животных. Почвенный слой - это самая насыщенная жизнью среда. Поэтому, качество почвенного слоя, плодородие почвы зависит от общей культуры земледелия, от длительности возделывания земли, от правильного рационального, научно-обоснованного землепользования. Качество почвы зависит от продолжительности возделывания земли и общей культуры землепользования. Пользуясь тем или иным земельным угодьем, человек берет из земли все необходимое для его жизни. А именно, зерно, корнеплоды, много других овощей, ягоды, фрукты и т.д.. Т.е. человек берет из земли, из почвы многие органические и неорганические вещества. Поэтому, чтобы не было истощения почвенного слоя земли необходимо регулярно и постоянно вносить в почву примерно то же самое количество органических и неорганических веществ в виде удобрений. Только высокая культура земледелия и высокая культура общего землепользования, заключающаяся в постоянном и регулярном внесении всех необходимых удобрений, в правильно научно-обоснованном соблюдении последовательности возделывания культур, т.е. в правильно организованном севообороте, только весь этот комплекс мер может повышать плодородие почвы. В тоже время варварское, потребительское отношение к земле приводит к обеднению почвенного слоя, деградации почвы и в конечном итоге, в результате бездумного обращения к земле, может привести к эрозии почвы даже очень плодородной и богатой вначале землепользования. Под эрозией почвы понимается процесс разрушения и выноса плодородного слоя водой или ветром и соответственно эрозия называется водной или ветровой эрозией. Необходимо, чтобы процесс разрушения почвенного плодородия шел медленнее процесса восстановления плодородия, а для этого необходимо именно научно-обоснованное землепользование.

Поэтому, в течение многих лет, начиная с 1976г. с некоторыми перерывами нами проводились исследования по возможности использования следующих органических материалов природного происхождения для внесения в почву. Нами была исследована возможность внесения следующих компонентов:

1. Твердых целлюлозно-бумажных отходов (ТЦБО) и твердых отходов производства сложных эфиров целлюлозы (ТОПСЭЦ).
2. Твердых производственных отходов древесины (ксилемы) в виде опилок, стружки и дробленой древесной коры, т.е. твердых древесных отходов (ТДО).
3. Волокнистых отходов производства хлопковой целлюлозы, применяемой для производства сложных эфиров целлюлозы для пластмасс.
4. Части твердых бытовых отходов (ТБО), состоящих из отходов бумаги, картона, древесины и пищевых отходов.

Было исследовано влияние введения этих материалов на изменение внешнего вида, на изменение структурного вида почвенного слоя, на появление и усиление комковатости исходных бесструктурных глинистых почв. Разумеется ниже описываемые эксперименты не

являются этапом проведения экологической биотехнологии, а являются предварительным исследованием.

Экспериментально нами было установлено и подтверждены данные других исследователей, что кусочки различных препаратов целлюлозы, а также измельченные до 2-4 см листы бумаги и картона, пищевые отходы, в т.ч. мелкие кости рыбы и птицы измельченные до размера 2-5 см, заложенные в бесструктурную пластовую глинистую почву осенью (сентябрь-октябрь) при влажной погоде, пролежав осень и зиму к весне перегнивают. На месте закладки отходов весной всегда наблюдались колонии диких дождевых червей Annelida и всегда (обычно в конце апреля) образовывались на месте грубой некультивированной, бесструктурной почвы, не содержащей комочков очаги комковатости и одновременно изменялся цвет пластовой глины из коричневого становился более темный. В самом начале первых испытаний вместе с целлюлозными волокнами из бумаги, картона, хлопкового линта закладывались кусочки сложных эфиров древесной и хлопковой целлюлозы (СЭД и ХЦ) с массовой долью связанной уксусной кислоты 50-57%, ацетобутираты целлюлозы для алюнита и пластмасс, ацетофталаты целлюлозы. При этом СЭД и ХЦ имели слабую кислотность (pH $\approx$4-5). Размеры СЭД и ХЦ были до 4-5 см по максимуму. В течение трех лет подряд были подтверждены данные Имшенецкого о том, что процесс разложения СЭД и ХЦ идет сравнительно медленно. При этом при наличии в почвенном слое смеси целлюлозы (в виде бумаги, хлопка или картона), а также при наличии в том же месте СЭД и ХЦ всегда наблюдается так называемый диакустический рост. Т.е. всегда идет в первую очередь разрушение немодифицированного химически целлюлозного волокна в виде хлопка, кусочков бумаги и картона и уже после полного исчерпания целлюлозного волокна начинают медленно разрушаться в течение двух иногда трех лет СЭД и ХЦ. Т.е. разрушение СЭД и ХЦ длится очень медленно в течение 2-3 лет, что и подтверждает данные Имшенецкого. Это наблюдается и при раздельном введении целлюлозного волокна и СЭД и ХЦ. Всегда разрушение СЭД и ХЦ длится 2-3 года. Это можно объяснить различными причинами:

1. СЭД и ХЦ имеют более плотную макро- и микроструктуру.
2. СЭД и ХЦ отличаются от нативной (природной) целлюлозы химическим составом. Иначе говоря, введение кислотного остатка ацила в макромолекулу целлюлозы препятствует биохимическому разложению природного полимера. Процесс разложения СЭД и ХЦ зависит от проникновения биохимических агентов внутрь образцов (8).

Биодеградация (компостирование) - это экзотермический процесс биологического и биохимического разложения высокомолекулярных и олигомерных природных веществ и одновременно процесс синтеза ряда низкомолекулярных веществ в том числе ацетальдегида (CH_3CHO) и далее уксусной кислоты (CH_3COOH), и далее вплоть до образования диоксида углерода CO_2 и воды H_2O. Все это нами было подтверждено экспериментально, в т.ч. хроматографически с участием З.А. Беловой. В этом процессе смешанный, точнее комбинированный субстрат подвергается биодеградации и биохимическому, а также биологическому разложению и одновременно происходит синтез под воздействием смешанной популяции микро- и макрофлоры; микро- и макрофауны в условиях повышенной температуры и влажности. В процессе биодеградации комбинированный субстрат претерпевает физические и химические превращения и в конечном итоге происходит потеря в весе на 35-40%% и образуется относительно стабильный гумифицированный конечный продукт компост (точнее биомасса). Этот продукт представляет особую ценность как средство улучшающее структуру почвы, точнее придающее почве комковатость.

Каковы же микро- и макробиологические аспекты формирования биомассы:

1. Микрофлора: бактерии; актиномиценты, последние интенсивно растут при повышенных температурах; грибы; дрожжи; водоросли; вирусы.
2. Микрофауна - простейшие.
3. Микрофлора - высшие грибы. Последнее высшие грибы, в т.ч. и шампиньоны мы наблюдали на гниющих кипах хлопка в 1990-1992г.г., когда проводили предварительные испытания на территории очистных сооружений ВХЗ.
4. Макрофауна - черви, клещи, двуногие, многоножки.

При проведении процесса биодеградации смеси природных материалов принимают участие многие бактерии, более 2 000 и не менее 50 видов грибов (6). Порогом температуры биодеградации служит температура +60 - +70°С (иногда до +75°С в жаркий летний период).

Сначала на первом этапе исследования и подтверждения параметров экологической биотехнологии работа проводилась без искусственного введения ферментов (энзимов) в исходное сырье. Затем на втором этапе работы вводились различные, специальным образом подобранные и рекомендованные нам лабораторией углеводов Института биохимии им. А.Н. Баха (М.Л. Рабинович), комбинации целлюлолитических ферментов. Итак, переходя уже к следующему основному этапу разработки способа экологической биотехнологии переработки ТБО наша фракция ТБО, состоящая из пищевых отходов, целлюлозного волокна, отходов дробленой древесины, картона выгружалась на одну из площадок приготовления биомассы (на одну карту). При этом здесь можно исходить из различных исходных предпосылок, а именно. Главное, как уже отмечалось ранее, для приготовления биомассы необходимо соблюдение следующего количественного элементарного состава углерода С к азоту N: C/N = 25/1-30/1. Исходя из этой главнейшей предпосылки необходимо знать, хотя бы на первых порах ориентировочно, это соотношение, а именно, если у нас приготовление биомассы осуществляется из основных фракций ТБО, т.е. из гниющих пищевых отходов (природных материалов), целлюлозного волокна и древесины, то здесь нужно рассчитать содержание всех компонентов так, чтобы это важнейшее соотношение C/N = 25/1-30/1 всегда строго соблюдалось. В качестве носителя азота, донора азота здесь выступают пищевые отходы животного природного происхождения: раздробленные кости рыбы, птицы и животных. Например, по данным, приведенным М.И. Мягковым и др. (13), сделан ориентировочный расчет соотношения C/N. Эти данные приведены в Главе 4. Это соотношение, как уже упоминалось в этой главе, по данным этих авторов 15-18/1. Это означает, что для строго правильного приготовления биомассы нужно ввести дополнительно в исходную смесь С-содержащий компонент - определенное заранее рассчитанное количество отходов растительного происхождения или целлюлозосодержащий компонент. То есть субстрат не содержащий азот N. Если соотношение C/N > 30/1, скажем составляет 40/1, то это значит, что необходимо ввести N-содержащий компонент. В качестве такого N-содержащего компонента могут быть пищевые отходы животного происхождения кости рыбы, птицы или других животных, но только дробленые до размера по максимуму 5 см.

Если биомасса приготавливается только из промышленных отходов, содержащих только С-компонент, ну скажем отходы древесины, бумаги и картона, то здесь обязательно необходимо введение N-содержащего компонента, N-содержащего субстрата. В качестве такого субстрата может использоваться любой навоз, содержащий N-компоненты (в том числе мочевину природного происхождения). Однако, поступающий N-содержащий субстрат в виде животного навоза или даже мочи ни в коем случае не должен привносить в биомассу патогенную микрофлору или паразитическую микрофауну (в том числе наиболее широко распространенную гельминтофауну). Это также обязательное и строго выполняемое условие для правильного регламентированного приготовления биомассы. При этом, внесение N-содержащего субстрата из животного организма кроме азота всегда привносит в исходную биомассу широкую гамму ферментов так необходимых для нормального

протекания процессов экологической биотехнологии. При внесении мочи из животного организма в исходную массу вместе с N-компонентом привносятся ферменты такие как амилаза (диастаза) и уропепсин (14). Оба эти фермента необходимы для ускорения протекания процессов разложения растительных отходов в том числе и в приусадебных хозяйствах. При этом компоненты навоза, в том числе и растворенный аммиак, оказывают на целлюлозосодержащие материалы как реагенты способствующие их набуханию и в итоге N-содержащий компонент совместно с гаммой ферментов оказывают на С-содержащие агенты (природные материалы) в общей сложности синергическое воздействие, способствующее ускорению процессов биодеградации и формированию гумифицированной биомассы.

Экспериментально установлено ускорение процесса анаэробного разложения природных дробленых растительных остатков в 2,5-3 раза по времени при введении ферментов амилазы и уропепсина из животного организма по сравнению с процессом анаэробного разложения этих же природных материалов без внесения ферментов.

Итак, далее на другую площадку (на другую карту) для приготовления биомассы из промышленных отходов, содержащих только С-компонент (в основном) выгружается N-содержащий субстрат. В качестве такого субстрата может использоваться любой навоз. Перед приготовлением биомассы производится дробление исходных компонентов до размеров указанных ранее. Далее после проверки всех расчетов и при полном соблюдении соотношения C/N = 25/1-30/1 производится интенсивное перемешивание всех С- и N-содержащих компонентов, находящихся на первой и второй площадках (картах)[1]. Перемешивание производится бульдозером. Участки, которые нельзя перемешать техническими средствами перемешиваются вручную. Смешение компонентов производится до полной гомогенизации (однородности). Начало перемешивания и приготовление биомассы лучше всего производить или осенью в конце сентября, в октябре (при плюсовой погоде) или в середине апреля (тоже при плюсовой температуре).

Как показали исследования ряда авторов и наши исследования процесс биодеградации протекает по времени весьма различно и в значительной мере зависит от свойств N-субстрата. Нами рассматривались системы с использованием в качестве N-субстрата конского, свиного навоза, навоза кроликов и навоза птицы (кур). Нами были поставлены специальные эксперименты по проверке выше упомянутых основных параметров экологической биотехнологии, указанных в работе (6). Изучено было также влияние вида азотсодержащего компонента (навоза различных домашних животных) на процесс биодеградации и влияние изменения соотношения C/N на ход процесса. Исследовалось влияние размеров кучи с биомассой (длина, высота, ширина). Длина изменялась от 2 до 100 метров; высота от 1 до 4 м; ширина от 2 до 10 м. Экспериментально были подтверждены следующие параметры процесса:

1. Длина ряда биомассы практически не влияет на процесс биодеградации.
2. При низкой высоте (меньше 1,5 м) кучи биомассы происходит нарушение процесса аэрации (т.е. воздушного вентилирования). При низкой высоте (ниже 1,5 м) ряд биомассы быстро подсыхает. Происходит нарушение процесса биодеградации. Процесс затягивается по времени. Увеличивается, так называемый, кажущийся индукционный период ферментативного разложения субстратов. Такое изменение высоты кучи для восстановления нормального хода процессов требует дополнительного водного орошения, особенно в засушливый период и увлажнения массы. Обычный температурный режим биодеградации нарушается (15).

   Температура биодеградации в низком компостном ряду не превышает, как правило +50°С. А это может вызвать неполную естественную стерилизацию патогенной

микрофлоры (паразитических клеток Salmonella spp., Brucella abortas, Ascaris suum) и паразитической микрофауны, например, гельминтофауны. Это нами также было подтверждено экспериментально (15).

3. При большой высоте компостного ряда до 4 м происходит нарушение естественной аэрации и процесс разложения также затягивается, увеличивается содержание промежуточных низкомолекулярных веществ в биомассе, что также является недопустимым.
4. Были подтверждены параметры по ширине ряда.

В итоге были еще раз проверены основные параметры биодеградации биомассы по способу экологической биотехнологии. Кроме того было проведено влияние соотношения C/N, влияние аэрации и размера частиц на протекание всех процессов и на свойства готовой биомассы, на завершенность процессов биодеградации. Почему мы несколько раз обращаем внимание на соотношение C/N? Потому, что это главнейший показатель для всего процесса переработки данной категории природных отходов способом экологической биотехнологии в биомассу. Это соотношение C/N = 25/1-30/1 определяет, во-первых, нормальный ход протекания процесса биодеградации и, во-вторых, предопределяет нормальные показатели получаемой биомассы.

Установлены следующие сроки биодеградации для различных видов N-субстратов (так называемые сроки ферментации, они колеблются весьма существенно). Под сроками ферментации понимается время (срок) от момента смешения C- и N-компонентов[2] до времени внесения готовой биомассы в почву. Для следующих видов навоза сроки ферментации таковы:

а) для свиного навоза - 12 месяцев;
б) для конского навоза - 5-6 месяцев;
в) для кроличьего навоза - 5-6 месяцев;
г) для птичьего навоза - 18-20 месяцев;
д) для овечьего и козьего навоза - 6-7 месяцев.
Следует обратить внимание, что во всех изложенных вариантах приготовления биомассы нами не вводились искусственно, дополнительно ферменты. Биодеградация органического материала, как описывалось ранее, всегда сопровождается потерей веса до 40% от общей массы.

