

Промышленные отходы высокомолекулярных соединений

В народном хозяйстве развитых стран высокомолекулярные органические соединения (полимеры) играют существенную роль. Отличительная особенность этих материалов заключается в том, что их молекулы составлены из большого количества повторяющихся звеньев, число которых варьирует от двух до нескольких тысяч. Оно определяет длину цепи высокомолекулярных соединений и называется степенью полимеризации n . Образование макромолекул с массой, достигающей миллионов единиц, резко изменяет свойства исходных мономеров.

Полимеры, как правило, трудно растворимы, причем растворимость снижается с увеличением молекулярной массы; нелетучи; у них отсутствует ясно выраженная температура плавления, так как при нагревании их размягчение и плавление происходят постепенно, а многие высокомолекулярные соединения разлагаются без плавления.

Промышленность полимеров в сравнении с производством многих других видов продукции во всем мире развивается ускоренными темпами. К числу наиболее распространенных из них и соответствующим отходам относятся лакокрасочные материалы, пластмассы, резина, продукты переработки, в том числе химической, древесины и некоторые другие вещества, рассматриваемые далее.

10.1. Лакокрасочные материалы

Основу этих материалов составляют *лаки* — растворы смол или синтетических веществ в органических растворителях, применяемые для получения блестящих прозрачных (декоративных или защитных) покрытий, приготовления эмалевых красок, грунтовок.

Наиболее распространенным способом нанесения покрытий остается ручной, реализуемый в окрасочных камерах. Обезжиренные изделия, подвешенные к конвейеру, медленно движутся через одну или несколько камер, где на их поверхность напыляют краску или эмаль. При этом из камер непрерывно отсасывается воздух, содержащий пары растворителей. Во избежание уноса частиц краски предусматриваются гидрофильтры, или завесы из струй воды, орошающие стенки камер и предохраняющие их от зарастания краской. От 20 до 50%

последней вместе с водой стекает в ванну камеры, откуда периодически вручную собирается в контейнер.

Распылительные технологии нанесения покрытий неэкономичны, так как полезно используется только 25% лакокрасочных материалов. До 75% их теряется при разведении растворителем до необходимой консистенции и при окраске кромок (в виде аэрозольного уноса). Для улавливания последнего применяются как мокрая (водяная завеса), так и сухая (фильтрование) технологии. Тем не менее только в ФРГ ежегодно теряется до 250 тыс. т лакокрасочных материалов, или около 1 млрд дол. (Werwertungswege...).

Наиболее перспективным направлением утилизации отходов этих материалов является их *регенерация*. Отходы в контейнерах доставляют к участку переработки и, при необходимости хранения, заливают водой. Они, как правило, находятся в пастообразном или даже твердом состоянии и нуждаются в растворении или разбавлении. Поэтому их, в соответствии с технологической схемой (рис. 10.1), совместно с растворителем загружают в смеситель, где перемешивают в течение 4-5 ч. Затвердевшая краска набухает и частично растворяется. Полученная смесь пропускается через сетчатый фильтр с размером ячеек 10×10 мм и, очищенная от крупных включений, поступает в диссоolver (высокоскоростной смеситель), где в течение 2-3 ч происходит ее диспергирование. Образовавшуюся суспензию фильтруют через сетку с

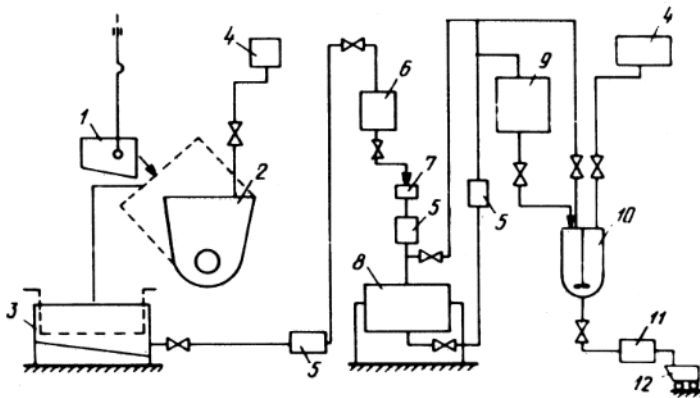


Рис. 10.1. Схема технологического процесса переработки отходов лакокрасочных материалов:

- 1 — контейнер; 2 — смеситель; 3 — фильтр грубой очистки;
- 4 — дозатор; 5 — насосы; 6 — диссоolver; 7 — сетчатый фильтр;
- 8 — шаровая мельница; 9 — бисерная мельница; 10 — мешалка лопастная;
- 11 — фильтр тонкой очистки; 12 — емкость

отверстиями 1 мм². Из диссольвера масса перекачивается в шаровую мельницу, где в течение 4-8 ч проходит дальнейшее диспергирование краски. Если после этого ее частицы имеют необходимую дисперсность (не более 90 мкм), то краска из мельницы поступает в лопастной смеситель, где разбавляется до нужной вязкости растворителем и затем сливается в приемную емкость для последующей расфасовки и упаковки. Если частицы смеси, вышедшей из шаровой мельницы, имеют размер выше допустимого, диспергирование продолжается в бисерной мельнице, где происходит перетирание суспензии в течение 3-4 ч до получения заданной крупности. Затем производится разбавление, розлив и упаковка краски.

Регенерированные лакокрасочные материалы используются для окраски менее ответственных с точки зрения внешнего вида деталей, а также для нанесения промежуточных слоев многослойной краски. Регенерированные грунтовка и шпатлевка применяются по своему прямому назначению.

Не подлежат регенерации краски с примесью масел (получающийся продукт не обладает необходимыми для красок свойствами), равно как и смесь красок различных марок и химического состава. Такие отходы подлежат сжиганию или захоронению.

Сжигание необходимо производить в установках с обезвреживанием дымовых газов и не допустимо на открытом воздухе. Наиболее подходящими являются мобильные установки «Вихрь» небольшой мощности (рис. 9.1). При достаточном количестве отходов возможна утилизация тепла отходящих газов, сбор на фильтрах содержащихся в красках оксидов металлов и других ценных продуктов.

Более эффективной представляется технология *пиролиза* лакокрасочных отходов. По этой технологии шлам, содержащий краску, например автомобильную, сушат при температуре не более 200°C с целью удаления воды и органических растворителей. Сухой шлам подвергают пиролизу в инертной (N₂, Ar) атмосфере при 600°C с образованием газообразных и жидких продуктов, а также сухого остатка. Газообразные и жидкие продукты улавливают и получают из них угольные материалы. Сухой остаток спекают при 900-1300°C в атмосфере N₂, Ar, NH₃ до образования неорганического композиционного материала, содержащего нитрат бария и соединения титана, например его диоксида и карбида (металлы входят в состав красок) (Narula...).