Нами экспериментально было показано, что добавление биомассы в любую почву в любых разумных количествах практически безвредно, но если только в ней отсутствуют тяжелые металлы (Cd, Pb, Hg, Sn, Ag, Au, Cr, Zn, Cu, Ni). Тяжелые металлы, по данным Говориной и Виноградовой, обладают канцерогенными свойствами (т.е. вызывают злокачественные новообразования) и мутагенным действием (т.е. вызывающим вырождение и мутацию живого организма) (16). По данным Черных, чем более растворимы тяжелые металлы, тем сильнее их негативное воздействие на биологическую активность почвенного слоя (17). По данным этих авторов, тяжелые металлы снижают ферментативную активность почвы. Эти тяжелые металлы, как выяснилось, образуют очень стабильные комплексные химические соединения, конкурируют с микроэлементами почвы за естественные хелатообразователи. Косвенное влияние тяжелых металлов выражается в нарушении процессов с участием ферментов, приводящих в конечном итоге к их инактивации (17). Особенно опасен Cd, за содержанием и поведением которого нужно осуществлять постоянный контроль в системе фонового экологического мониторинга. Увеличение содержания Zn в почве снижает поступление Cd в растения. С целью иммобилизации Cd в почвах и предотвращения его поступления в высшие растения рекомендуется проводить операцию известкования почвы,

лучше всего осенью во влажную почву до наступления заморозков так, чтобы Ca^{++} максимально мог проникнуть в почвенный слой.

Итак, о втором этапе работы по разработке способа экологической биотехнологии приготовления биомассы излагаются исследования, проведенные по искусственному дополнительному введению ферментов в субстрат, содержащий целлюлозное волокно (для всех видов отходов) СЭД и ХЦ и соответствующее количество N-содержащего компонента в различных комбинациях. В качестве комбинаций ферментов опробовались образцы, предложенные лабораторией углеводов Института биохимии им. А.Н. Баха (А.Н. Клесов, М.Л. Рабинович), о чем упоминалось ранее. Исходя из технико-экономических соображений был выбран комбинированный препарат отечественного производства - целловиридин (содержащий экзоглюкозидазу, эндоглюканазу, целлобиогидролазу, пектиназу). Целловиридин - препарат без наполнителя с активностью по ФБ а пределах 500-2 000 ед/ч. Было установлено оптимальное количество вводимого фермента - 0,001% от веса исходной биомассы.

Известно, что ферменты (энзимы) являются специфическими биокатализаторами, присутствующими во всех живых клетках.

Все ферменты подразделяются на две большие группы:

1. Однокомпонентные, состоящие исключительно из белка.
2. Двухкомпонентные, состоящие из белка и небелковой части, называемой активной группой.

Классификация ферментов дается в работе (18) и излагается ниже.

1 класс - Оксидоредуктазы - катализируют окислительно-восстановительные процессы;

2 класс - Трансферазы - катализируют перенос различных функциональных групп, например, метильной ($-CH_3$), карбонильной (-COOH);

3 класс - Гидролазы - катализируют гидролитические реакции (гидролизирующие сложно-эфирные, гликозидные и т.д. связи);

4 класс - Лиазы - вызывают негидролитическое расщепление связей -C-C-; -C-O-; -C-N- (декарбоксилазы);

5 класс - Изомеразы - катализируют процессы изомеризации;

6 класс - Лигазы (синтетазы) - катализируют процессы соединения двух субстратов.

Скорость ферментативной реакции зависит от активности фермента, которая выражается в различных единицах. Старой общепринятой единицей активности фермента является стандартная единица Е. Е - это количество фермента, которое катализирует превращение 1 мкМ субстрата [S] в 1 мин. при оптимальных условиях для данного фермента (t°C; pH, [S]). По последнему международному соглашению 1 единица n-фермента есть такое количество фермента, которое в определенных условиях катализирует превращение субстрата [S] со скоростью 1 мол/с. Эта единица называется катал (1 кат=$6 \cdot 10^7$ стандартных единиц). Удельная активность, есть число единиц активности фермента, приходящихся на 1 мг белка в ферментативном препарате (Е/мг). Удельную активность фермента рекомендуется выражать в кат/кг.

Порядок реакции при ферментативном катализе изменяется. При небольших концентрациях субстрата [S] протекает реакция первого порядка (v - скорость процесса; v пропорциональна [S], т.е. скорость процесса пропорциональна концентрации субстрата). При насыщенной концентрации субстрата [S] скорость v не зависит от этой концентрации. Такая реакция характерна для реакции нулевого порядка. При промежуточных концентрациях субстрата [S] мы наблюдаем реакцию смешанного порядка (20).

Перед дальнейшем рассмотрении нами ферментативно-каталитических процессов остановимся для правильного понимания на свойствах ферментов, как биокатализаторов.

Для ферментов, как и для других чисто химических катализаторов характерен ряд общих свойств:

1. Ферменты не входят в состав конечных продуктов реакции и выходят из реакции в первоначальном виде. Они не расходуются в процессе катализа.
2. Ферменты не могут возбудить реакций противоречащих законам термодинамики. Они ускоряют только те процессы, которые могут протекать без них.
3. Ферменты не смещают положение равновесия, а лишь ускоряют его достижение.

В то же время для ферментов характерны специфические свойства, отличающие их от чисто химических катализаторов, а именно:

1. Все ферменты являются белками по химическому строению;
2. По сравнению с химическими катализаторами эффективность биокатализаторов-ферментов выше (скорость протекания процесса при участии фермента на несколько порядков выше, чем при участии химических катализаторов);
3. Ферменты обладают в отличие от химических катализаторов узкой специфичностью и избирательностью действия на субстраты. Имеется в виду действие на те вещества, превращение которых они катализируют;
4. Свойства биокатализаторов-ферментов регулируются;
5. При ферментативных процессах в отличие от неферментативных наблюдаются очень незначительные побочные процессы. То есть для ферментативных процессов характерен почти 100% выход основного вещества - продукта реакции. Это последнее специфическое отличие очень значимо.

Практически все химико-технологические процессы протекающие под непосредственным руководством человека и под его контролем всегда дают побочные процессы. Все эти процессы ускоряются химическими катализаторами. Одним из ранее незамеченным побочным процессом и был синтез галоидсодержащих диоксинов (ДО) и диоксиноподобных веществ (ДПВ), которые как оказалось в дальнейшем являются химическим СПИДом нашего времени. Таким образом, невольно приходится констатировать, что все созданное человеком и его уровень знаний окружающего мира далек от познания абсолютной истины, далек от совершенства.

Человек, вторгаясь в природное равновесие может по своему незнанию этих законов природы нарушать гармонию закономерностей, которые существуют в природе и тем самым вредить всему живому на земле и в первую очередь себе, не замечая об этом особенно в начале.

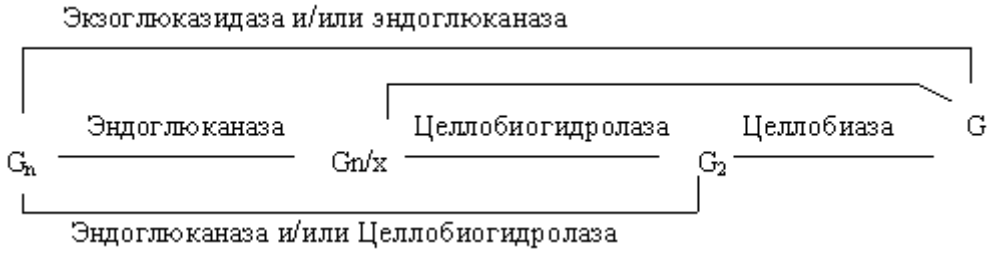
Итак, для ферментативно-каталитического процесса справедливо уравнение Михаэлиса (19), а именно скорость процесса:

$$V = \frac{V_{max}[S]}{K+[S]}$$

где К - константа Михаэлиса-Ментена: $V=V_{max}/2$

$$V_{max}/2 = \frac{V_{max}[S]}{K+[S]}$$; K = 2 [S] - [S] = [S]; [S] - субстрат.

Теперь, после некоторого ознакомления с основными началами закономерностей ферментативных процессов вернемся конкретно к нашим системам. Знание этих закономерностей просто необходимо для дальнейшего изложения. Итак, процесс разложения полисахаридных отходов происходит под воздействием различных факторов, в т.ч. под влиянием фермента целлюлазы, который образуется анаэробными и аэробными бактериями. Общая схема ферментативно-каталитического разложения целлюлозно-бумажных и картонных отходов по Клесову - Рабиновичу приводится ниже (21),



где G_n - исходный субстрат полисахарид-целлюлоза;

$G_{n/x}$ - нерастворимые продукты неупорядоченного гидролиза со значением степени полимеризации меньше, чем у исходной целлюлозы;

G_2 - целлобиоза;

G - глюкоза.

Оптимум активности большинства грибных целлюлоз находится в слабокислой области, а именно pH=4,0-5,5. При этом некоторые ферменты сохраняют активность в более широком интервале pH. Ферменты из A.niger стабильны при 25°C в интервале pH=1-9 (21). Температурный оптимум активности целлюлолитических ферментов, продуцируемых мезофильными микроорганизмами находится в области +45-+55°C, термофильными +55-+70°C. Большинство грибных целлюлоз инактивируются при более высокой температуре и теряют всю каталитическую активность при +75-+80°C за несколько минут. Следует отметить, что для целлюлозно-бумажных и картонных отходов воздействие микроорганизмов проявляется, очевидно, в клеточной иммобилизации (а именно по методу внедрения (см. рис.8)) в субстрат.

Рис. 8. Вид клеточной иммобилизации (внедрение). Результаты биостарения твердых отходов производства целлюлозосодержащих материалов являются типичными для всех

отходов содержащих целлюлозное волокно (18). Разберем поподробнее процессы биостарения таких материалов:

1. При введении целловиридина, как комбинированного целлюлолитического комплекса в ЦБО при биостарении образуется ряд органических продуктов в частности уксусный альдегид (ацетильдегид), который постепенно окисляется до уксусной кислоты АсОН. Оба вещества были нами обнаружены хроматографически благодаря Н.А. Беловой, которой мы выражаем сердечную благодарность (18). Одновременно происходит снижение pH от нейтрального значения до слабокислой реакции pH=4,5-4,0. В случае большого содержания влаги в субстрате это влияние уксусной кислоты весьма ощутимо. Влага, снижая доступ воздуха к субстрату и в частности кислорода, тем самым снижает возможность роста и развития аэробных бактерий и увеличивается возможность развития анаэробных, которые и вызывают существенное уже ощутимое и определяемое хроматографически появление уксусной кислоты в системе и ее влияние на pH субстрата.
2. Анализ полученных данных, приводимых в таблице 5.1 говорит о том, что процесс биологического разложения ЦБО является не только ферментативно-каталитическим, но и ферментативно-автокаталитическим, последовательным, сложным процессом с определенным периодом индукции, различным для различных субстратов и для различных концентраций фермента (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1

Вид субстрата	Индукционный период биодеградации (кажущийся), дни, месяцы
1. Небеленые рыхлые ватообразные ЦБО без добавок фермента	Несколько месяцев, в зависимости от температуры, влажности, возможности проникновения микрофлоры, микрофауны, макрофлоры, макрофауны
2. Небеленые рыхлые вато-ЦБО + фермент (целловиридин)	Два-три дня
3. Небеленые рыхлые ватообразные ЦБО+0,25% фермента (от опыта 2) фермент-целловиридин	Пять-шесть дней
4. СЭЦ + фермент (целловиридин)	Семь-восемь дней
5. СЭЦ без добавок фермента	2-2,5 года, в зависимости от температуры влажности, возможности проникновения микрофлоры, микрофауны, макрофлоры, макрофауны

На сложность и многостадийность каталитических процессов указывается в теоретической работе Е.М. Попова, И.П. Кашпарова, М.Е. Попова, посвященной разбору общей теории биологического катализа (Е.М. Попов, И.П. Кашпаров, М.Е. Попов, Ж. "Успехи биологической химии", т.XXXIV, 1994, Пущино, РАН, с.40-83). Авторы данной работы рассматривают ферментативный катализ как один из сложнейших физико-химических явлений живой природы, связанных с проявлением конформационных и электронных аспектов. Согласно представлению данных авторов общая теория биологического катализа исходит из следующих положений:

1. В основе биокатализа лежат представления о структурной организации белковых молекул и принцип согласованности внутримолекулярных взаимодействий валентно-несвязанных атомов.

2. Ферментативные реакции следует рассматривать как специфические реакции, характерные для нелинейных неравновесных процессов.
3. При рассмотрении ферментативного каталитического акта надо исходить из предположения о возможности независимого рассмотрения конформационных и электронных стадий.

Нами экспериментально было установлено, что при биодеградации сложных эфиров целлюлозы (точнее сложных эфиров хлопковой и древесной целлюлозы - СЭХ и ДЦ) pH (логарифм концентрации водородных ионов) постепенно растет. Это указано на рис. 9. Это наблюдается до определенного предела. Исходное значение pH СЭД и ХЦ"5,2,

Рис. 9. Изменение pH и температуры биомассы в процессе биодеградации.

т.е. исходный образец, как отход производства (на промежуточной стадии до окончательной промывки, фугования и сушки полимера) был слабокислым. Затем по мере разложения через 80-90 дней pH СЭД и ХЦ становится слабощелочным и равным "8-8,5. То есть, в процессе ферментативного биоразложения pH СЭД и ХЦ из слабокислой области переходит в слабощелочную область и появляется характерный запах мочи от разлагающегося полимера. Далее в процессе биоразложения pH СЭД и ХЦ примерно через 5 месяцев (150-155 суток) начинает медленно снижаться и это снижение происходит до значения pH близкого к нейтральной среде. Эти специальные исследования, проведенные с дублированием показали, что при биодеградации СЭД и ХЦ (15) происходят следующие процессы:

1. Происходит медленное снижение степени полимеризации исходного полимера (СЭД и ХЦ) (См. работу (15)).
2. Не происходит отщепления ацетильной группы -CH3CO в отличие от термостарения (Сравни работы (15) и (22) в конце главы в списке литературы).

Как показали исследования с применением вискозиметрии при биодеградации СЭД и ХЦ происходит снижение молекулярной массы полимера под воздействием комплексного ферментативного целлюлолитического препарата целловиридина.

Специальные микробиологические исследования, проведенные с помощью биологического стереоскопического микроскопа МБС-9 (23) показали, что биомасса, приготовленная из ТБО и ЦБО с добавлением фермента целловиридина и без добавок всегда поражена аэробными целлюлозными миксобактериями (Семейство Promyxobacteriaceae, клетки Cytophaga) (по определению Имшенецкого (8)). Эти виды представляют из себя гигантские клетки, различающиеся между собой по длине от 4-6m до 10-12m (см. рис. 10а и б).

Рис. 10 (а и б) Аэробные целлюлозные миксобактерии на фоне биомассы. Семейство Promyxobacteriaceae, клетки Cytophaga (Стереоскопический микроскоп МБС-9):

а - биомасса с искусственным введением ферментативного препарата;
б - биомасса без введения препарата фермента.