В Германии освоено использование шламовых отходов лака с получением нового сырья и энергоносителя. Отходы превращаются с помощью паро-жидкостной сушки в гранулы с теплотой сгорания на уровне каменного угля. Схема утилизации с переработкой гранул в

газогенераторе и выдачей синтез-газа позволяет получить из 2 т шлама 1 т гранул и изготовить из них 400 л высокочистого метанола. Производительность установки по шламам 1 т/ч. Их поставляет автомобильный концерн Daimler Chrysler (Henartige...).

10.2. Пластмассы

10.2.1. Общая характеристика

Пластмассы — это твердые природные или синтетические высокомолекулярные соединения или их смеси с различными наполнителями, способные при повышенных температуре и давлении размягчаться и формироваться, а после затвердевания устойчиво сохранять приданную им форму.

В настоящее время практически нет ни одной отрасли народного хозяйства, не использующей пластмасс. Степень их применения может служить одним из критериев уровня научно-технического прогресса. Подотрасль пластмасс в химической промышленности является одной из наиболее быстрорастущих. Они характеризуются рядом привлекательных свойств и часто заменяют традиционные материалы (металл, стекло, дерево, бумагу, картон, кожу).

Мировое потребление пластмасс в 2002 г. оценивалось в 150 млн т, из которых на долю США и Западной Европы приходилось по 30%, 20% — на Азию. Более 80% выпуска составляют термопласты, остальная их масса — термореактивные смолы. Следует отметить, что объем производства пластмасс и тесно связанных с ними искусственных волокон в нашей стране в 10-50 раз меньше, чем в развитых странах.

Ежегодно около 30% потребляемых пластмасс переходит в отходы, составляющие в развитых странах 10 кг на одного жителя. Доля этих материалов на бытовых свалках достигает 7%. Около 85% полимерных отходов образуются полиэтиленом, пропиленом, поливинилхлоридом и полистиролом. Источники их поступления, %: свыше 65 — домашнее хозяйство, более 15 — торговля и промышленность, по 3-5 — сельское хозяйство, транспорт, строительство, электротехника и электроника.

Основные направления использования отходов пластмасс: а) переработка в изделия; б) термические методы; в) использование в других технологических процессах в качестве готового материала или одного из компонентов. Общая степень их переработки в Западной Европе в 1993 г. составляла немногим более 20%. Около 75% утилизации приходилось на термические методы (энергетический рецикл) и 25% — на рецикл вещественный.

10.2.2. Переработка в изделия

Переработка пластмассовых отходов — наиболее оптимальный метод их использования. Она включает сортировку материалов по внешнему виду, выделение пластмассовых компонентов, измельчение полимерной части, отмывку ее от органических и неорганических загрязнений и сушку, смешивание при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и товарным продуктом, грануляцию. Последняя по применяемому оборудованию мало отличается от используемого для переработки товарного продукта.

Полная реализация описанной схемы является дорогостоящим и трудоемким процессом, поэтому внедрение ее ограничено. Тем не менее установки, работающие по данной схеме, известны за рубежом, особенно при утилизации отходов полиэтилена — наиболее крупнотоннажного в производстве пластмасс: только отходы полиэтилена низкого давления в 1995 г. достигли 2 млн т.

В частности, на установке в г. Фунабаси ((Япония) мощностью 1000 т/год отходы (полиэтиленовая пленка), содержащие до 10% каучука, металла, стекла и пр., конвейером 1 подают в дробилку 2. После измельчения их промывают и пневматическим транспортером направляют в воздушный классификатор 3, где отделяется около 3% тяжелых фракций. Далее отходы дополнительно измельчают в дробилке второй ступени и пропускают через магнитный сепаратор 4 для удаления оставшихся металлов. Затем их еще раз промывают водой и детергентами и сушат в центробежной сушилке 7. Высушенные отходы перемалывают в турбинной мельнице и подают в экструдер 9, где с помощью таблетизирующего устройства 10 материал превращается в таблетки (рис. 10.2).

На установках такого типа утилизируют, в основном, отходы потребления. Переработка на них промышленных отходов нередко упрощается и часто сводится к их дроблению и центробежной сушке.

Близка к технологической схеме установки в Фунабаси отечественная линия ЛПВ-200, выпускаемая заводом «Кузполимермаш» и предназначенная для комплексной подготовки к переработке кусковых и пленочных отходов полиэтилена. Производительность линии составляет 2000 т/год (Бобович...).

Обычное содержание отходов полиэтилена в смеси с товарным продуктом не должно превышать 20%, так как в противном случае резко ухудшается глянец изделий, получаемых при переработке гранулята, появляется шероховатость поверхности.

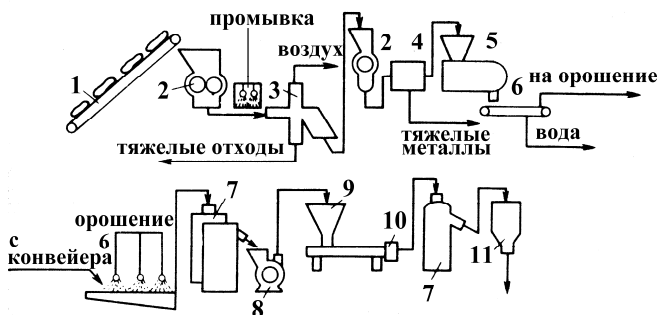


Рис. 10.2. Схема регенерации пластмассовых отходов:

- 1 — конвейер; 2 — дробилка; 3 — воздушный классификатор; 4 — магнитный сепаратор; 5 — промыватель; 6 — конвейер; 7 — центробежные сушилки; 8 — мельница; 9 — экструдер; 10 — таблетующее устройство; 11 — бункер для таблеток

Вместе с тем большой опыт, достигнутый некоторыми зарубежными фирмами, позволяет утилизировать индивидуальные полимерные отходы без смешения с товарным продуктом.

Стабильность качества материалов из отходов позволяет также систематически использовать их для получения определенных пластмассовых изделий. Так, из отходов полиэтилена высокого давления изготовляют мешки для мусора, трубы для защиты кабеля, хозяйственные ведра, прокладки и угольники, уплотнительные профили, пленки, применяемые в сельском хозяйстве и строительстве. Отходы литьевого полиэтилена низкого давления перерабатывают в элементы строительных опалубочных конструкций, прокладки, ведра, каркасы светильников.

Тем не менее и при хорошо отлаженной технологии производства изделий из вторичных полиэтиленовых пластмасс наблюдается изменение их свойств. Об этом свидетельствуют, например, характеристики исходной пленки сельскохозяйственного назначения из полиэтилена низкой плотности, вторичной полиэтиленовой пленки из него, а также свойства вторичной пленки после ее трехмесячной эксплуатации в районе с субтропическим климатом (табл. 10.1).