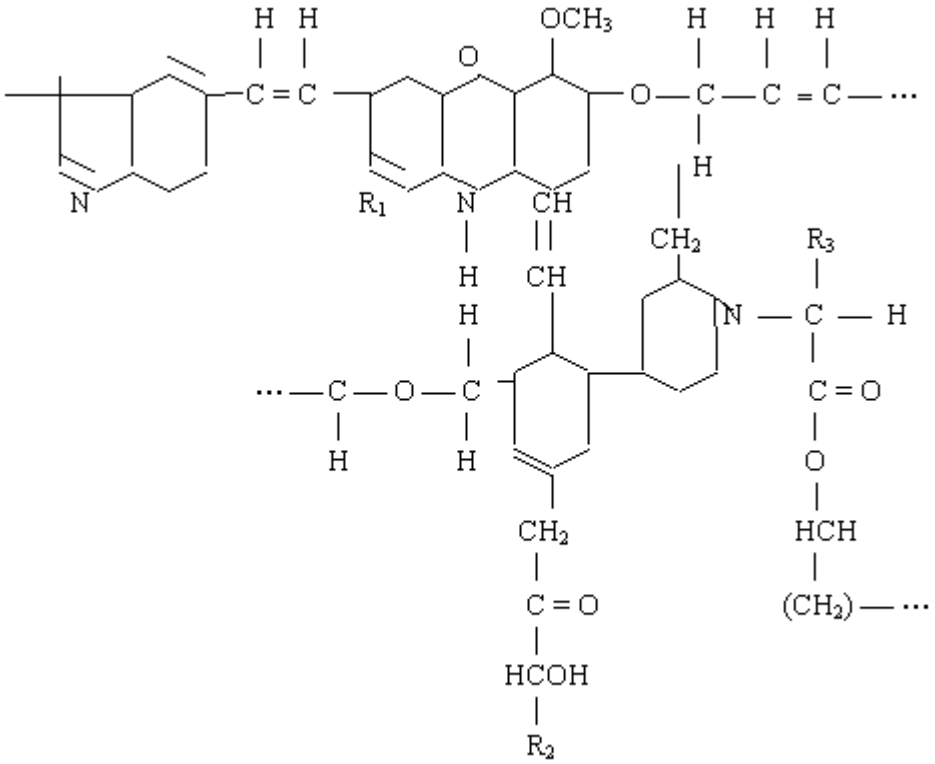
Эти клетки в неокрашенном виде очень отчетливо видны в поле зрения микроскопа благодаря своим движениям. Клетки Cytophaga очень подвижны в обычных условиях комнатной температуры. В них нет заметной зернистости, блестящих или светящихся включений. В поле зрения микроскопа эти клетки делают качательные, сгибательные и колебательные движения. Одни одновременно с этим движением ползут по всей массе смотрового стекла. В процессе движения эти клетки образуют дугу или приобретают форму незамкнутого круга. Было многократно отмечено, что в смеси волокнистых ЦБО без введения N-содержащего компонента и в частности навоза (с добавками и без добавок целловиридина) вегетативные клетки Cytophaga в препаратах субстрата ЦБО при свободном доступе воздуха не были обнаружены. Следовательно, в ЦБО эти клетки могли быть занесены только из азотсодержащего компонента или возможно из почвы. Пробы биомассы были взяты во всех испытаниях с промышленной площадки. При этом было обнаружено и многократно подтверждено, что в биомассе с добавкой фермента количество миксобактерий Cytophaga всегда в 1,5-2 раза больше по сравнению с биомассой без добавки фермента (См. рис. 10а и б). Следовательно, фермент (точнее комплексный целлюлолитический ферментативный препарат) способствует увеличению количества миксобактерий Cytophaga. Чем это объясняется? Можно полагать, что это связано с тем, что в биомассе с добавкой фермента содержится больше продуктов разложения клетчатки. Поэтому эти клетки Cytophaga при наличии такой более доступной и более нежной пищи, по-видимому, быстрее размножаются. В дальнейшем это было подтверждено экспериментально при длительных наблюдениях за развитием этих видов миксобактерий в наших промышленных образцах, которые отбирались с действующей промышленной площадки. Следует отметить, что при наличии в биомассе различных целлюлозосодержащих субстратов (ЦБО) в первую очередь (при наличии ферментов) разрушаются более доступные субстраты (более мелкие, более пористые, с большим содержанием природной клетчатки). В тоже время СЭД и ХЦ какое-то время консервируются до тех пор, пока не будут использованы другие легко доступные и с большим содержанием целлюлозы субстраты из ЦБО. То есть мы имеем характерный типичный диакустический рост (15). Ферменты, необходимые для утилизации второго субстрата СЭД и ХЦ пребывают некоторое время в репрессивном состоянии до тех пор, пока первый субстрат, как более легкодоступный (волокнистые препараты ЦБО) не будут полностью исчерпаны. Чем это можно объяснить? Это можно в основном двумя факторами:

1. Препараты СЭД и ХЦ хотя и дробленые, тем не менее они имеют более плотную микро- и макроструктуру по сравнению с различными целлюлозными волокнами (ЦБО и т.д.).
2. Препараты СЭД и ХЦ отличаются от различных целлюлозных волокон и химическим составом, поскольку в процессе синтеза этих производных целлюлозы происходят одновременно два процесса: макромолекулярная реакция, а именно деструкция макромолекул клетчатки и реакция полимераналогичных превращений - превращение целлюлозы в сложный эфир целлюлозы.

В связи с наблюдением диакустического роста при биодеградации смеси, содержащей целлюлозное волокно и СЭД и ХЦ с введением комплекса ферментов, интересно вспомнить работы М.М. Кононовой, опубликованные в 1949г., которая специально культивируя миксобактерии на различных растительных остатках (остатков высших растений), твердо убедилась в том, что при разрушении клетчатки этими бактериями-сапрофитами образуется органическое вещество по составу весьма близкое к гуминовым веществам. Условия экспериментов Кононовой дали возможность судить об участии миксобактерий (к которым принадлежат обнаруженные нами вегетативные клетки Cytophaga) в разложении клетчатки.

Следует отметить, что образцы биомассы взяты нами с открытой промышленной площадки по приготовлению биомассы, о чем уже упоминалось, и никаких искусственных дополнительных компонентов туда не вносилось.

М.М. Кононова, на основании этих исследований, пришла к выводу, что миксобактерии при разложении клетчатки синтезируют вещество, весьма близкое к почвенному гумусу. Образование слизи, имеющей характер геля, интересен и с другой точки зрения. Бесспорно, что накопление в почве бактериальной слизи оказывает большое влияние на физические свойства почвы. Гумусовые соединения склеивают механические элементы почвенного слоя и создают агрегаты-комочки, которые и придают окультуренному почвенному слою комковатость, о которой так убедительно писал В.Р. Вильямс (9). Эта комковатость и служит показателем формирования гумуса в плодородной почве. Продукты жизнедеятельности бактерий играют значительную роль в возникновении и совершенствовании прочной почвенной структуры. В этом смысле бактерии играют, по-видимому, большее значение, чем грибы. С.В. Виноградский (1952г.), наблюдая образование слизистой массы при разрушении клетчатки, по существу рассматривал этот "органический гель" как вещество, близкое к почвенному гумусу в силу его физических, физико-химических и биологических свойств. И в частности С.В. Виноградский отмечал, что этот "органический гель" неохотно разрушается другими микроорганизмами и таким образом он весьма стабилен. М.М. Кононова составила схему, показывающую взаимосвязь между содержанием гумуса в почвенном слое и наличием в нем сапрофитных бактерий (т.е. бактерий, способствующих разложению растительных и животных остатков). Чем больше сапрофитных бактерий в почве, тем больше в ней гумуса. Это наблюдалось нами экспериментально многократно. Д.С. Орлова и И.Н. Лозановская (1983г.) дают гипотетическую вероятную структуру "ядерной части" гумуса.



Как видно, это хотя и гипотетическая вероятная модель "ядерной части" гумуса, все же следует обратить внимание, что она включает цепь сопряженной связи, т.е. чередование одинарной "-" и двойной "=" химической связи. Это чередование прослеживается весьма четко и, по-видимому, такое хотя и предполагаемое строение обуславливает темно-бурую

почти черную окраску гумусовых веществ и характеризует сложность, наличие ряда многих функциональных групп.

Проверенные нами многократно приемы экологической биотехнологии, затем были испытаны в опытных, опытно-промышленных условиях. Затем внедрены в производство на территории очистных сооружений и действовали в течение трех лет, вплоть до закрытия производства на ВХЗ до 1994г. Далее значительная часть приемов экологической биотехнологии проверялась и уточнялась на территории коллективного сада "Нижнее Сельцо 2". Итак, в результате большой многолетней работы, начатой в 1976 году (с некоторыми перерывами) можно сделать следующие выводы и дать практические рекомендации.

1. Экологическая биотехнология переработки фракции ТБО (пищевые отходы, отходы древесины, целлюлозное волокно в виде бумаги и картона), а также часть ТПО, состоящая из древесных отходов, целлюлозно-бумажных и картонных отходов заключается в строжайшем соблюдении всех нижеприводимых параметров биотехнологии. Она заключается в тщательном и равномерном смешении С-содержащего природного органического компонента, представляющего из себя ТЦБО, ТОСЭД и ХЦ, ТДО, ТБО, содержащие в качестве важнейших компонентов серию полисахаридов (в том числе главный представитель этого класса - целлюлоза, омегосахариды и моносахариды) с N-содержащими органическими природными соединениями (в том числе белками и продуктами их разложения, представляющими для фракции ТБО кости, остатки тканей животных и рыб (белки - носители азота -N)). В случае использования в качестве только С-содержащей фракции (например, ТПО из древесины, бумаги и картона) для правильного приготовления биомассы необходимо внесение N-содержащего компонента в качестве которого служат как уже упоминалось ранее любые формы животного навоза и в том числе мочевина природного происхождения. Здесь, как уже упоминалось ранее, не допускается внесение N-содержащего компонента (навоза) с опасной патогенной микрофлорой и с микрофауной (например, с гельминтофауной). Внесение N-содержащего компонента, кроме азота, всегда сопровождается внесением ряда ферментов так необходимых для протекания нормального процесса экологической биотехнологии. Для ускорения протекания процесса в зависимости от технико-экономических соображений и исходя из рыночной потребности рекомендуется введение комплекса ферментативных целлюлолитических препаратов в биомассу в начале приготовления при условии тщательного перемешивания их в исходной биомассе.
2. Соотношение С-содержащего природного компонента с N-содержащим природным компонентом для всех видов исходного сырья всегда должно строго проверяться и составлять C/N=30/1-25/1. Это главнейшее исходное соотношение для правильного протекания всех процессов биотехнологии.
3. Все компоненты биомассы перед смешением должны подвергаться дроблению до размеров не более 1,4 см (по максимуму) для систем с перемешиванием и принудительной аэрацией; и до 5 см (по максимуму) для пищевых отходов, для целлюлозно-бумажных и картонных отходов; до 1-2 см для мелких костей при естественной аэрации.
4. Сроки биодеградации для различных N-содержащих компонентов (так называемое время ферментации) (срок от начала смешения компонентов до возможного срока внесения в почву) следующие:
    a. для свиного навоза - 12 месяцев,
    b. для конского навоза - 5-6 месяцев,
    c. для кроличьего навоза - 5-6 месяцев,
    d. для птичьего навоза - 18-20 месяцев,

e. для овечьего и козьего навоза - 6-7 месяцев
f. для пищевой фракции ТБО, хранящейся при соблюдении параметров экологической биотехнологии - 12-13 месяцев.

Для всех видов целлюлозосодержащих биологических масс (компостов) при строгом соблюдении элементарного соотношения C/N нами рекомендуется добавлять, как уже упоминалось, при перемешивании комбинированный целлюлолитический ферментативный препарат - целловиридин (содержащий экзоглюкозидазу, эндоглюканазу, целлобиогидролазу, пектиназу) ГЗх по ТУ-64-13-11-87 производства Приволжского биохимического завода, рекомендованный Институтом биохимии А.Н. Баха РАН (лаборатория углеводов, А.А. Клесов, М.Л. Рабинович) и испытанный нами и внедренный в производство в 1991 году. Количество вводимого препарата от 0,001 до 0,01% от общего веса биомассы. При добавке ферментативного препарата сроки биодеградации массы значительно сокращаются. Если препарат введен строго гомогенно при интенсивном перемешивании и выдерживании всех параметров экологической биотехнологии, при начальной влажности исходной массы >60% в течение 2-3 недель для лучшего транспорта ферментативного препарата и для большего набухания всех целлюлозосодержащих компонентов, то сроки ферментации сокращаются значительно.

5. Свободный объем в компостном ряду составляет 35-40%. Рекомендуется производить периодическое перелопачивание компостного ряда, но при строгом соблюдении параметров по ширине и высоте ряда, упомянутых ранее. Аэрация воздуха в сутки должна составлять 0,6-1,8 $м^3$ на 1 кг массы. При смешивании всех компонентов возможно проведение искусственной аэрации по всей длине ряда.
6. При переработке определенных фракций ТПО и ТБО нельзя допускать попадание тяжелых металлов Cd, Pb. Hg, Cr, Sn, Cu, Ag, Au в больших количествах. Особенно опасен Cd, о чем уже упоминалось. Кроме того, нельзя допускать, чтобы в биомассу попадали даже мелкие куски полимерной пленки, полученной из галоидсодержащих полиолефинов (и в частности недопустимо попадание пленки из поливинилхлорида). Эти компоненты (носители хлора) могут нести следы ДО и ДПВ. Кроме того, и это особенно важно, ни в коем случае нельзя приготавливать биомассу из фракций ТБО или ТПО, содержащих даже в очень небольших количествах отработанные химические источники тока от портативных магнитофонов, радиоприемников, дозиметрических приборов и т.п.. Все эти химические источники тока являются потенциальными генераторами образования хлора и соответственно галоидированных ДО и ДПВ - химического СПИДа 20-го века. Поэтому при малейших признаках наличия вышеупомянутых включений в ТБО и ТПО эти поступления могут быть переработаны только в аппаратах системы "Пурвокс" или в электротермическом генераторе при температуре +1200-1400°С в течение не менее 4-7 часов для разрушения ДО и ДПВ. Если температура переработки этих включений ниже, то будет происходить не разрушение галоидированных ДО и ДПВ, а при +800-+900°С их синтез. Так бромсодержащие ДО и ДПВ синтезируются именно при этих температурах. Вот почему важно соблюдение температурных и временных параметров процесса разложения (особенно отработанных химических источников тока) таких отходов. Кроме того носителем галоидированных ДО и ДПВ могут являться целлюлозосодержащие компоненты и особенно те, которые в процессе технологических обработок подвергались химической отбелке хлором и его соединениями. Однако сейчас в виду значительного сокращения, а в некоторых развитых странах и полного исключения хлора из химических технологий получения целлюлозосодержащих продуктов вероятность попадания хлора из бумаги и других

ЦБО практически сведена к минимуму (2). Это мы подробно рассмотрим в следующих главах.

7. Нельзя допускать, чтобы в биомассу попадали вместе с бытовыми отходами мертвые ткани и отдельные трупы животных, повязки из больничных учреждений, отходы хирургии, стоматологии и т.п. Нельзя допускать попадания биологических отходов из научно-исследовательских организаций. Нельзя допускать попадания в ТБО радиоактивных отходов всех видов даже в следах.

Литература к Главе 5

1. С.А. Алексеев, Что такое ЦТЗ // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, №1, 1997, с.1-5.
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.18,64,228.
3. А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко, Органическая химия, Под ред. чл. корр. АН СССР А.А. Петрова, Изд. 4-е доп., М., ВШ, 1981, с.508,522-523.
4. П. Каррер, Курс органической химии, Под ред. М.Н. Колосова, ТХИ, Л-д, 1960, с.548.
5. З.А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, М., Химия, 1974, с.166-192.
6. Экологическая биотехнология, Под ред. К.Ф. Форстера и А.А. Дж.Вейза, Л-д, Химия, Лен. отд., 1990.
7. В.М. Минеев, Химизация земледелия и природная среда, М., Агропромиздат, 1990, с.5.
8. А.А. Имшенецкий, Микробиология целлюлозы, М., Ин-т микробиологии АН СССР, 1953.
9. В.Р. Вильямс, Почвоведение. Земледелие с основами почвоведения, М., 1949.
10. Краткая химическая энциклопедия, т.5, М., Изд. С.Э., 1967, с.331-334.
11. К.М. Махкамов, Х.Ш. Арипов и др. Сб. НИР "Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных", Черкассы, Отд. НИИТЭХИМа, 1990, с.162.
12. Б.А. Ягодин, Агрохимия, 2-е изд., Агропромиздат, М., 1989.
13. М.И. Мягков, Г.М. Алексеев, В.А. Ольшанецкий, Твердые бытовые отходы города, Л-д, Стройиздат, 1978, с.51,69.
14. Малая медицинская энциклопедия, Под ред. В.И. Покровского, т.3, М., "БФЭ", 1992, с.489.
15. К.С. Никольский, Е.Б. Захарова и др., Приготовление компостной смеси и исследование процессов, происходящих в ней, Ж.//"Химия в сельском хозяйстве", №2, 1994, с.25.
16. В.В. Говорина, С.Б. Виноградов, Влияние тяжелых металлов на ферментативную активность почв, Ж.//"Химизация сельского хозяйства", №3, 1990, с.87-90.
17. Н.А. Черных, Негативное воздействие тяжелых металлов на почвы, Ж.//"Химизация сельского хозяйства", №1, 1991, с.40-42.
18. К.С. Никольский, Е.Б. Захарова, В.В. Соколов и др., Экологическая биотехнология переработки отходов производства целлюлозы и ее сложных эфиров для нужд сельского хозяйства, Сб. НИИТЭХИМ-НИИПМ//"Производство и переработка пластмасс и синтетических смол", №5, 1991, с.25-38.
19. Н.М. Эмануль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. 4-е, М., ВШ, 1984.
20. Основы биохимии, Под ред. А.А. Анисимова, М., ВШ, 1986, с.133-177.
21. А.А. Клесов, А.П. Синицын, М.Л. Рабинович, А.Б. Гусаков, А.М. Морозов, Биотехнология ферментативного превращения целлюлозы, Изд. АН СССР, М., 1988.

22. К.С. Никольский, Л.П. Юзбекова-Рощинская, О некоторых закономерностях старения и стабилизации АУ для пластмасс, Сб. НИИТЭХИМ-НИИПМ //"Производство и переработка пластмасс и синтетических смол", №3, 1989, с.15-19.
23. К.С. Никольский, В.В. Соколов, Биомасса из отходов производства, Ж.//"Химия в сельском хозяйстве", №3-4, 1993, с.20-21.
24. М.Т. Примкулов, К.С. Никольский, В.В. Буш, А.С. Худанян, Р.М. Мнацакинян, Технология производства ацетатных нитей и жгута, Ин-т развития профобразования, М., 1992, с.64-68, с.6-7.
25. В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова, Производство эфиров целлюлозы, Под ред. Н.И. Кленковой, Л-д, Химия, Лен. отд., 1974, с.173-175, с.92-95, с.160-174.
26. З.А. Роговин, Химия целлюлозы, М., Химия, 1972, с.171.
27. Дхариял Ч.Д., Жигач К.Ф., Тимохин И.М. и др., ЖПХ, т.39, №7, 1966, с.1959.
28. Тимохин И.М., Далабаев У.Д., Узб. хим. журнал, №5, 1971, с.99.
29. Дхариял Ч.Д., Жигач К.Ф., Тимохин И.М. и др., ЖПХ, т.37, 1964, с.1099.

Сноски

1. Площадки (карты) для С- и N-компонента, поэтому располагаются вблизи друг друга.
2. В нашей книге мы зачастую отождествляем понятие С- или N-компонент с понятием С- или N-субстрат, вкладывая в эти понятия сугубо прикладное значение. В биохимии и биологии под определением субстрат означает питательная среда (преимущественно для микроорганизмов).

5.2. Переработка целлюлозно-бумажных и картонных отходов в ценные товарные продукты

ЦБО и картонные отходы, как уже упоминалось, могут образовываться в ТПО и как фракция ТБО. Эти мягкие (подчеркиваем мягкие) целлюлозосодержащие отходы можно перерабатывать как только что описывалось способом экологической биотехнологии с приготовлением биомассы. При этом эта биотехнология включает комбинацию всех возможных биологических и биохимических факторов воздействия на целлюлозосодержащие компоненты. Однако в последние годы нашла широкое распространение одна из разновидностей экологической биотехнологии, культивирование вермикультуры, т.е. разведение на отходах целлюлозосодержащих компонентов специально культивируемых калифорнийский червей. Насколько мы понимаем это окультивированный вид диких дождевых червей Annelida.

Впервые идея промышленного разведения дождевых червей появилась и воплотилась в США в штате Калифорния в 50-х годах текущего столетия. Для культивирования используется, полученная путем отбора продуктивная популяция червя Eiseia foctida, получившая название "красный калифорнийский червь". Эти черви, и соответствующая вермитехнология, является предметом экспорта США. В Европе красный калифорнийский червь известен под другим торговым названием "Тенесси Виглер". В промышленных масштабах вермитехнология развивается в Германии, Италии, Японии, Великобритании, Франции, Швейцарии.

Культивирование компостных червей позволяет получать ценное концентрированное органическое удобрение - биогумус. Концентрированный биогумус позволяет получать следующие продукты:

1. Полноценный природный корм для птицефабрик и рыбхозов, получение белкового компонента для комбикорма; целесообразно использовать червей в качестве пищевых добавок для птиц;
2. Получать стимуляторы роста из биогумуса, из червей получать лекарственные препараты (например, средство "Эпаолай", производимого в Венгрии и регулирующего содержание холестерина в крови и, кроме того, различных препаратов для косметической промышленности).

В Великобритании дождевые черви очищают канализационные стоки. Следует отметить, что наши обычные канализационные трубы всех размеров из обычной стали являются прекрасными аппаратами для приготовления биомассы способом анаэробного и частично аэробного компостирования. При этом можно предполагать, что сталь, точнее железо, является весьма благоприятной средой для биохимического разложения пищевых отходов. Надо отметить, что в Великобритании этот способ очистки стоков существует десятки лет, как и вообще способ экологической биотехнологии переработки многих видов ТПО, в т.ч. отходов ряда большинства канцерогенных веществ мономерного и полимерного характера (в т.ч. ряда фенолов и его производных) и, практически большинства ТБО за исключением гадоидпроизводных мономерных и полимерных синтетических материалов и веществ. Биогумус, получаемый на основе применения вермикультуры удобен для транспортировки и использования в сухом и в гранулированном виде.

В чем же заключается сущность вермикультуры и вермитехнологии? В специальный ящик (без щелей) или в длинный короб (так же без щелей) помещаются мелкие влажные целлюлозно-бумажные и картонные отходы в несколько слоев весьма плотно так, чтобы масса всегда была мягкой и влажной. В этот ящик, вмещающий влажный целлюлозосодержащий мягкий многослойный продукт (из тонких мягких слоев бумаги и

картона) запускается популяция компостного червя, например, под торговым названием "Тенесси Виглер" и начинается развитие этой популяции и постепенное выделение концентрированного биогумуса. Регулярно необходимо подкладывать свежие порции целлюлозно-бумажных и картонных отходов, производить увлажнение общей массы так, чтобы для червей был свободный доступ пищи - целлюлозосодержащий компонент, причем пищи мягкой и влажной при одновременном свободном доступе воздуха. Пища для червей должна быть мягкой и влажной потому, что у червей нет зубов и они втягивают целлюлозосодержащий компонент в свою пищеварительную систему не пережевывая ее. Необходимо также принять меры, чтобы черви не выползали из этого "искусственного реактора". Скажем можно плотно закрыть ящик-реактор с червями мягкой стальной сеткой и периодически увлажнять массу не забывая о свободном доступе воздуха, т.е. создать для нормального роста и развития условия близкие к тем, которые существуют в почвенном слое.

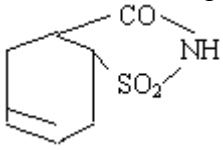
Для широкого распространения вермитехнологии есть одна трудность - высокая стоимость популяции червей. Так в Германии в 1991г. партия червей для разведения весом 300 г (1000 особей) вместе с упаковкой продавалась мелким и средним производителям по 50-70 немецких марок. К. Эдварс (1985г.) руководитель компании "Британская техника применения дождевых червей" считает, что применение червей для получения биогумуса для производства белка выгодно при наличии подходящей технологии и соответствующего оборудования.

Таким образом, используя разновидность экологической биотехнологии - вермитехнологию можно из различных целлюлозно-бумажных и картонных отходов получать концентрированный биогумус - ценный продукт для птицефабрик и рыбхозов, для получения стимуляторов роста и препаратов, регулирующих содержание холестерина в крови человека, а также различных компонентов для косметической промышленности. Для получения таких продуктов не требуется приобретения капиталоемкого оборудования. Рассматривая целесообразность внедрения вермитехнологии на том или другом большом, среднем или малом предприятии следует исходить конечно из действующих рыночных отношений и, если начать это производство то, по-видимому, надо иметь достаточное количество дешевого сырья и главное, выпускать широкий ассортимент товарной продукции, начиная от концентрированного биогумуса до косметических добавок. В зависимости от условий рынка уметь быстро переключаться с одного ассортимента к другому с широкой палитрой всевозможных изделий. В наше время это стоящее дело при наличии начального капитала и помещения.

Помимо экологической биотехнологии целлюлозосодержащие твердые отходы (ЦТО) целесообразно перерабатывать в другие продукты с очень широким ассортиментом применения. ЦТО можно и следует перерабатывать в следующие товарные продукты:

1. Карбоксиметилцеллюлозу, точнее натрийкарбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ), являющейся простым эфиром целлюлозы и гликолевой кислоты для применения в следующих областях:
    a. для текстильного производства, а именно в качестве добавки в составе шлихтующей ванны для шлихтования текстильных нитей (в первую очередь нитей на основе целлюлозы и ее производных, а именно ацетатных, триацетатных, вискозных, медно-амиачных, а также других текстильных филаментных нитей). Шлихтование, как известно, одна из технологических операций текстильных нитей, которая производится перед сновкой нитей с паковок прядильных машин и заключается в пропитке нитей веществами, состоящими из многих компонентов. Шлихтование заключается в какой-то

степени в склеивании нескольких нитей с целью придания нити компактности, гладкости и снижения электризуемости. Для вискозных (гидратцеллюлозных) ацетатных и медноаммиачных волокон Na-КМЦ является родственным полимером и поэтому она великолепно склеивает эти волокна при шлихтовании. Кроме того, Na-КМЦ применяется в качестве загустителя печатных красок для аппретирования тканей;

b. для получения моющих средств в качестве добавки, которая поглощается волокном и загрязнениями на нем и тем самым препятствует повторному осаждению загрязнений на различных тканях;
c. для нефтяной и газовой промышленности в качестве добавки для стабилизации глинистых суспензий, применяемой при бурении нефтяных и газовых скважин;
d. для горнообогатительной промышленности в качестве добавки при флотационном обогащении медно-никелевых и других руд, а также при флотационном обогащении сильвинитовых руд;
e. для производства различных керамических изделий с целью улучшения пластичности массы; для строительной индустрии с целью повышения прочности изделий и цементной массы, регулирования сроков "схватывания", и текучих свойств изделий из цементной массы. Na-КМЦ, кроме того является великолепнейшим клеем для склеивания всех изделий из древесины, стекла, керамики, наклейки обоев. Лучше клея, чем Na-КМЦ для применения в быту и в строительной индустрии практически нет. Na-КМЦ великолепно склеивает шпули и катушки всех разновидностей, применяемых в текстильной промышленности и в легкой промышленности. Na-КМЦ является практически вечным, великолепным, экологически безопасным при длительном старении клеящим агентом для наклеивания всех видов обоев к каменным, бетонным и, конечно, к деревянным поверхностям. Очищенная Na-КМЦ широко применяется в химико-фармацевтической промышленности для добавки при производстве всевозможных зубных паст многих марок. В отличие от подсластителей, например, сахарина 

который добавляется во все импортные зубные пасты, и который является канцерогенным веществом (которое может длительно накапливаться в зубных тканях человека, а затем проникать в желудочно-кишечный тракт) и со временем может вызывать разнообразные онкологические заболевания, в т.ч. злокачественные, Na-КМЦ является безвредным веществом на основе природного высокомолекулярного материала - целлюлозы-клетчатки.

Для медицинской хирургической практики очищенная и стерилизованная Na-КМЦ применяется как агент способствующий быстрому заживлению ран и ожогов и как кровоостанавливающий агент. Очищенная Na-КМЦ применяется в производстве радиоэлектронных ламп, различных кинофотоматериалов. У нас в бывшем Советском Союзе теперь РФ Na-КМЦ выпускается различных марок со степенью полимеризации 200-650 и со степенью этерификации (степенью замещения) - 45-90 (24) (25).

2. Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), которую можно получать путем очистки ЦТО и перевода ЦТО в очищенную целлюлозу до степени очистки гидратцеллюлозы или природной, например, древесной целлюлозы. МКЦ, как уже упоминалось ранее, можно получать гидролизом гидратцеллюлозы или природной целлюлозы 2,5 н. раствором соляной кислоты HCl при 105°C до предельного значения степени

полимеризации (СП) (26). МКЦ можно широко использовать в химико-фармацевтической промышленности, в лакокрасочной промышленности. Высокая плотность МКЦ и компактность порошкообразной МКЦ позволяют проводить процесс последующей этерификации и О-алкилирования при сравнительно малых модулях ванны. Это повышает производительность основных аппаратов для получения МКЦ. Единственная существенная трудность - получение из ЦТО обогащенной целлюлозы по физической и химической природе равной регенерированной целлюлозе (гидратцеллюлозе). Для этого необходимо проведение процесса варки ЦТО со слабым раствором щелочи и дальнейшее кислородно-щелочное отбеливание ЦТО. Проведение отбелки ЦТО в присутствии хлорсодержащих реагентов конечно не допускается в виду возможности образования галоидированных ДО и ДПВ.

3. Большой класс простых эфиров целлюлозы. Это очень широкий ассортимент товарных продуктов - производных целлюлозы, растворяющихся в зависимости от химического вида заместителя, степени этерификации g и степени полимеризации практически во всех известных растворителях, в т.ч. в воде и в разбавленных щелочах и устойчивых к действию разбавленных кислот и концентрированных щелочей в весьма широком температурном интервале. Для получения простых эфиров целлюлозы необходим также перевод ЦТО в очищенную обогащенную целлюлозу на уровень гидратцеллюлозы.