Для улучшения свойств вторичного полиэтилена в композицию на его основе вводят минеральные и органические наполнители, ПАВ и другие добавки. В качестве наполнителя могут быть использованы дисперсные отходы любой природы, например древесная мука, резиновая крошка или измельченные реактопласты. Так, Тушинский машиностроительный завод производит из отходов полиэтилена и резиновой крошки массивные блоки для переездов трамвайных путей. Основная

масса изделия изготавливается прессованием смеси крупной крошки и отходов пластика, а покровный слой небольшой толщины — из износостойкой протекторной резины. Такие блоки повышают долговечность переездов и уменьшают шум.

Таблица 10.1

Изменение свойств полиэтилена низкой плотности при повторной переработке и старении

Показатели	Полиэтилен		
	Исходный	Вторичный	Вторичный после эксплуатации
Содержание низкомолекулярной фракции, %	0,1	6,2	6,2
Содержание геля, %	0,0	20,0	20,0
Прочность при растяжении, МПа	15,5	10,0	11,4
Относительное удлинение, %	490	125	17
Стойкость к растрескиванию, ч	8,0	1,0	—
Светостойкость, сут	90	50	—

Из смеси пластиковых отходов с песком, известью или боем стекла при последующем ее нагревании и грануляции полученной массы можно произвести материалы, по свойствам превосходящие исходные отходы (*Влияние...*).

Из других, помимо полиэтиленовых, к числу важнейших относятся отходы поливинилхлорида, полистирола, пропилена, полиэтиленфталата (ПЭТФ). Отметим некоторые особенности их использования.

В применении отходов ПВХ можно выделить три основных направления:

переработка в линолеум, искусственные кожи и пленочные материалы;

химическое восстановление с регенерированием, как правило, пластификаторов и поливинилхлоридного порошка;

использование в различных полимерных композициях;

Эти направления подробно рассматриваются в научно-технической литературе, например Б.Б.Бобовичем и В.В.Девяткиным.

Из отходов полистирола отмечают обычно следующие: технологические, амортизационные и бракованные изделия, отходы пенополистирола и смешанные.

Технологические отходы по физико-механическим свойствам не отличаются от первичного сырья. Они являются возвратными и исполь-

зуются по месту образования. Наиболее распространенным методом их переработки является литье под давлением.

Несмотря на деструктивные процессы, протекающие при многократной переработке технологических отходов полистирола литьем под давлением, его основные физико-механические свойства (ударная вязкость, прочность при растяжении, текучесть расплава) изменяются незначительно. Вместе с тем относительное удлинение полистирола после пятикратной переработки уменьшается почти вдвое.

Амортизированные и бракованные изделия из полистирола после измельчения можно повторно использовать, добавляя полученную крошку в первичное сырье или смешивая с гранулами полиэтилена.

Переработка отходов пенополистирола отличается определенной спецификой. Сначала их нагревают в течение 7 мин до 110°C, т.е. выше температуры стеклования (105°C), уменьшая объем вспененного полимера на 40%. Затем материал вакуумируют до 1,3 кПа, сокращая его объем еще на 30%. После этого отходы измельчают на роторных дробилках и применяют для производства слегка вспененных изделий, так как полностью ликвидировать ячеистую структуру полистирола после описанных операций не удается.

Многokратная переработка другого полимера (полипропилена) приводит обычно к увеличению текучести расплава, однако прочностные характеристики материала не претерпевают значительных изменений. Поэтому отходы изготовления деталей из полипропилена и сами детали после окончания срока эксплуатации могут быть повторно использованы в смеси с исходным материалом для получения новых изделий. Обычно пропиленовые отходы перерабатывают в текстильные шпули, детали сантехники, дверные ручки, ручки чемоданов, ящики для растений.

Количество отходов полиэтиленфталата (лавсана) в виде волокон, пленок, бутылок в 90-х гг. 20 в. значительно увеличилось. Только сбор бутылок из этого полимера к 1995 г. достиг в США порядка 560 тыс. т/год, а в Европе — до 1,5 млн т.

Основные способы переработки лавсана — механические и физико-химические. Механические предусматривают измельчение отходов с получением порошкообразных материалов и порошков для литья под давлением. Физико-механическая переработка может включать повторное плавление отходов с получением гранулята ПЭТФ, их пересаживание из растворов, химическое модифицирование и т.д. (Пилунов...; Ceschlossener...).

В 2002 г. утилизировалось до 34% тары из лавсана. В промышленных странах до 64% утилизируемого материала использовалось для производства синтетических волокон.

10.2.3. Термические методы

Термические методы находят применение в случаях, когда отходы не могут быть переработаны в изделия, различные композиции или утилизированы в других технологических процессах. В настоящее время основными термическими методами являются сжигание, газификация и пиролиз (разд. 1.4.2).

Пластмассовые отходы сжигают в печах различных конструкций (барбанных, многоподовых, кипящего слоя и др.), однако не используют стандартные колосниковые печи. Последнее обусловлено тем, что при нагревании, еще до сжигания, термопласты расплавляются. Это может привести к попаданию расплава в подколосниковое пространство и его затвердению, что затруднит эксплуатацию агрегата.

Одна из специальных конструкций печей с колосниковыми элементами, предназначенная для сжигания плавящихся отходов термопластов, представлена на рис. 10.3 (разработчик — ПО «Техэнергохимпром»). Твердые отходы в виде кусков попадают на решетку 2. Часть высокотемпературных продуктов полного сгорания, полученных при барботажном сжигании в ванне 5, направляют над слоем отходов, а другую часть — под слой. Вследствие незначительного содержания кислорода в этих продуктах отходы в слое не горят, а лишь плавятся. В виде капель и струй они попадают навстречу потоку высокотемпературных продуктов полного сгорания, подаваемых под решетку, перегреваются и поступают на барботажное сжигание в расплавленном слое отходов. Для этого в него из трубы 8 подают первичный воздух. Горение расплавленных отходов организуют и над их слоем в потоке вторичного воздуха. В результате образуются высокотемпературные продукты полного сгорания, которые, как уже отмечалось, разделяют на два потока и направляют — один над слоем твердых отходов, другой — под их слой. Соотношение потоков регулируется уровнем рас-

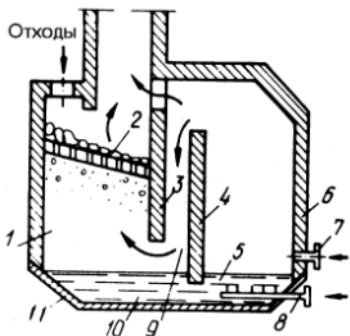


Рис 10.3. Схема специализированной печи для сжигания плавящихся отходов:

- 1 — камера плавения; 2 — решетка;
- 3 — стенка камеры плавения; 4 — стенка камеры сгорания; 5 — барботажная ванна; 6 — камера сгорания;
- 7 — подача вторичного воздуха; 8 — труба для подачи первичного воздуха;
- 9 — вертикальный канал; 10 — расплав; 11 — ванна расплава

плава. При увеличении количества расплавленных отходов он поднимается и площадь сечения для прохода продуктов полного сгорания под слой решетки 2 уменьшается. В результате сокращаются количество теплоты, передаваемой на плавление отходов, и количество расплава; Уровень его под слоем понижается и соответственно изменяется соотношение потоков высокотемпературных продуктов сгорания.

С целью улучшения условий горения пластмассовых отходов иногда их готовят к сжиганию. Так, в США и Канаде перед сжиганием проводят брикетирование отходов пластмасс совместно с текстильными и бумажными. Эти отходы с теплотой сгорания 14,3-17,8 МДж/кг сжигают на городских ТЭЦ вместе с углем (соотношение уголь: брикеты 7:1), не внося изменений в конструкции топок и технологический режим горения.

При газификации отходов пластмасс, как и при сжигании, применяются различные конструкции: вращающиеся печи, реакторы шахтного типа, устройства с кипящим слоем и др. Наряду с традиционными (синтез-газ) некоторые технологии предусматривают получение и других продуктов газификации. Так, по одной из современных схем, используемой в Японии, получают аммиак. Опытное предприятие, запущенное в 1994 г., перерабатывает 30 т/сут отходов и получает 19 т NH_3 . Газификацию реализуют в две стадии в кипящем слое, подавая в него кислород и пар. На первой из них при 600-800°C и давлении 5-20 бар получают газообразные продукты (CO , H_2 , CO_2 и HCl), а также смолы и углеродистый остаток. На второй стадии (1300-1400°C при прежнем давлении) газифицируют два последних продукта. Полученные газы охлаждают до 200°C и промывают водой до полного удаления хлористого водорода. В оставшейся смеси CO , CO_2 и H_2 допускаются следы сероводорода. Результатом скрубберной очистки является выделение хлорсодержащих компонентов в виде хлорида натрия. Присутствующий в отходах ПВХ не нуждается в удалении, так как быстрое охлаждение отводимых газов предупреждает возможное образование в них диоксинов. Состав отходящих газов соответствует сырью для производства аммиака (A new...; Plastic...).

В Западной Европе, Японии и США все большее распространение получает пиролиз пластмассовых отходов. В его низкотемпературном варианте (при 400-450°C) получают топливо, на 95% состоящее из жидких углеводородов и на 5% — из горючего газа. Применение таких технологий экономически выгодно. Установка производительностью порядка 10-15 тыс. т/год отходов окупается за 3 года.

Жидкая фаза низкотемпературного пиролиза обычно представлена классическими нефтепродуктами (бензин, лигроин, керосин, газойль,

тяжелые масла). Их выход достигает 65% массы исходного сырья. Остаток пиролиза представлен гудроном.

Пиролизу могут быть подвергнуты и хлорсодержащие материалы типа ПВХ, как на заводе фирмы BASF (Германия) производительностью 15 тыс. т/год смеси отходов пластмасс, введенном в эксплуатацию в 1994 г. В этом случае отходы вначале расплавляют и дегалонируют. Выделенный из поливинилхлорида HCl направляют на другой завод BASF, где его перерабатывают. На второй стадии пиролиза получают жидкие продукты (керосин, лигроин, олефины, ароматические соединения) — сырье для иных предприятий BASF.

Фирма «Nippon Steel» (Япония) с 2000 г. утилизирует в промышленных масштабах отходы пластика в шихте коксовых печей. Их после предварительной обработки измельчают до 100-200 мм, магнитной сепарацией выделяют из них металлические включения черных металлов, в виброгрохочением — неорганические вещества, затем измельчают отходы примерно до 20 мм и формируют в гранулы или брикеты. Гранулированный пластик в количестве 1-2% добавляют к угольной шихте, загружаемой в коксовую печь. В ней при переработке пластмассовых ТБО получают около 20% кокса, примерно по 40% каменноугольных смол и бензольных фракций (Переработка..., 2003).

10.2.4. Использование в других процессах

Отходы пластмасс могут быть применены в ряде других областей. К таким относится, например, очистка промышленных сточных вод, в частности моечных и ливневых. Сорбционная емкость используемых при этом материалов (полипропилен, поливинилхлорид, лавсан и др.) составляет обычно 12-20 г/г. Серийно выпускается установка «Кристалл», в которой применяются отходы нетканых синтетических материалов. Качество очистки воды позволяет осуществить ее замкнутый оборот. Некоторые отходы, например сипрона и вазопрона, используют также для доочистки воды в сооружениях отстаивающего типа, а полиуретан пригоден для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Следует отметить утилизацию пластмассовых отходов в строительстве. Так, фирма «Reclamat» (Англия) реализовала в промышленном масштабе выпуск из них строительного материала «Tufboard». По разработанной технологии полимерные отходы сортируют на кусковую часть и пленку. Куски превращают в многоцветные гранулы, пленку измельчают, продувают через сопло и смешивают с угольной пылью. Эта смесь с твердыми гранулами образует трехслойный материал. При последующей термообработке слои сплавляются, образуя прочные во-

достоинские строительные плиты. Они легко очищаются, не требуют ухода, обрабатываются обычным инструментом (Цыганков...).

Предложена сырьевая смесь для изготовления строительных блоков, в которой в качестве заполнителя используются гранулы, полученные переработкой пластиковых бутылок или другой полиэтиленовой тары. Состав смеси, % по массе: 12-14 цемента, 37-41 песка, 30-34 гранул, 13-14 воды (Курило).

Фирма «A.Lexis Homes» (США) построила экспериментальный дом из монолитного бетона в пенополистирольной несъемной опалубке, содержащей до 20% повторно утилизируемого материала и служащей теплоизоляцией (Concepts...).

Иногда часть полимерных отходов применяют как вяжущее для остатальной их массы. В последнюю ее вводят расплавленной и до начала прессования отходов. Образующееся камневидное изделие можно использовать как теплоизоляционный или несущий конструкционный материал (Rössler...).

Некондиционные пластмассовые материалы утилизируют также в композициях с традиционными строительными материалами при производстве звукоизоляционных плит и панелей, герметиков, бетонов.

На металлургическом заводе в г. Бремен (Германия) в 1995 г. внедрена технология переработки пластмасс в доменных печах. В гранулированном виде при крупности менее 5 мм их вдувают через фурмы взамен 30% мазута, т.е. порядка 30 кг/т чугуна. Пластмассы сгорают с образованием монооксида углерода и водорода, при этом максимальная концентрация диоксинов в отходящих газах достигает не более 0,001 нг/м³, что значительно ниже ПДК. Концентрации SO₂, NO₂, пыли также меньше допускаемых в выбросах. Использование пластмасс на двух доменных печах составляет около 70 тыс. т/год.