После перевода ЦТО в очищенную обогащенную целлюлозу технически пригодную для переработки в простые эфиры целлюлозы эту техническую целлюлозу подвергают щелочной обработке. Щелочная обработка обогащенной технической целлюлозы обычно называемая мерсеризацией производится в специальных аппаратах. Во время этой обработки происходит изменение физической и химической структуры целлюлозы. Образуется, как считают одни исследователи, комплексное аддитивное соединение Cell-OH·NaOH. По взглядам других, происходит образование алкоголята целлюлозы Cell-ONa. Мы считаем, что возможно происходит и то и другое. Процесс образования комплексного (за счет образования побочных валентностей) и химического соединения (за счет образования главных валентных связей), очевидно зависит от многих факторов, а именно:

1. Концентрации щелочи и температурном и временном режиме при обработке;
2. Физической и химической природы целлюлозного материала.

Одновременно с образованием соединения между целлюлозой и щелочью происходит набухание целлюлозы и изменение молекулярной массы целлюлозы. Происходит снижение степени полимеризации при щелочной обработке.

Далее, после щелочной обработки, целлюлозный материал отжимается от избытка щелочи и подвергается алкилированию алкилсульфатами или галогеналкилами. Более безопасны в экологическом отношении алкилсульфаты в виду возможного образования при применении галогеналкилов галоидированных ДО и ДПВ. Оксиалкилирование производится воздействием на щелочную целлюлозу окисью этилена или окисью пропилена. Алкилирование отжатой целлюлозы следует производить в обычном 2-х лопастном смесителе Вернера-Пфлейдерера (См. рис. 11). Свойства этилцеллюлозы

Рис. 11. Двухлопастной смеситель Вернера-Пфлейдерера периодического действия.
1- Z - образные мешалки; 2 - труба для подачи реагента; 3 - привод. определяются степенью этерификации и степенью полимеризации. Из этилцеллюлозы (ЭЦ) можно получать пластмассы, которые являются самыми легкими материалами на основе целлюлозы (плотность пластмасс из ЭЦ - 1,09-1,12г/см^3, плотность пластмасс на основе СЭЦ - 1,27-1,34г/см^3) (2). Недостатком пластмасс из ЭЦ является то, что пластик из ЭЦ желтеет уже при +150-+160°С с одновременным снижением молекулярной массы.

Цианэтилцеллюлозу синтезируют по реакции из целлюлозного материала полученного из ЦТО:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n+nxCH_2=CH\text{-}C\equiv N\rightarrow[C_6H_7O_2(OH)_{3\text{-}x}(OCH_2\text{-}CH_2\text{-}C\equiv N)_x]_n$$

Цианэтилцеллюлоза в противоположность другим простым и сложным эфирам целлюлозы сравнительно мало гигроскопична даже при низких степенях этерификации. Цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ) применяется в электротехнике, в производстве электролюминисцентных ламп и при изготовлении некоторых изделий электрооборудования, работающих в жестких климатических условиях.

Метилцеллюлозу получают по реакции:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3\cdot xNaOH]_n+nxCH3Cl\rightarrow[C_6H_7O_2(OCH_3)_x(OH)_{3\text{-}x}]_n+nxNaCl+nxH_2O.$$

Метилцеллюлоза применяется в различных областях: в текстильной промышленности, для получения мелованной бумаги, в химико-фармацевтической промышленности, в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве для покрытия семян с целью исключения их механического повреждения, для получения клеев всех марок, для получения изделий спецтехники.

Кроме того, очищенная и обогащенная техническая целлюлоза, полученная из ЦТО может применяться для получения смешанных простых эфиров целлюлозы: этилметилцеллюлозы, этилококсиэтилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, метилоксиэтил-целлюлозы, оксипропилметилцеллюлозы, этилоксибутилцеллюлозы и т.п.

Рассмотрим поподробнее получение из промышленных целлюлозосодержащих твердых отходов натрийкарбоксиметилцеллюлозы, минуя стадию обогащения (бучения и отбелки ЦТО), которую здесь можно исключить. Na-КМЦ, как наиболее интересный и реальный ценнейший товарный продукт с очень широким ассортиментом применения можно получать практически из всех видов целлюлозно-бумажных и картонных отходов. Для этого не надо проводить очистку ЦТО и обогащение с целью получения более чистой технической целлюлозы, а вполне можно использовать ЦТО. Для этого их нужно просто очистить от пыли и тщательно мелко раздробить. Дробление ЦТО нужно осуществлять так, чтобы не было сдавливания и фибриллирования отдельных целлюлозных волокон. Как показали результаты испытаний Тимохина с сотр. (27) (28) (29) эффективность получения Na-КМЦ определяется природой целлюлозного сырья и его предварительной подготовкой. Наиболее экономичным способом получения Na-КМЦ является способ карбоксиметилирования порошкообразной целлюлозы (размер частиц < 84 мкм). Использование порошкообразной целлюлозы позволяет изменить расход всех видов сырья, увеличить выход продукта и повысить производительность оборудования. Na-КМЦ получается по реакции:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3\cdot xNaOH]n+nxClCH_2COONa\rightarrow[C_6H_7O_2(OH)_{3\text{-}x}(OCH_2COONa)_x]_n+nxNaCl+nxH_2O;$$

Одновременно с основным процессом как всегда в синтетической химии, в отличие от биохимии, где "правят" энзимы, протекает серия побочных процессов:

$$ClCH_2COONa+H_2O \rightarrow HOCH_2COOH+NaCl$$
$$HOCH_2COOH+NaOH \rightarrow HOCH_2COONa+H_2O$$
$$ClCH_2COONa+NaOH \rightarrow HOCH_2COONa+NaCl.$$

Na-КМЦ производится в мире очень широко и это производное целлюлозы является одним из крупнотоннажных продуктов. В виду ограниченного объема книги мы не можем подробно описывать всю химическую технологию получения Na-КМЦ и предлагаем читателям обратиться к очень популярной в бывшем Советском Союзе книге Вадима Яковлевича Бытенского и Екатерины Пантелеймоновны Кузнецовой "Производство эфиров целлюлозы" (Ленинград, Ленинградское отделение издательства "Химия", стр.160-174, 1974г.). Приводим две наиболее приемлемые технологические схемы производства Na-КМЦ, взятые из этой книги (См. рис.12, 13).

Рис. 12. Технологическая схема производства Na-КМЦ периодическим (классическим) способом.
1 - пресс-ванна; 2 - смеситель периодического действия; 3 - бункерная тележка для завершения карбоксиметилирования; 4 - приемная емкость сушилки; 5 - шнек; 6 - сушилка; 7 - дробилка; 8 - вентиляторы.

Рис. 13. Технологическая схема производства Na-КМЦ моноаппаратным способом.
1 - станок для резки целлюлозы; 2 - бункер-накопитель; 3 - аппарат ВА-1М; 4 - мерник раствора NaOH; 5 - вакуум-сушилка; 6 - шнековый транспортер; 7 - дозреватель ленточного типа; 8 - сушилка; 9 - дробилка; 10 - вентиляторы; 11 - насос.

Основной аппарат, где производится главная реакция-натрийкарбоксиметилирование целлюлозы, изображен на рис. 11. Он представляет из себя обычный 2-х лопастный смеситель Вернера-Пфлейдерера, о котором было дано описание в третьей главе.

Нам известно, что на одном из предприятий Владимирской области, производящим шпульно-катушечные изделия, с целью замены дорогостоящего казеинового клея проводятся опытные и опытно-промышленные работы по получению клея на основе Na-КМЦ из отходов шпульно-катушечного производства. При этом, как показали испытания, мелкораздробленные твердые отходы шпульно-катушечного производства (дробление осуществляется на наличных на предприятии дробилках) позволяют получать продукт

технически пригодный для получения клея со степенью этерификации (замещения) γ=70 и приемлемой степенью полимеризации (200-600).

Одно из главных факторов при производстве Na-КМЦ есть то, что при дроблении ЦТО не должно происходить сминания, сдавливания и фибриллирования целлюлозного волокна, т.к. это снизит, а в некоторых случаях и приведет к нулевой скорости проникновения химических агентов к целлюлозному волокну при Na-карбоксиметиллировании. При дроблении ЦТО необходимо разрывать и разрыхлять целлюлозные волокна, но ни в коем случае не мять и не сдавливать. Проведенные опытные испытания по переработке раздробленных отходов шпульно-катушечного производства путем мерсеризации и последующего натрийкарбоксиметилирования и перевода этих отходов в клей показали, что такой клей пригоден для склеивания специальной бумаги и получения шпулей и катушек для текстильной промышленности. Такие клеи не дают крупных гелеобразных частиц, которые могли бы вызвать поверхностные дефекты на шпулях и катушках. Можно ожидать, что получаемый клей на основе Na-КМЦ из ТПО шпульно-катушечного производства будет использоваться в промышленности по производству шпуль и катушек и полностью сможет заменить дорогостоящий казеиновый клей. Более того, это производство в перспективе, как можно ожидать, будет выпускать и товарный технический продукт Na-КМЦ.

Литература к Главе 5

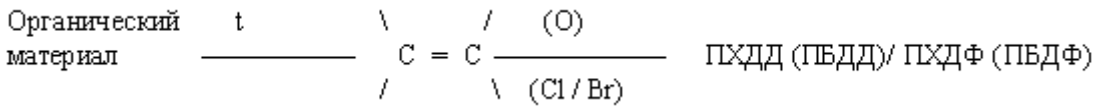
1. С.А. Алексеев, Что такое ЦТЗ // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, №1, 1997, с.1-5.
2. В.И. Манушин, К.С. Никольский, К.С. Минскер, С.В. Колесов, Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Владимир, ЦНТИ, 1996, с.18,64,228.
3. А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко, Органическая химия, Под ред. чл. корр. АН СССР А.А. Петрова, Изд. 4-е доп., М., ВШ, 1981, с.508,522-523.
4. П. Каррер, Курс органической химии, Под ред. М.Н. Колосова, ТХИ, Л-д, 1960, с.548.
5. З.А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, М., Химия, 1974, с.166-192.
6. Экологическая биотехнология, Под ред. К.Ф. Форстера и А.А. Дж.Вейза, Л-д, Химия, Лен. отд., 1990.
7. В.М. Минеев, Химизация земледелия и природная среда, М., Агропромиздат, 1990, с.5.
8. А.А. Имшенецкий, Микробиология целлюлозы, М., Ин-т микробиологии АН СССР, 1953.
9. В.Р. Вильямс, Почвоведение. Земледелие с основами почвоведения, М., 1949.
10. Краткая химическая энциклопедия, т.5, М., Изд. С.Э., 1967, с.331-334.
11. К.М. Махкамов, Х.Ш. Арипов и др. Сб. НИР "Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных", Черкассы, Отд. НИИТЭХИМа, 1990, с.162.
12. Б.А. Ягодин, Агрохимия, 2-е изд., Агропромиздат, М., 1989.
13. М.И. Мягков, Г.М. Алексеев, В.А. Ольшанецкий, Твердые бытовые отходы города, Л-д, Стройиздат, 1978, с.51,69.
14. Малая медицинская энциклопедия, Под ред. В.И. Покровского, т.3, М., "БФЭ", 1992, с.489.
15. К.С. Никольский, Е.Б. Захарова и др., Приготовление компостной смеси и исследование процессов, происходящих в ней, Ж.//"Химия в сельском хозяйстве", №2, 1994, с.25.
16. В.В. Говорина, С.Б. Виноградов, Влияние тяжелых металлов на ферментативную активность почв, Ж.//"Химизация сельского хозяйства", №3, 1990, с.87-90.

17. Н.А. Черных, Негативное воздействие тяжелых металлов на почвы, Ж.//"Химизация сельского хозяйства", №1, 1991, с.40-42.
18. К.С. Никольский, Е.Б. Захарова, В.В. Соколов и др., Экологическая биотехнология переработки отходов производства целлюлозы и ее сложных эфиров для нужд сельского хозяйства, Сб. НИИТЭХИМ-НИИПМ//"Производство и переработка пластмасс и синтетических смол", №5, 1991, с.25-38.
19. Н.М. Эмануль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. 4-е, М., ВШ, 1984.
20. Основы биохимии, Под ред. А.А. Анисимова, М., ВШ, 1986, с.133-177.
21. А.А. Клесов, А.П. Синицын, М.Л. Рабинович, А.Б. Гусаков, А.М. Морозов, Биотехнология ферментативного превращения целлюлозы, Изд. АН СССР, М., 1988.
22. К.С. Никольский, Л.П. Юзбекова-Рощинская, О некоторых закономерностях старения и стабилизации АУ для пластмасс, Сб. НИИТЭХИМ-НИИПМ //"Производство и переработка пластмасс и синтетических смол", №3, 1989, с.15-19.
23. К.С. Никольский, В.В. Соколов, Биомасса из отходов производства, Ж.//"Химия в сельском хозяйстве", №3-4, 1993, с.20-21.
24. М.Т. Примкулов, К.С. Никольский, В.В. Буш, А.С. Худанян, Р.М. Мнацакинян, Технология производства ацетатных нитей и жгута, Ин-т развития профобразования, М., 1992, с.64-68, с.6-7.
25. В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова, Производство эфиров целлюлозы, Под ред. Н.И. Кленковой, Л-д, Химия, Лен. отд., 1974, с.173-175, с.92-95, с.160-174.
26. З.А. Роговин, Химия целлюлозы, М., Химия, 1972, с.171.
27. Дхариял Ч.Д., Жигач К.Ф., Тимохин И.М. и др., ЖПХ, т.39, №7, 1966, с.1959.
28. Тимохин И.М., Далабаев У.Д., Узб. хим. журнал, №5, 1971, с.99.
29. Дхариял Ч.Д., Жигач К.Ф., Тимохин И.М. и др., ЖПХ, т.37, 1964, с.1099.

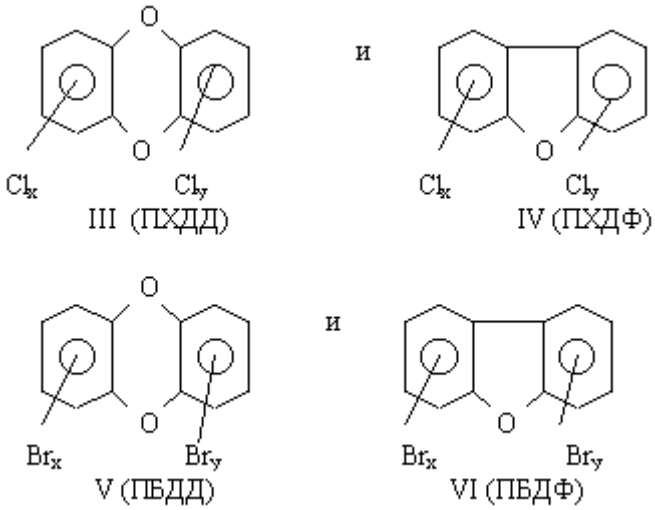
Глава 6.
Переработка ТПО и БО, которые нельзя или нецелесообразно подвергать сепарации по группам способом высокотемпературной переработки

Как видно из изложенного в пятой главе материала значительная часть (по весу) ТБО может и должна перерабатываться способом экологической биотехнологии. Другая фракция ТБО, включая стекло, железо, пластмассы и другие виды ТБО также должны перерабатываться в товарные продукты так, как это было изложено в предыдущих главах, посвященных переработке ТПО для каждого вида сырья. Так в частности стеклобой следует направлять на переплавку. Железо и другие металлы также на переплавку. Пластические массы на повторную переработку. Способ переработки этого вида сырья уже излагался в предыдущих главах. Однако есть некоторые особенности при повторной переработке синтетических полимерных материалов. Особенно это касается переработки синтетических смол и пластических масс, содержащих ароматическое ядро и продуктов, которые при переработке при относительно высокой температуре +100-+800°С могли бы выделять галоиды: хлор и/ или бром. Суть этого заключается в том, что при переработке такого синтетического полимера, а также сложного эфира целлюлозы, полученного в среде мелиленхлорида могут в присутствии даже следов галоидов хлора и брома образовываться галоидированные ДО и ДПВ по упомянутой уже во второй главе схеме и повторенной сейчас, а именно.

Пиролиз и хлорирование (бромирование) природных предшественников (1):



В результате образуется типичный галоидированный ДО и ДПВ - полихлордибензодиоксин (полибромдибензодиоксин) и/ или полихлордибензофуран (полибромдибензофуран).



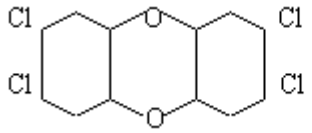
То есть по классификации Л.А. Федорова образуется III, IV, V и VI представитель галоидированных ДО и ДПВ (1). А это страшно и сверхопасно. Кроме того, следует заметить, что в небольших поселках, в небольших городах сепарацию ТБО по видам не целесообразно проводить по технико-экономическим соображениям. Как же поступать с такими видами ТБО, образующихся в сравнительно небольших количествах? Кроме того, как

поступать с определенными видами ТПО ряда металлоперерабатывающих производств? Как обходиться, как использовать отработанные химические источники тока (ОХИТ)? И, наконец, куда девать отходы хирургии, стоматологии и т.п.?

Итак, все эти перечисленные виды ТПО и ТБО, а также отходы лечебных учреждений в виду их высокой в первую очередь инфекционной опасности на наш взгляд подлежат высокотемпературной переработке при температуре +1200-+1600°С в течение не менее 4-7 часов производственного цикла для полной стерилизации биологических отходов и полной дегазации супертоксикантов ДО и ДПВ, которые могут существовать в этих видах отходов в качестве побочных продуктов или даже в следах. При таких температурах все компоненты переходят в состояние близкое к плазменному. Для переработки этой категории ТПО и ТБО следует применять технологический процесс "Пурвокс" (2) или электротермический реактор (3), который, как будем надеяться, будет выпускаться в промышленных условиях с разным объемом загрузки и с разной производительностью. На наш взгляд электротермический реактор будет несомненно дешевле при серийном производстве, чем аппарат для проведения технологического процесса "Пурвокс".

6.1. Высокотемпературная переработка ТП и ТБО - гарантия уничтожения всех видов биологических, биохимических продуктов и канцерогенов-супертоксикантов

При загрузке отходов металлоперерабатывающих производств, синтетических полимерных материалов неизвестной химической природы (возможно содержащих в макромолекулярной цепи ароматические кольца, например, полиэтилентерефталата и галоидированных полиолефинов, например, поливинилхлорида), отработанных химических источников тока (ОХИТ), остатков смазочно-охлаждающей жидкости (сож) после металлообработки, хирургических, стоматологических и других биологических отходов лечебных и научно-исследовательских организаций и учреждений и не сепарированных ТБО постепенно в течение нескольких часов необратимо происходит разрушение галоидированных ДО и ДПВ по схеме:



$$\xrightarrow[T = 4\text{-}7\ \text{час}]{\geq +1200 - +1400^0C}$$

Продукты разложения (фрагментации)

Наиболее опасные компоненты ОХИТ также разлагаются и протекает ряд процессов (4):

$Zn+2NH_4Cl+2MnO_2=Zn(NH_3)2Cl+H_2O+Mn_2O_3$.....(I)
$Zn+2NH_4Cl+1/2O_2=Zn(NH_3)_2Cl_2+H_2O$.....(II)
$Zn+NaOH+1/2O_2=NaHZnO_2$.....(III)
$Zn+CuO+NaOH=Zn(ONa)_2+Cu+H_2O$.....(IV)
$HgO+Zn+2KOH=Hg+K_2ZnO_2+H_2O$.....(V)
$PbO_2+H_2SO_4+Zn=PbSO_4+ZnSO_4+2H_2O$.....(VI)
$PbO_2+2H_2SO_4+Cd=PbSO_4+CdSO_4+2H_2O$.....(VII)
$PbO_2+4HClO_4+Pb=2Pb(ClO_4)_2+2H_2O$.....(VIII)
$Ag_2O+4KOH+Zn=2Ag+K_2ZnO_2+H_2O$.....(IX)
$Cu_2Cl_2+Mg=2Cu+MgCl_2$.....(X)
$2AgCl+Mg=2Mg+MgCl_2$.....(XI)
$6Mg+8H_2O+C_6H_4(NO_2)_2=C_6H_4(NH_2)_2+6Mg(OH)_2$.....(XII)
$Mg+H_2O+2MnO_2=Mn_2O_3+Mg(OH)_2$.....(XIII)

Итак, в начале процесса термообработки все эти компоненты, приведенные в уравнениях (I) - (XIII) постепенно переходят по мере нагревания массы в жидкое и далее в состояние,

близкое к плазменному. В электротермическом генераторе (ЭТГ), где количественно преобладает углерод (С) в виде графита и чугун в виде элементарного Fe (при больших загрузках ТПО металлоперерабатывающих производств) до его окислов FeO, Fe_2O, вода поступающая в реактор переходит в парообразное состояние. Протекают процессы:

$$H_2O+C \rightarrow H_2+CO \text{.....(XIV).....(5)}$$

То есть образуется водяной газ. При наличии паров воды, кроме того происходит процесс:

$$CO + H_2O \underset{\text{нагрев}}{\overset{\text{охлаждение}}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2 + Q \text{ ..... (XV)}$$

При этом следует заметить, что в верхней части реактора, где температура ниже преобладает процесс →с образованием CO_2 и H_2. В нижней части реактора, где преобладает более высокая температура преобладают процессы и образуются продукты $CO+H_2O$. При этом CO оксид углерода образуется при очень высоких температурах, когда диоксид углерода CO_2 неустойчив (6). Процесс образования водяного газа эндотермичен, поэтому углерод охлаждается. Однако, поскольку в реакторе температура t>+1000°C происходит процесс (6):

$$C + CO_2 \underset{t<+1000^0C}{\overset{t>+1000^0C}{\rightleftharpoons}} 2CO \text{ ..... (XVI)}$$

$$C+O_2 \rightarrow CO_2 \text{.....(XVIa)}$$

Процессы (XVI) и (XVIa) протекают при взаимодействии воздуха с раскаленным углеродом. В результате получается смесь $CO+N_2$, т.е. образуется генераторный газ. В итоге в отходящих газах из реактора содержится водяной газ: $CO+H_2$ и генераторный газ $CO+N_2$. Синтез аммиака из газообразных N_2 и H_2 не происходит, т.к. этот процесс может происходить при низких температурах и при высоком давлении (7). При высоких температурах происходит разложение ОХИТ:

$$Q+NH_4Cl \rightarrow NH_3+HCl \text{.....(XVII) (7)}$$

Разложение $Zn(NH_3)_2Cl_2$ происходит при его плавлении при нагревании по схеме:

$$[Zn(NH_3)_2]\,Cl \xrightarrow{t^0C} 2NH_3\uparrow + ZnCl_2 \text{.....(XVIII)}$$

Аналогично разрушается комплекс:

$$[Hg(NH_3)_2]Cl_2 \text{.....}$$

$ZnCl_2$ в таких условиях выкипает (8). Однако по мере выхода из реактора $ZnCl_2$ оседает (конденсируется) на сравнительно холодных поверхностях трубопроводов.

Синтез синильной кислоты HCN сильнейшего яда в данных условиях маловероятен, т.к. он происходит хотя и при нагревании до температуры t>+500-+600°C, но в присутствии особых катализаторов (диоксида церия CeO_2 (6) или в присутствии диоксида тория ThO_2 (7)):

$$CO + NH_3 \xrightarrow[\text{Kat } CeO_2;\ ThO_2]{t>+500-+600^0C} HCN + H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots (XIX)$$

Ни того, ни другого катализатора у нас в системе нет. Кроме того, рабочая температура процесса значительно больше +500-+600°C.

Кроме того, возможно протекание следующих процессов:

$$2NaHZnO_2 \xrightarrow{+t^0C} 2Na + 2ZnO + O_2\uparrow + H_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots (XX)$$

$$2Zn(ONa)_2 \xrightarrow{+t^0C} 2ZnO + 4Na + O_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots (XXI)$$

$$2K_2ZnO_2 \xrightarrow{+t^0C} 4K + 2ZnO + O_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots (XXII)$$

$$2Na + O_2 \xrightarrow{+t^0C \text{ сжигание}} Na_2O_2 + Q \ldots\ldots\ldots\ldots (XXIII) \ldots\ldots (7)$$

$$Na_2O_2 + 2Na \xrightarrow{+t^0C \text{ при недостатке } O_2} 2Na_2O \ldots\ldots\ldots\ldots (XXIV) \ldots\ldots (6)$$

$$K + O_2 \xrightarrow{+t^0C \text{ горит}} KO_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (XXV) \ldots\ldots (9)$$

ZnO при +1950° возгоняется при более высокой температуре, разлагается до Zn и O_2 (8):

$$ZnO \xrightarrow{t>+1950^0C} Zn + 1/2\ O_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots (XXVI)$$

$$PbSO_4 \xrightarrow{t>+1000^0C} PbO + SO_2\uparrow + 1/2\ O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (XXVII)$$

$$CdSO_4 \xrightarrow{t>+1000^0C} Cd + SO_2\uparrow + O_2\uparrow \ldots\ldots\ldots\ldots (XXVIII)$$

$$Pb(ClO_4)_2 \xrightarrow[\text{слабый}]{\text{нагрев со взрывом}} 2PbO + 4ClO_2\uparrow + 3O_2 \ldots\ldots\ldots (XXIX)$$

$$2ClO_2 \xrightarrow{+t^0 \text{ слабый взрыв}} Cl_2 + 2O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (XXX)$$

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t=+400-+500^0C} 2CuO \ldots\ldots\ldots\ldots (XXXI)$$

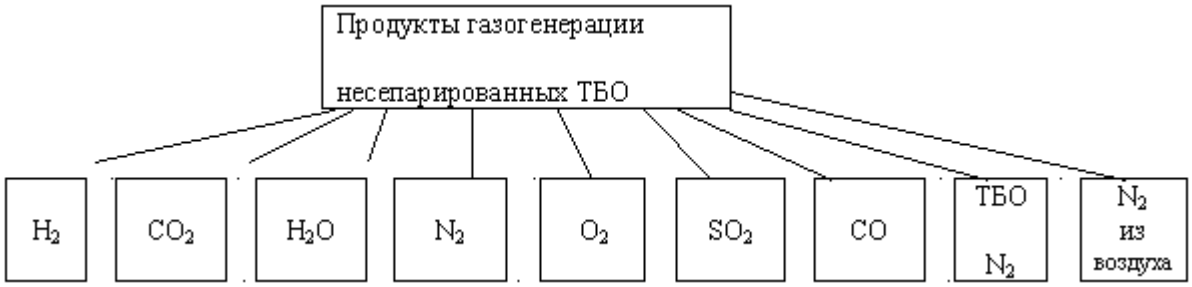
$$2CuO \xrightarrow{t>+1100^0C} Cu_2O + 1/2\ O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (XXXIa)$$

Хлористый магний $MgCl_2$ сначала плавится при t=+718°C, затем при t=+1412°C кипит.

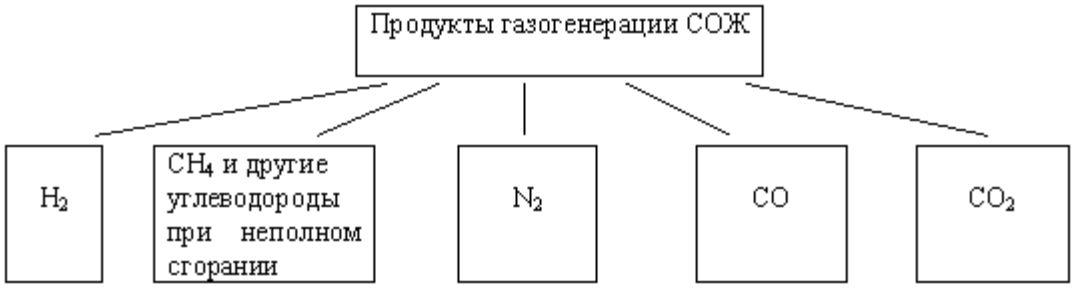
"Кальцинированная" сода, входящая в состав сож разлагается:

$$Na_2CO_3 + Q \xrightarrow{t>+1000^0C} Na_2O_2 + CO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (XXXII)$$

При высокотемпературной обработке ТБО образуются следующие вещества:



Вполне естественно из не сепарированных ТБО токсичных веществ не образуется, если не считать SO_2, который может образоваться из ТБО (за счет термического разложения меркантанов). Из СОЖ продуктами газогенерации могут быть:



Таким образом при высокотемпературной переработке не сепарированных ТБО, остатков СОЖ продуктами газогенерации являются следующие компоненты:

1. Так называемый генераторный газ: $CO+N_2$;
2. Так называемый водяной газ: $CO+H_2$.