Для переработки смешанных отходов, содержащих пластмассу, за рубежом построены первые предприятия по их сортировке с применением полностью автоматизированных процессов. По одной из схем черные металлы выделяются из смеси в магнитном поле, пластмассовая пленка и бумага удаляются при воздушной сепарации, кусковые полиэтиленовые отходы отыскивают спектрометрами, работающими в диапазоне, близком к инфракрасному излучению, и тоже выделяют. Оставшаяся часть отходов смешивается с удаленной ранее пластиковой пленкой и бумагой и обрабатывается водой с получением пульпы, которую центрифугой разделяют на фракции полиэтилена, полистирола и смешанных полиолефинов. При наличии алюминия он извлекается в электрическом сепараторе (А «по-»...).

Бутылки, банки, горловины, крышки, канистры из ПЭТФ, пластиковые ящики для бутылок используют в мини-электростанциях,

портативных источниках тока, металло-воздушных элементах для питания холодильников, теле-радиооборудования и освещения (Федоров).

10.2.5. Захоронение и разложение не утилизируемых пластмасс

Не утилизируемые отходы пластмасс подлежат захоронению. Однако наряду с этим связанными обычными проблемами (отсутствие свободных площадей, загрязнение окружающей среды и т.п.) в данном случае появляется еще одна серьезная. Она обусловлена весьма медленным разложением пластмасс в естественных условиях.

Для сокращения продолжительности разложения отходов пластмасс в последние годы разрабатываются и выпускаются специальные типы полимеров с регулируемыми сроками службы. Как правило, это *фото-* и *биоразрушаемые* материалы, которые под действием света, тепла, воздуха и микроорганизмов разлагаются до низкомолекулярных продуктов и ассимилируются в почве. Их отличительной особенностью является способность сохранять потребительские свойства в течение всего периода эксплуатации и лишь затем претерпевать физико-химические и биохимические превращения, приводящие к деструкции и разрушению.

Фоторазлагаемые полимеры под действием солнечного излучения подвергаются фотолизу и фотоокислению. За первоначальную деструкцию ответственна ультрафиолетовая радиация с длиной волны 290-320 нм. При этом фотолиз протекает в отсутствие кислорода, а фотоокисление включает взаимодействие кислорода с полимерными материалами, образуемыми во время фотолиза.

Фоторазложение инициируется введением в цепь fotocувствительных звеньев, например СО-групп, или смешением полимеров с fotocувствительными веществами или инициаторами, в частности ароматическими кетонами или комплексами металлов. Окисленные полимеры хорошо биоразлагаются в присутствии микроорганизмов.

К фоторазлагаемым полимерам, которые находят достаточно широкое применение, относятся сополимер (СПЛ) этилена с оксидом углерода, винилкетонные СПЛ, получаемые полимеризацией этилена или стирола с винилкетоном. Обычно в СПЛ 1-2% СО-звеньев и 2-5% винилкетонных.

Биоразложение — это окислительный или гидролитический процесс, протекающий в некоторых естественных и синтетических полимерах.

К естественным биоразлагаемым полимерам относятся крахмал, целлюлоза и протейны. На первой стадии развития производство биоразлагаемых полимеров (БПМ) основывали лишь на крахмале, смешивая

его с обычными пластиками. Однако выяснилось, что такие смеси разлагаются не полностью, а только на мелкие частицы. В настоящее время создан ряд новых БПМ на базе синтетических материалов.

Большинство синтетических БПМ, используемых в настоящее время, содержит линейные алифатические цепи и гидролизуемые звенья: эфирные, мочевиновые, уретановые, амидные. Это полиоксибутирад, полилактид, поликапролактон (ПКЛ), поливиниловый спирт и термопластичный крахмал.

Число технологий синтеза фото- и биоразлагаемых полимеров с каждым годом увеличивается. Существующие и потенциальные области применения этих пластиков: одноразовая посуда для напитков, пищевых продуктов, изделия длительного пользования, пленки для сельского хозяйства, мешочки (пакеты) для пищевых продуктов, персональные гигиенические товары, мешки для компоста, мешочки для рассады, рыболовецкие снасти, разовые перчатки, хирургические, медицинские, фармацевтические товары и др.

Однако задача выпуска относительно недорогих саморазрушающихся пластмасс еще далека от масштабного практического разрешения. Стоимость этих материалов пока высока, достигая 2-8 дол./кг. Промышленность разлагаемых пластиков разрознена и состоит из множества мелких компаний и только из нескольких более крупных. Лишь в США относительно иное положение. В 1996 г. они использовали около 180 тыс. т разлагаемых пластиков (100 тыс. — био, 75 тыс. — фото и 8 тыс. — биофоторазрушаемых). При этом 67% их выпуска поступало на упаковку и 33% — в неупаковочный сектор. К 2001 г. прогнозировался выпуск 250 тыс. т БПМ. Отметим также, что заметные количества ПКЛ для медицинских целей (25 тыс. т/год) выпускают также Нидерланды.

10.3. Резина и резинотехнические изделия

Резина — один из наиболее распространенных материалов на основе высокомолекулярных соединений, используемых в народном хозяйстве. Ее получают вулканизацией резиновой смеси или каучука горячим или холодным способом.

Резиновые отходы образуются в сферах производства и потребления. В первом случае это процессы изготовления резинотехнических изделий (РТИ), товаров народного потребления (обувь, перчатки, плащи), шинная промышленность. Сфера потребления — это изношенные покрышки, другие отслужившие срок изделия.

Основные РТИ: конвейерные ленты, приводные ремни, формовые изделия, товарная резина, прорезиненная ткань, технические пластины,

шины. Часто они содержат в качестве арматуры текстильные материалы и металлы. Поэтому все отходы РТИ можно разделить на чисто резиновые, резино-тканевые, резино-металлические и комплексные (шины). Рассмотрим соответствующие им методы переработки.

10.3.1. Резиновые и резино-тканевые отходы

Эта группа состоит из отходов невулканизированных и вулканизированных материалов.

Резиновые невулканизированные отходы (РНВО) включают остатки резиновых смесей, а также смеси, не пригодные для использования по прямому назначению. Наиболее ценным их компонентом является каучук, содержание которого достигает 90% и более. По качеству эти отходы приближаются к исходным резиновым смесям. Они могут возвращаться в производство и перерабатываться непосредственно на предприятиях, где образуются. Их применяют для получения резиновых ковриков и плит, кровельных материалов, шлангов для полива, рукавиц и других неотчетливых изделий технического назначения. Содержание отходов в используемых смесях может достигать 95%.