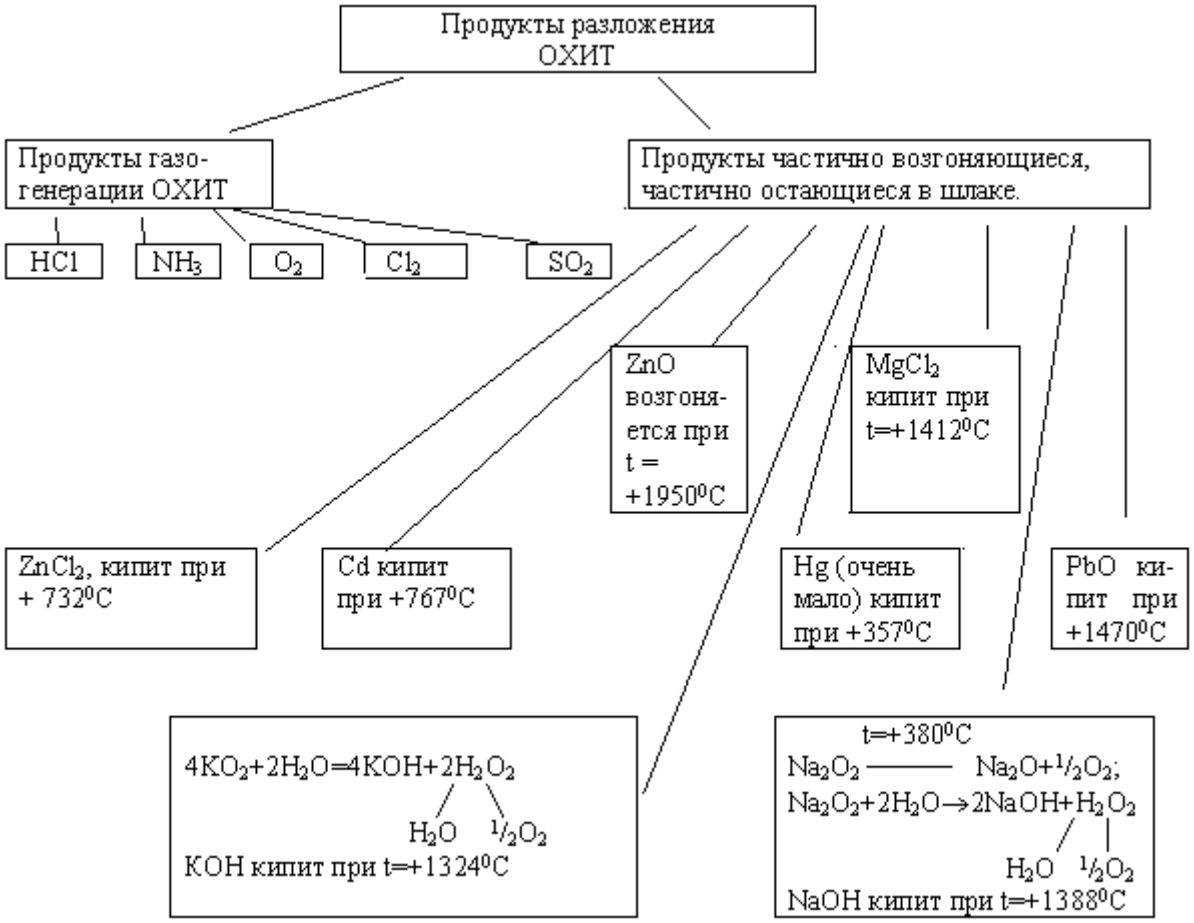
В процессе электротермического воздействия на ОХИТ происходит также разложение фенилендиамина C6H4(NH2) до CO; CO_2; N_2 и H_2. В кубовых остатках, в шлаке остается большой комплекс веществ, а именно:

1. Железо и небольшое количество окислов его. Эти вещества составляют (в зависимости от соотношения загружаемых компонентов) значительную часть, возможно до 70-90% от общей массы шлака. В шлаке также должно содержаться небольшое количество $MgSiO_3$ и $CaSiO_3$ из ТБО, CuO и Cu_2O; PbO; очень немного $ZnCl_2$; Cd (почти в следах); MgO; Mn_3O_4 (Mn_3O_4 синтезируется по реакции:

$$6Mn_2O_3 \xrightarrow{t\geq+940^0C} 4Mn_3O_4+O_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

2. Кроме того в шлаке могут содержаться $MgCl_2$ (частично выкипает при t=+1412°C) в следах NaOH; KOH; в следах Ag и AgCl (AgCl кипит при t=+1550°C)(8) и Hg.

Продукты, которые образуются при разложении ОХИТ следующие:



Все возгоняющиеся продукты практически осаждаются на трубах в процессе охлаждения выделяющейся массы газагенератов и возгоняющихся веществ не доходят до барботеров-поглотителей. Таким образом, в тоже время при электротермической обработке всех ранее упомянутых отходов (отходов металло-перерабатывающих производств, несепари-рованных ТБО, ОХИТ, остатков СОЖ и биообъектов) между газообразными продуктами могут происходить следующие процессы:

$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$.....(XXXIII).....(6)

$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$.....(XXXIIIa).....(6)

$Cl_2 + H_2O + Q \overset{\text{нагрев}}{=} HCl + HClO$.....(XXXIV).....(7)

$HCl + aq = HCl.\ aq + Q$.....(XXXIVa).....(7)

$CO + Cl_2 = COCl_2$.....(XXXV).....(6) (7)

Таким образом возможно образование оксохлорида углерода или фосгена. Под воздействием паров воды фосген медленно гидролизуется:

$COCl_2 + 2H_2O$ ---- $2HCl + H_2CO_3$.....(XXXVa).....(6) (7)

Самыми нежелательными процессами являются следующие:

1. Образование хлора;

2. Образование хлористого сульфурила;
3. Образование оксохлорида углерода (фосгена).

Как подавить эти процессы? Самое реальное в наших условиях обильное орошение синтез-газа водой или даже барботирование синтез-газа через слой воды в барботерах так, чтобы в максимальной степени протекали процессы поглощения вредных газообразных веществ водой, а именно процессы (XXXIIIa), (XXXIV), (XXXIVa), (XXXVa). Тем не менее, чтобы полностью обезопасить течение процесса и исключить выброс в отходящих газах Cl_2; SO_2Cl_2; $COCl_2$ следует предусмотреть вторую и третью степень барботирования синтез-газа водой для полного поглощения вредных газов и протекания вышеупомянутых процессов на 100%. Кроме того, предлагается при вышеупомянутой загрузке отходов производить минимальную загрузку ОХИТ, которые являются самыми экологически опасными компонентами - генераторами хлора со всеми вытекающими последствиями в том числе и с возможностью образования галоидированных ДО и ДПВ.

Для разделения разбавленных кислот предлагаются следующие приемы:

После проведения каждой технологической операции производить анализ жидкости из соответствующих емкостей на наличие:

а) серной кислоты, H2SO4 на первых порах качественно введением водного раствора BaCl2 и наблюдением выпадения белого творожистого осадка BaSO4 по реакции:
$H_2SO_4+BaCl_2=BaSO_4\downarrow+2HCl$.....(XXXVI)

и количественно по наличию сульфат-иона SO_4^{--};

б) соляной кислоты HCl сначала качественно введением водного раствора $AgNO_3$ и выпадением белого осадка AgCl по реакции:

$HCl+AgNO_3=AgCl+HNO_3$.....(XXXVII)

а затем количественно по наличию хлор иона;

в) угольной кислоты H_2CO_3 качественно введением $BaCl_2$ или введением $Ca(OH)_2$ и образованием осадков по реакциям:

$BaCl_2+H_2CO_3=BaCO_3\downarrow+2HCl$.....(XXXVIII)
$H_2CO_3+Ca(OH)_2=CaCO_3\downarrow+H_2O$

и количественно по наличию карбоний0иона.

В принципе возможны накладки всех процессов друг на друга. Это конечно может осложнить разделение кислот. Во всяком случае при введении $BaCl_2$ могут происходить оба процесса (XXXVI) и (XXXVIII), т.е. могут осаждаться $BaSO_4$ и $BaCO_3$. Таким образом, применяя одни и те же реагенты можно жидкость из соответствующих емкостей (из поглотителей) подачей водного раствора $BaCl_2$ перевести в технически слабый водный раствор соляной кислоты HCl.

Итак, рассмотрим один из прогнозируемых вариантов технологии переработки ТП и БО в электротермическом реакторе (ЭТР).

6.2. Прогнозируемая технология переработки ТП и БО в электротермическом реакторе (ЭТР) (один из возможных вариантов)

Для соблюдения правил техники безопасности конструктивно предусматривается наличие предохранительного клапана для возможного сброса максимального давления в I и II камерах ЭТР.

Для переработки ТП и БО в ЭТР, как уже упоминалось используются следующие виды отходов:

1. ТО лечебных и научно-исследовательских организаций и учреждений (включая использованные бинты, тампоны, отходы хирургии и стоматологии и т.п.), т.е. ТО, содержащие остатки различных а-аминокислот: $[\ldots NH-CH(R)-C(=O)-\ldots]_n$ где R - CH_3; C_2H_5; $CH_2C_6H_5$ и т.д. и $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$
2. Синтетические высоко-, олиго- и низкомолекулярные органические вещества, содержащие хлор или бром (в том числе галоидированные полиолефины), а также природные высокомолекулярные полимеры (в том числе целлюлозосодержащие материалы, подвергнутые в процессе облагораживания отбелке хлорсодержащими компонентами):

$$[\ldots-CH_2-CH(Cl)-\ldots] + [\ldots C_6H_7O_2(OH)_3\ldots]_n$$

3. Отработанные химические источники тока (ОХИТ) - смесь различных неорганических и некоторых органических ($C_6H_4(NH_2)_2$ и $(C_6H_4(NO_2)_2)$ веществ в том числе хлорсодержащих;
4. Смазочные охлаждающие жидкости (СОЖ) с отходами черных и цветных металлов.

При переработке ОХИТ они загружаются, как уже упоминалось, в минимальных количествах в ЭТР.

Для переработки ТП и БО предусматриваются следующие температурные режимы в камерах ЭТР:

I камера
В нижней зоне t > +1200 - +1600°С
В средней зоне t_{max} >+1200 - +1400°С
В верхней зоне $t_{max}\cong$+500 - +800°С

II камера
В нижней зоне t > +1200 - +1400°С
В средней зоне t $\geq$+1000 - +1200°С
В верхней зоне t $\geq$+300 - +400°С

Описание технологического процесса

В зависимости от объема электротермического реактора (ЭТР) в него загружаются в соответствующих количествах ТП и БО, производится постепенный разогрев камер и в

соответствии с временным технологическим регламентом подается вода. Начинается течение технологического процесса в соответствии с регламентом. По мере протекания технологического процесса в соответствии с одним из прогнозируемых вариантов химико-технологического процесса начинается процесс газовыделения и образования одного из основных продуктов газогенерации - синтез-газа. Одновременно в соответствии с регламентом предусматривается абсорбция вредных и очень токсичных примесей в тарельчатых колоннах со сливными устройствами, изображенных на рис. 14.

Рис. 14. Тарельчатая колонна со сливными устройствами для поглощения вредных газов (в разрезе): 1 - тарелка; 2 - сливное устройство.

По мере абсорбции в тарельчатых колоннах (см. рис. 14 и рис. 15) поз. 1,2,3 (см. рис. 15) образуется смесь слабых минеральных кислот (H_2SO_4; HCl; H_2CO_3), которые в соответствии с регламентом подаются в накопительные сборники поз. 4,5,6. Далее, по мере заполнения накопителей, смесь кислот подается в аппарат поз.7 (рис. 15), куда в

Рис. 15. Технологическая схема работы электротермического реактора ЭТР с установкой по улавливанию токсичных выбросов (один из прогнозируемых вариантов).

соответствии с регламентом периодически подается слабый раствор $BaCl_2$ и происходит выпадение осадков:

$BaCl_2+H_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2HCl$
$BaCl_2+H_2CO_3=BaCO_3\downarrow+2HCl$

Аппарат (поз. 7) представляет из себя вертикальный реактор с якорной мешалкой Изготовлен из обычной стали и покрытый изнутри стеклоэмалью.

Таким образом в жидкой фазе остается водный раствор слабой соляной кислоты HCl. В осадок выпадает смешанная соль $BaSO_4 \cdot BaCO_3$. Далее суспензия BaSO4 Ч BaCO3 с остатками HCl направляется на центрифугирование в центрифугу (поз.8), где остатки HCl отделяются от осадка и направляются в емкость (поз.7) или прямо в специальную емкость сборник HCl (поз.11). Смесь солей после промывки водой и дробления пневмотранспортом направляются в емкость (поз.9), где производится нагрев этой смешанной соли. При этом сульфат бария $BaSO_4$ плавится при t=+1580°C, а витерит разлагается:

$BaCO_3 + Q \rightarrow BaO+CO_2\uparrow$

Далее смесь $BaSO_4 \cdot BaO$ охлаждается и после дробления направляется в емкость (поз.10). Емкость (поз.10) представляет из себя вертикальный аппарат с якорной мешалкой. Туда же подается вода для растворения BaO и образования баритовой воды:

$BaO+H_2O=Ba(OH)_2+Q$.....(7)

Баритовая вода остающаяся в растворе после перемешивания по регламенту идет в сборник, как товарный продукт. Сульфат бария $BaSO_4$ в виде водной суспензии направляется на фугование (на рис. 15 не указано) и на сушку. При получении $BaSO_4$ для медицинских целей продукт направляется сначала на перемывку, затем на фугование и уже потом на сушку.

Завершение процесса контролируется визуально по окончании пробулькивания газа в колоннах (поз.1,2,3) и инструментальными способами (соответствующими КИП). Разумеется предлагаемая прогнозируемая схема разделения кислот в процессе опытных испытаний потребует корректировки и уточнения. Так в частности вопрос о выборе емкости (поз.9) является весьма приближенным и потребуется существенная корректировка этой операции и главное существенная корректировка выбора аппарата (поз.9).

После завершения химико-технологического процесса переработки ТП и БО из ЭТР выгружается шлак, представляющий собой твердый многокомпонентный раствор. Шлак может быть различным в зависимости от загружаемых ТП и БО. Если загружается значительная часть СОЖ с отходами металла, то такой шлак может содержать металл до 70% и более. Такой шлак целесообразно использовать в зависимости от химического состава для переплавки скажем в чугун. Если СОЖ с остатками металла составляет незначительный процент от общего количества загружаемых ТП и БО, то можно прогнозировать, что конечный твердый продукт шлак будет мало содержать металла. Такой шлак нужно направлять на дробление и использовать его в качестве наполнителя для получения цементных растворов. Для этого в цементный раствор, находящийся в двухшнековом смесителе Вернера-Пфлейдерера разгружается дробленый шлак. После окончания загрузки шлака в заданном количестве производится перемешивание цементного раствора до полной гомогенности (однородности). После получения однородной массы производится формование строительных изделий (блоков и т.п.). Использовать шлак для дорожного строительства нельзя, т.к. при переработке ОХИТ возможно образование количественно кадмия (Cd) в шлаке после переработки в ЭТР. А кадмий, как известно, является опасным мутантом и в процессе эксплуатации дорожного покрытия он может медленно при старении покрытия экстрагироваться в близлежащий почвенный слой, что недопустимо.

Таким образом, в процессе переработки ТП и БО получаются следующие товарные продукты:

1. Синтез-газ или точнее смешанный газ представляющий смесь генераторного газа $CO+N_2$ и водяного газа $CO+H_2$. Смешанный газ является хорошим энергоносителем. При сжигании $1м_3$ такого газа образуется ~2800-5000 ккал;
2. Шлак - твердый продукт, который следует использовать по двум направлениям:

   а) при высоком содержании металла такой шлак следует направлять на переплавку; после обогащения и очистки для получения чугуна;

   б) при низком содержании металла шлак используется как наполнитель для приготовления цементных растворов и последующего формования строительных блоков и т.п.;

3. Слабая (разбавленная) техническая соляная кислота (HCl);
4. Сульфат бария - технический продукт, или, если он подвергается очистке, то его уже можно использовать в качестве медицинского препарата (для анализа секреторной деятельности желудка человека);
5. Баритовая вода - $Ba(OH)_2$ используется как химический реагент при проведении химического анализа газов на содержание CO_2; SO_3 и т.д.

Для выброса в окружающую природную среду вредных газообразных, жидких и твердых продуктов при данной переработке ТП и БО в электротермическом реакторе просто не образуется, если не считать диоксида углерода, образующегося при разложении $BaCO_3$. Все получающиеся и перечисленные выше продукты жидкие, твердые и газообразные являются товарными продуктами. При сжигании синтез-газа не образуются никакие токсичные вещества.