Технология переработки РНВО включает их подготовку к утилизации, состоящую из сортировки и очистки отходов от посторонних включений на стрейнерах или рифайнервальцах и обработки очищенных отходов на смесительных вальцах. Разогретая смесь срезается с вальцов калиброванными листами и поступает на заготовительный участок для производства готовой продукции.

Резиновые вулканизированные отходы (РВО) составляют отходы производства резиновых смесей на стадиях вулканизации и отделки готовой продукции, а также бракованные изделия. Содержание каучука, химически связанного с другими ингредиентами, в этих отходах достигает почти 50%.

Переработка вулканизированных резин более сложна, поскольку они обладают значительной эластичностью, т.е. способностью к обратимым высоким деформациям. Это затрудняет их измельчение, которое является первой стадией утилизации практически любых твердых отходов. Тем не менее РВО также являются ценным вторичным сырьем. Его используют при изготовлении резиновой крошки, применяемой на предприятиях в качестве добавки к первичному сырью.

Резино-тканевые невулканизированные отходы (РТНВО) — это остатки прорезиненных тканей, образующихся при изготовлении заготовок резинотехнических изделий, а также бракованные изделия. В них наряду с каучуками большую ценность представляют

ткани (капрон, анид, терплен, хлопчатобумажные, шелк и др.), сохраняющие свои свойства. РТНВО по качеству можно сопоставить с первичным сырьем.

Переработке РТНВО предшествует их сортировка и размельчение на дробильных вальцах. Подготовленные отходы используют в качестве добавки к первичному сырью или непосредственно для производства изделий (шифера, амортизационных досок, передников, рукавиц, бирок и т.п.).

Резино-тканевые вулканизированные отходы (РТВО) — остатки от штамповки и отделки готовых изделий, а также бракованная продукция. Ценность РТВО меньше, чем РТНВО, поскольку при вулканизации ухудшаются физико-механические свойства тканей. Условняется и переработка таких отходов. Измельченные РТВО используются в качестве добавок при производстве шифера, а также бытовых товаров (фартуков, надувных лодок и т.п.).

10.3.2. Изношенные шины

Доля этих материалов в резиносодержащих отходах достигает 90%. Объем их образования, в соответствии с оценкой В.Ф.Протасова для России, к 1995 г. достигал 0,14 млн т/год, 2/3 которых утилизировались. Еще большее число шинных отходов скопилось за рубежом: до 100 млн т — в мире, до 30 млн т — в Европе (Платонов). В США действуют предприятия, перерабатывающие за год до 8 млн автопокрышек общей массой более 2,5 млн т (ЕС — 1,5 млн т).

Масса одной покрышки варьирует от 2,0-7,5 кг (мотоциклы и легковые автомобили) до 1 т (грузовой транспорт).

Шина достаточно сложна по устройству и изготавливается из различных материалов. Ее каркас обычно состоит из нескольких слоев специальной прорезиненной ткани (корда). Беговая часть покрышки, или протектор, образуется из толстого слоя рифленой резины, борта служат для крепления покрышки на ободе колеса и имеют сцепление из стальной проволоки.

Направлениями комплексной переработки и утилизации изношенных шин являются: изготовление резиновой крошки; производство регенерата; термические способы; наложение нового протектора; использование в качестве восстановителя и науглероживателя в установках по рафинированию меди и алюминия, в чугуноплавильных печах; укрепление откосов берегов морей и рек, создание искусственных рифов в морях, плавающих волнорезов, противоударных барьеров на дорогах и т.д. Из этих направлений наиболее целесообразны первые три, пред-

ставленные физическими (изготовление резиновой крошки) и химическими (производство регенерата, термическая переработка) способами.

10.3.2.1. Изготовление резиновой крошки

Применение измельченной резины в виде крошки и тонкодисперсной резиновой муки в качестве эластичных наполнителей — один из наиболее перспективных методов утилизации шин. Оно позволяет в максимальной степени сохранить и использовать эластические и прочностные свойства вулканизированной резины.

В настоящее время наиболее распространена технология изготовления крошки измельчением шин в высокоэластичном состоянии при умеренных скоростях. Она включает следующие операции: мойку, вырезку бортовых колец, предварительное, грубое и мелкое дробление, сепарацию и помол.

На стадии предварительного дробления применяются борторезка, механические ножницы и шинорез, на последующих стадиях — дробильные и помольные вальцы, сепаратор для извлечения металлических частиц и вибросито. За рубежом часто также используют дисковые и роторные измельчители.

При переработке 1 т шин может быть получен следующий ориентировочный выход различных материалов, кг: 650 резины дробленой; 70 бортовых металлоколец с остатками до 20% резины; 250 металлокорда; 25 кордного волокна с остатками до 70% резины; до 5 резиновой и резино-текстильной пыли, улавливаемой в циклонах и рукавных фильтрах.

В последнее время получает распространение измельчение резиносодержащих отходов, прежде всего шин, в криогенных условиях, т.е. при температурах ниже 120 К. В этом случае резина переходит в стеклообразное (хрупкое) состояние и ее разрушение выполняется с минимальными затратами энергии. При криогенном измельчении энергозатраты меньше, исключены пожаро- и взрывоопасность, возможно получение порошка резины с размером частиц до 0,15 мм, уменьшается загрязнение окружающей среды. Вместе с тем велика стоимость хладагента (жидкого азота), достигающая 2/3 эксплуатационных затрат установки.

При криогенном измельчении шины охлаждаются в течение 25 мин в устройствах барабанного типа, расход жидкого азота составляет 0,25-1,2 кг на 1 кг измельченного материала. Охлажденная покрышка дезинтегрируется в различного типа дробилках. Первичное, криогенное, дробление осуществляется молотом. После него дезинтегрированная покрышка транспортером подается на вращающийся барабан, где происходит разделение резины, текстиля и металла. Резиновая крошка

поступает на сепарацию, фракционирование и доизмельчение на стандартных дробильных и размольных вальцах. Металлокорд подается в обжиговую печь для выжигания остатков резины на проволоке и далее — на пакетировочный пресс, текстильный корд — на доизмельчение в роторный аппарат и затем на пакетировочный пресс.

Другим способом охрупчивания резины является технология, основанная на одновременном действии растягивающих механических усилий и озона. Разработанная в России, она используется в Германии, позволяя получать резиновый гранулят фракции 4,0-0,1 мм при содержании свыше 50% частиц размером менее 1 мм. Продолжительность измельчения зависит от концентрации озона в обрабатывающих резину газах, составляя от 10 мин до 2 ч. Технология отличается низким, порядка 60 кВт·ч, расходом энергии на стадии измельчения (Nütrliche...).

Кроме рассмотренных, известны и другие способы дезинтегрирования изношенных шин: воздействие токами ВЧ, СВЧ, растворителями и т.п. Все они находятся на стадии исследований.