Литература к Главе 6

1. Л.А. Федоров, Диоксины, как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы, М., Наука, 1993, с.1-226.
2. В.Н. Сариев, Пути достижения оптимального хозяйствования твердыми муниципальными отходами//Информ. Сборник "Экология городов", М., №5, 1995, с.73-75.
3. А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, О высокотемпературной переработке твердых отходов во Владимире//Информ. Сборник "Экология городов", М., №8, 1996, с.79-81.
4. Краткая химическая энциклопедия, М., С.Э., т.5, 1967, с.644-653.
5. Прокофьев В.И., Харитонова Н.Д., Митрофанова Н.М., Очистка стоков цеха переработки химических продуктов, Ж.//Кокс и химия, №11, 1985, с.51-53.
6. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия, М., Химия, 1981, с.358-361, с.598, с.364-365, с.302, с.454, с.319, с.601, с.482, с.585, с.547.
7. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, М., ГХИ, 1962, с.338-340, с.237, с.426-427, с.634-643, с.670-643, с.670-672, с.683.
8. Краткий справочник химика, Под ред. В.И. Перельмана, М., ГХИ., 1963, с.96-97, с.90-91, с.68-69, с.80-81, с.62-63, с.78-79.
9. Н.С. Ахметьев, Общая и неорганическая химия, М., ВШ, 1981, с.492.

Глава 7
Переработка ТБО на приусадебных участках

Твердые отходы образуются и на приусадебном участке у каждого городского или сельского хозяина. Это отмершие сучки кустарников, ветки фруктовых и ягодных деревьев и кустарников, отходы пленки из синтетических полимерных материалов, отмершие и опавшие листья, выполотые сорняки, ботва, пищевые отходы, фекалии, в т.ч. один из важных источников азота - мочевина. Как же распорядиться с твердыми отходами на приусадебном участке?

7.1. Сбор, сортировка и переработка ТБО

Сбор, сортировку и переработку ТБО на приусадебном участке можно проводить в любое время года, кроме разумеется зимнего периода. Но как показывает опыт разумнее это выполнять осенью, когда собран основной урожай, идет или заканчивается листопад, но еще сравнительно далеко до настоящих морозов. Это период, когда обрезаются больные и отмершие ветки кустарников, плодовых и ягодных деревьев. Думаем, что у рачительных хозяев следует провести сортировку веток. Крупные и крепкие ветки можно на следующий год использовать как подпорки и столбики для помидор, огурцов, тыкв, патиссонов и т.п. после соответствующей обрезки, удаления лишних веток. Сжигать или выбрасывать на свалку ветки просто не рационально и не разумно. Сжигать можно и нужно только пораженные больные ветки (пораженные мучнистой росой или другими заболеваниями). Собранные мелкие ветки, листву и другие отходы растений следует переложить в мелкие кучки и по возможности раздробить лопатой или другими подсобными средствами. Весной в конце апреля, желательно при плюсовой температуре все эти собранные и раздробленные ветки до размеров по максимуму 5 см, еще раз вместе с другими бытовыми отходами и листвой передробить до указанных размеров и положить в бочки так, чтобы их слой не превышал 1,5 м по высоте. По мере выпадения осадков эти приусадебные отходы начнут погружаться в воду и медленно разлагаться.

7.2. Приготовление анаэробной биомассы на основе твердых приусадебных отходов с использованием подсобного инвентаря

Процесс биологического и биохимического разложения твердых отходов начинается практически сразу после отмирания всех растительных клеток. Однако обязательным условием для нормального протекания процесса разложения биомассы, согласно способа экологической биотехнологии, необходимо, чтобы соотношение углерода C к азоту N составляло: C/N=25/1-30/1. Об этом было сообщено ранее в предыдущих главах. Поэтому для разложения растительных отходов необходимо введение так называемого азотсоставляющего субстрата, т.е. продукта, который бы вносил в общую биологическую массу азот. Таким азотсоставляющим компонентом может быть любой продукт животного происхождения: отмершие насекомые, раздробленные кости рыбы, животных и т.п. Кроме того, общеизвестно, что генератором (т.е. источником) азота может быть и часто является за неимением навоза (и следовательно животных) так называемые сидераты ила сидеральные растения. В качестве сидератов могут служить однолетние или многолетние бобовые растения. Запаханная в почвенный слой высокобелковая растительная масса бобовых обогащает почву органическими веществами и азотом. То же самое относится к остаткам корней и стерни. Высокое содержание азота N в растительной массе бобовых объясняется развитием и размножением азотфиксирующих бактерий, которые на корнях образуют специальные вздутия-клубеньки. Бобовые растения часто называют фабрикой белка. Используя растительную массу и корневую систему бобовых и раздробив их можно их также считать источником N-содержащего компонента при приготовлении биомассы как анаэробным способом, т.е. в водном растворе при слабом доступе воздуха при условии

преимущественного роста и развития анаэробных бактерий; так и аэробным способом при свободном доступе воздуха и влаги, т.е. за счет развития и роста аэробных бактерий.

В дальнейшем, попадая в почвенный слой растительные остатки бобовых (сидератов) разлагаются до конца и в общей биомассе способствуют восстановлению почвенной структуры (ее комковатости) и способствуют формированию гумуса. В качестве сидератов можно использовать кроме того медоносные растения: гречиху, фацелию и подсолнечник. Сидераты целесообразно сажать размещая их между двумя овощными культурами. В саду, как пишет В. Зубатко (3), сидераты подавляют сорняки и защищают почву от ветровой и водной эрозии при оптимальных условиях увлажнения. В молодом саду автор предлагает высевать однолетние бобовые - зимующий горох, озимую вику, яровой горох, чину, люпин, кормовые бобы, сераделлу. Бобовые требуют интенсивного увлажнения. Кроме того, складывающиеся условия жизни в качестве носителя N-компонента может служить моча и в частности мочевина и другие азотсодержащие компоненты мочи. Моча кроме того содержит очень важные компоненты - ферменты для разложения растительных и других природных органических отходов и в частности она содержит амилазу (диастазу) и уропепсин. Содержание амилазы в моче обычно для здорового человека составляет 16-64 ЕД; уропепсина - 38-96 мг/сутки (1). Кроме того в моче здорового человека содержится белок в небольших количествах (т.е. вещество несущее N) не более 50 мг, который качественной пробой обычно не выявляется. Азот общий у взрослых составляет 710-1290 ммоль (1). То есть общее количество азота из мочи является значимым фактором для внесения его при приготовлении биомассы из приусадебных отходов плюс еще одновременно моча является носителем (так необходимых для разложения остатков) ферментов.

Само собой разумеется, что для приготовления биомассы способом экологической биотехнологии допускается применение человеческой мочи только от здорового человека. Использовать мочу людей, страдающих инфекционными заболеваниями, просто преступно и недопустимо.

После залива раствора, содержащего мочу в соответствующих количествах для достижения требуемого обязательного соотношения C/N в вышеупомянутых количествах при плюсовой температуре в бочке, содержащей отходы начинается медленно процесс анаэробного разложения. При этом надо всегда тщательно размешать все содержимое бочки сразу после введения всех компонентов. Нами многократно было установлено, что если в массе нет ферментов, то процесс идет очень, очень медленно и по сравнению с емкостью, где введены ферменты, такой процесс разложения без ферментов идет в 3-4 раза медленней. Было установлено многократно, что в первые несколько дней после введения ферментов и других N-содержащих компонентов даже при плюсовых температурах (при t"+15-+20°C) не наблюдается каких-либо признаков биоразложения. Это еще раз подтверждает установленный нами факт, что любой процесс биоразложения биомассы (при соотношении C/N=25/1-30/1) является сложным, последовательным, возможно автокаталитическим процессом с некоторым периодом индукции. Этот кажущийся индукционный период, наблюдается практически всегда. По прошествии нескольких дней начинается процесс биодеградации. Он характеризуется появлением интенсивного газовыделения (пузырьки на поверхности зеркала и характерным запахом разложения, близким по запаху к запаху животного навоза). Периодически мы рекомендуем производить перемешивание массы. При этом всегда наблюдается интенсивное газовыделение. Поверхность зеркала покрывают различного вида мухи. Происходит интенсивное биологическое и биохимическое разложение всех растительных и животных остатков. При этом всегда через несколько месяцев от начала приготовления биомассы наблюдается некоторое повышение температуры массы по сравнению с окружающим воздухом на 15-20°C. В виду практически отсутствующего в массе воздуха идет процесс анаэробного разложения, т.е. разложения в

присутствии в основном анаэробных бактерий (т.е. бактерий, как уже упоминалось, развивающихся в отсутствии воздуха). Анаэробное разложение на первом этапе биодеградации, по-видимому, более желательно по ряду причин, как уже говорилось в предыдущих главах. Во-первых, в водном растворе, содержащем различные биологические и биохимические объекты происходит более интенсивное набухание разлагающихся растительных тканей (тканей высших растений, содержащих в своих клетках до 40-50% целлюлозы). Целлюлоза, как известно, хорошо набухает в воде. Во-вторых, зачастую вода и водные растворы в данной системе являются одной из лучших сред для транспорта биологических и биохимических объектов, участвующих в разложении отмерших тканей. Практически для того, чтобы не было сильного запаха гниения можно прикрывать зеркало бочки или другой емкости досками, фанерой или еще чем-либо. К сентябрю (если начало приготовления биомассы пришлось на конец апреля) процесс биодеградации в значительной степени затухает, температура массы снижается практически до температуры окружающего воздуха. В этот период (обычно основываясь на средних фенологических сроках во второй половине сентября) мы рекомендуем поливать образовавшимся раствором все культуры овощных и плодовых растений. Перед поливкой следует этот раствор-маточник разбавлять в 3 раза водой. Желательно, чтобы твердые, набухшие остатки оставались в бочке и не попадали в раствор для поливки.

Как показали опыты, проведенные нами в течение нескольких лет подряд на глинистой почве, в которой наблюдалось формирование структуры (комковатости) (т.е. на сравнительно молодой почве) урожайность культур повышалась на 40-60%%. Особенно был показателен эксперимент, проведенный нами на примере сливы. Слива (Prunus) (возраст 12-14 лет), относящаяся к роду плодовых косточковых растений семейства розоцветных (2) давала урожай в 2-3 раза больше обычного.

После ряда таких поливов в течение 1-2 месяцев, содержание бочки выгружается и переносится к корневой системе плодовых деревьев и кустарников, но так, чтобы соблюдался свободный доступ воздуха к стволу и к корневой системе дерева или кустарника. В осенний период (особенно в засушливую осень) мы рекомендуем все древесные и кустарниковые растения несколько раз поливать и весьма обильно в засушливый период осени с одновременным осторожным прикорневым рыхлением (чтобы не повредить ствол и корневую систему) почвенного слоя, но так, чтобы не задеть корневую систему, а именно чем ближе к стволу, тем меньше глубина рыхления.

Для того, чтобы закрыть теплолюбивые кусты (особенно кусты роз) многие садоводы используют живую хвою из близлежащих лесов и перелесков. Но разумно ли это делать? И главное может ли уважающий себя и природу рачительный хозяин ломать живые ветки хвойных растений, которых у нас на территории РФ остается очень и очень мало в своих сугубо личных интересах, в интересах блага своего малого хозяйства. Но давайте посмотрим на это пошире. Ведь наша малая Родина, на которой мы живем, выросли, растим своих детей и внуков тоже имеет определенные ограниченные природные богатства: леса, реки, водоемы и т.п. И надо всегда помнить, что эти богатства не беспредельны. К ним надо относиться благоразумно, как настоящему рачительному гражданину-хозяину с большой буквы. Спрашивается, зачем брать живую хвою от сломанных веток. Ведь их же много!? А так ли их много осталось скажем на территории Владимирской области? Даже простому обывателю ясно, что скажем только в окрестностях г. Гусь-Хрустального и г. Собинки в местах организуемого национального парка ряды хвойных деревьев, за последние 60 лет, значительно поредели. Так что же мы оставим после себя нашим внукам и правнукам? Думаем об этом надо задуматься!!!

Значительно благоразумнее закрывать все теплолюбивые кусты, в т.ч. и розы, срезанными ненужными ветками (скажем от малинника) со своего участка, покрыть их еще сразу полиэтиленовой пленкой и небольшими кирпичами так, чтобы не сломать и не повредить кусты.

Ни в коем случае нельзя сжигать старую изношенную полимерную пленку на приусадебном участке. Во-первых, потому, что в качестве такой пленки может быть поливинилхлоридная пленка. И хотя такая пленка не горит, а только плавится, но даже в этом случае могут при попытке сжигания образоваться вещества весьма близкие к супертоксикантам, к галоидированным ДО и ДПВ. То есть сам хозяин, сжигая или точнее пытаясь избавиться от твердых пленочных отходов попыткой сжигания будет заражать свой участок на котором работает и собирает урожай химическим СПИДом - галоидированными диоксинами (ДО) и диоксиноподобными веществами (ДПВ), о которых мы подробно уже писали в предыдущих главах.

Литература к Главе 7

1. Малая медицинская энциклопедия, Под ред. В.И. Покровского, т.3, М., "БРЭ", 1992, с.489-491.
2. Большая Советская Энциклопедия, т.33, М., "СЭ", 1976, с.560-561.
3. В. Зубенко, Зеленые удобрения - сидераты//Приусадебное хозяйство, №3, М., Агропромиздат, 1987, с.71-72.

Заключение

Итак, мы рассмотрели все основные типы твердых промышленных и бытовых отходов, попытались со своей позиции дать определенную классификацию этих отходов. Рассмотрели очень кратко пути и способы переработки этих отходов в различные виды товарных продуктов. Как мы уже упоминали при выборе способов переработки отходов мы учитывали все сложности современной жизни и старались для переработки отходов рекомендовать самое простое, недорогое и доступное оборудование: дробилки различных видов и 2-х лопастной смеситель для перемешивания различных продуктов и получения определенных видов изделий. Мы постарались несколько поподробнее останавливаться на тех технологиях, которые у нас, в бывшем Советском Союзе, не получили достаточного распространения, так в частности на основах экологической биотехнологии, ее научной основе, широко распространенной в Великобритании, Швеции и т.д. Мы постарались, основываясь в основном на зарубежном опыте красной нитью через все главы этой небольшой книги освятить вопросы, касающиеся роли ряда сверхопасных химических веществ - галоидированных диоксинов и диоксиноподобных веществ, этого химического СПИДа. И касаясь в финале этого вопроса, нам хотелось бы обратить внимание в первую очередь специалистов на то, что при всей актуальности анализа на галоидсодержащие диоксины и диоксиноподобные вещества, которые могут содержаться в природных объектах для проведения такого анализа требуются специальные методы (специальный отбор проб и подготовка проб, выделение искомых веществ, их концентрирование, отделение от фоновых веществ) и наконец определение в очищенном экстракте отдельных групп или раздельное определение каждого компонента смеси с помощью хроматографии масс-спектрометрии с высокой разрешающей способностью. Иногда хроматографию комбинируют путем присоединения колонки хроматографа непосредственно к ионному источнику масс-спектрометра. Для химического уничтожения, деградации галоидсодержащих ДО и ДПВ применяется реактив Фентона. Суть этого заключается в обработке объекта раствором соли Fe^{2+}, который способен разлагать пероксид водорода с образованием $OH^{\cdot}$. Этот радикал, как известно, потенциальный окислитель многих органических соединений и эффективно реагирует с ОХДД. Сначала объект обрабатывается солью железа Fe^{2+}, затем пероксидом

водорода. Метод проверен при обеззараживании почв. Обеззараживание воды от ДО и ДПВ производится озонированием.

Данная небольшая книга разумеется не лишена ряда недостатков и является лишь первой попыткой освящения данного вопроса для широкого круга читателей от специалиста-профессионала до обычного гражданина-обывателя и рассчитана фактически на любой вкус и достаток.