Перспективным направлением утилизации являются технологии, не предусматривающие дробления-измельчения отработанных покрышек. Реализация таких способов позволяет экономить до 40% средств, связанных с выполнением этих стадий.

В зарубежном варианте новой технологии (фирма SCMR) первая операция состоит в выдергивании из шин стальной арматуры. Затем их разрезают на крупные куски, прессуют под давлением 22 т и подвергают протяжке. На выходе из последней получают гранулированную резину, железный лом и остатки ткани. Протяжка осуществляется за 1,5 с, 70% резинового материала поступает на дальнейшую переработку, остаток повторно гранулируют. За 1 ч утилизируют до 200 шин легковых автомобилей или 25 шин грузового транспорта (Recyclage...).

Сходная с рассмотренной технология, использующая высокое давление, так называемый бародеструкционный метод, в 1995 г. была освоена фирмой «Астор» (Пермь). Она позволяет перерабатывать автошины, в том числе с металлокордом, без предварительной вырезки бортовых колец. Шина или ее часть помещаются в рабочую камеру. В ней при высоком гидростатическом давлении происходит псевдосжижение резины и истечение ее вместе с текстильным кордом через отверстия камеры. Имеющиеся в шине бортовые кольца остаются в последней. На этой стадии отделяется до 90% содержащегося в шине металла, а резино-текстильная крошка поступает на последующие доизмельчение, сепарацию и фракционирование.

На технологической линии утилизируются шины легковых и грузовых автомобилей диаметром до 1200 мм и шириной профиля до 320 мм, а также различные резиносодержащие материалы (ездовые камеры,

пневморессоры, отходы обувных фабрик, заводов РТИ и т.п.). Продуктами являются резиновый порошок, текстильный и металлический корд. Производительность установки (при размере шин 320×508 мм) составляет 6000 т/год. Выход товарной продукции равен, т: 4000 — резиновый порошок, 900 — текстильный корд, 1100 — металлокорд. Расход электроэнергии 0,54 кВт·ч/кг резинового порошка (Зубков...).

Основные области применения измельченной резины в виде муки и крошки:

добавление к свежим резиновым смесям до 30-40% от массы каучука с получением резины более высокого качества, чем при таком же содержании в ней активных минеральных наполнителей;

асфальтобетонные дорожные покрытия с использованием резиновой крошки размером до 25 мм без удаления частиц металлокорда и волокна. Прочность материала при изгибе повышается на 20-25%, а усталостная долговечность — примерно в 2 раза. Обладая высокими эластическими и фрикционными свойствами, такие покрытия весьма перспективны на горных дорогах, площадях и улицах с интенсивным транспортным движением, взлетно-посадочных полосах аэродромов, мостах, в туннелях, на трамвайных путях, беговых дорожках стадионов и т.д.;

антикоррозионные битумные покрытия для защиты днища автомобилей, гидроизоляция пластов земли при добыче нефти, поверхностная очистка воды от разлитых нефтепродуктов и др.

Полученные наряду с резиновой крошкой металлическая и текстильная фракции аналогичны образующимся при производстве РТИ и перерабатываются по таким же технологиям с использованием сходного оборудования. Металлический корд служит сырьем для получения рядовых сортов стали, применяется в качестве армирующего наполнителя при изготовлении строительных и дорожных конструкций. Из резинокорда выпускают плиты для покрытия полов животноводческих помещений и теплозвукоизоляционные, рулонную кровлю, технические пластины, скребки для транспортерных лент, резиновые прокладки под рельсы и т.д.

10.3.2.2. Производство регенерата

Получение регенерата, т.е. пластичного материала, способного вулканизироваться и частично заменять каучук в составе резиновых смесей, наряду с изготовлением резиновой крошки является одним из перспективных направлений утилизации изношенных шин. Основная масса резиносодержащих отходов до сих пор перерабатывается в регенерат.

При регенерации резины происходят: деструкция углеводородных цепей; изменение углеродных цепей, образованных сажей, содержа-

щейся в резине; уменьшение содержания свободной серы, использованной для вулканизации резины, деструкция серных, полисульфидных связей; структурирование вновь образовавшихся молекулярных цепей.

При получении регенерата, как и первичной резины, применяются различные химические вещества: мягчители, активаторы, модификаторы, эмульгаторы и др.

Различные способы производства регенерата отличаются характером и интенсивностью воздействия на резину, а также природой и количеством участвующих веществ. Однако в любом случае этот процесс делится на три стадии: подготовка резинового сырья, девулканизация резины и механическая обработка девулканизата.

Стадия подготовки состоит в том, что от покрышек отрезаются борты, а оставшиеся части делятся на куски размером 100-250 мм. После грубого измельчения они поступают на двух- или трехкратное мелкое измельчение в вальцах. Полученные фракции подаются на участок классификации, где выделяются волокнистый тканевый корд фракции более 3-5 мм и резиновая крошка с размером частиц менее 1 мм. Если в последней имеются кусочки проволоки (случай покрышки с металлическим кордом), то крошка направляется на магнитную сепарацию для извлечения металла.

Девулканизация резины является основной стадией регенерации. Здесь под действием механической, тепловой, а также химической энергии окисления полимерного вещества вулканизата происходит превращение резины в пластичный продукт.

В отечественной промышленности применяются два основных метода девулканизации: водонейтральный и термомеханический.

При *водонейтральном* методе девулканизация резиновой крошки размером 2,5-3,5 мм ведется в вертикальных автоклавах при избытке жидкой фазы. В них резиновая пульпа с добавлением 25-30% мягчителя непрерывно перемешивается мешалкой. Процесс проводится в две стадии: на первой резина набухает в мягчителях 1,0-1,5 ч при 80-150°C, на второй температура поднимается до 180±5°C, создается давление порядка 1,1 МПа и девулканизация продолжается еще 4-5 ч для резиновых отходов, не содержащих текстиль, и 5-8 ч для отходов с кордным волокном. По окончании процесса девулканизат направляется на обезвоживание.

Водонейтральный метод периодичен, многоступенчат, образует большое количество загрязненных стоков, подлежащих очистке.

Термомеханический метод предпочтительнее вследствие своей непрерывности, полной механизации и автоматизации, непродолжительности. При этом не образуются сточные воды, что также снижает стоимость регенерации. Однако в данном способе необходимо четкое соблюдение технологических параметров.

При термомеханическом методе используется крошка размером не более 0,8 мм при содержании текстильных волокон не менее 5%. Она непрерывно подается в двухчервячный смеситель, где смешивается с мягчителем и активатором. В тонком зазоре между шнеком и корпусом за счет тепла, выделяющегося при деформации резины, воздействия кислорода и мягчителя она частично девулканизируется. Средняя длительность пребывания резины в смесителе не более 7 мин. Температура выходящего продукта не должна превышать 190°C, для чего корпус смесителя охлаждается водой. При последующем прохождении через червячный девулканизатор продукт охлаждается до 70-80°C и в таком виде поступает на двое рафинировочных вальцов, где ему придается товарный вид: пленка, свернутая в рулон массой до 75 кг и с толщиной полотна не более 25 мм. При этом происходит гомогенизация регенерата, окончательное его обезвоживание, очищение от посторонних включений и недостаточно разрушенных частиц резины.

Отечественная промышленность выпускает регенерат со следующими свойствами: содержание летучих до 2,5%; зола 5-8%; прочность при растяжении 4-7 МПа, относительное удлинение 300-450% и более. Потребление регенерата составляет, % от массы каучука: в шинной промышленности — около 2, при производстве РТИ — 13, обуви — 10. Некоторые изделия, например пластины, коврики бытового назначения, изготавливают почти без добавления каучука в резиновую смесь.

При получении резин содержание регенерата может достигать 50, а формованных каблучков — 100% от количества каучука. На основе регенерата выпускают также резиновые клеи с высокими сопротивлением старению и адгезией к различным материалам.

Регенерат с пониженными свойствами используют при выпуске плит для покрытия полов животноводческих ферм, спортивных площадок, для производства строительных материалов-аналогов шифера.

10.3.2.3. Термические способы

Термическая утилизация покрышек включает все три основных способа: сжигание, газификацию, пиролиз (разд. 1.4.2). Они в достаточной степени распространены, чему способствует элементный состав шин. Без учета металлической части они содержат, %: 88 углерода, около 8 водорода и порядка 1,5 серы. Теплота сгорания шин достигает 30-35 кДж/кг, т.е. не уступает условному топливу.

Сжигание

Процесс реализуют как в утилизационных, так и в промышленных технологиях, получивших распространение в течение последнего времени, особенно за рубежом.

Первая в Европе установка по утилизации отработанных шин сжиганием с выработкой электроэнергии была построена в Великобритании в 1993 г. и имела мощность 30 МВт. Позднее для сжигания стали использовать вертикальную циклонную печь (диам. 1,8 м), отличающуюся непрерывной подачей шин в неподвижную топку. При высокой температуре процесса (1900-2100°C) их металл расплавляется, жидкий шлак гранулируется. Производительность печи не менее 1 т/ч, время пребывания шины в ней 2-5 мин, номинальная паропроизводительность котла-утилизатора 13,6 тыс. т/год.

Объем утилизационной технологии сжигания шин в Японии достигает 200 тыс. т ежегодно.

Дымовые газы утилизационных установок содержат такие загрязнители, как диоксид серы, оксиды азота, диоксины и др. Поэтому установки должны быть оборудованы современными системами газоочистки.

В нашей стране в последнее время на нескольких котельных г. Новокузнецка демонстрационными опытами показана экологическая безопасность сжигания отработанных автопокрышек (кусками крупностью менее 100 мм) в топках прямого хода. Доля отходов составляет 4%. Более высокое их содержание возможно при специальном режиме сжигания за счет регулирования соотношения топливо-воздух. Применение шинного скрапа в топках с неподвижной колосниковой решеткой возможно в количестве не более 2% при тщательной подготовке топливной смеси и гибкой регулировке газозвдушного режима (Использование...).

В последние 10-15 лет широкое распространение за рубежом получило сжигание изношенных шин в печах для обжига цементного клинкера. В частности, в США уже в 1997 г. оно применялось на 36 заводах. Однако количество покрышек на свалках этой страны столь огромно (оценивается в 8 млрд штук и ежегодно прирастает более чем на 250 млн), что гарантирует работу цементных заводов с использованием шинных отходов в течение длительного времени. В Германии цементной промышленностью утилизируется 250 тыс. т/год старых покрышек. Это снижает расход традиционного топлива на 10% (экономия угля около 300 тыс. т). В Великобритании экономия оценивается в 1 млн т (2000 г.). Сжигание покрышек в печах для обжига клинкера применяется также в Швейцарии, Швеции, Норвегии, Бразилии и ряде других стран. Общее количество альтернативного топлива,

включающего пластмассу, резину и шины, в цементном производстве может достигать 75% (Альтернативное...).

Изношенные шины используются в печах и мокрого, и сухого способов производства цемента. Утилизируются как целые, так и измельченные покрывки. Последние в отрезках не более 50 мм можно вдуть с разгрузочного конца печи. Для этого применяют специальные пушки с производительностью до 5 т/ч. Сочетание высокой температуры (1450°C и более), окислительной атмосферы и довольно длительного пребывания газов (4-12 с) в печи гарантирует полное сжигание покрывок, предотвращает выделение через дымовую трубу продуктов неполного сгорания и даже следов токсичных соединений. При 60% покрывок в технологическом топливе выбросы NO_x в атмосферу сокращаются вдвое (Bertschinger).

В печах с запечными теплообменниками обрезки шин загружаются в декарбонизатор вместе с углем. Целые или нарезанные покрывки могут также подаваться в вертикальный газозаход к нижнему циклону через сдвоенный шибер.

Предложена «дуплекс-технология», включающая установку частичного сжигания покрывок и печь для обжига портландцементного клинкера. Изношенные покрывки без предварительного измельчения загружаются в вертикальную печь ($h=12$ м) производительностью 3 т/ч. В нее же подается третичный воздух из охладителя клинкера. В форкамере установки при 1000°C резина разрушается, образующийся горючий газ с теплотворной способностью 5 МДж/м³ и температурой 850°C, а также тонкодисперсный углерод выходят из установки при 500°C и направляются в декарбонизатор печи обжига клинкера, где сгорают в среде третичного воздуха. Проволока попадает в эту же печь, расплавляется в ней и усваивается клинкером (Schmidhals...).

Помимо очевидной экономии топлива при обжиге клинкера, применение шинных отходов имеет и другие преимущества. Срок окупаемости капитальных вложений, связанных со строительством склада покрывок и трактов их подачи в печь, обычно составляет менее 18 мес. Эксплуатационные затраты на производство цемента почти не изменяются. Его качество остается прежним или улучшается за счет снижения содержания свободной извести в нем. Кроме того, требуется введение меньшего количества железосодержащих добавок в цементную сырьевую смесь, так как их роль выполняет металлопродукт шин.

Перспективной представляется также утилизация изношенных автопокрывок в промышленных металлургических технологиях. Так, на Западно-Сибирском металлургическом комбинате в апреле 2006 г. в кислородно-конвертерном цехе №2 была утилизирована миллионная с начала внедрения технологии (2003 г.) автопокрывка. Общая масса утилизации

составила 6 тыс. т. Покрышки (легковых автомашин) поступают из Кузбасса и других городов Западной Сибири (Металлург-ИНФО).

Газификация

Данные по этому способу немногочисленны. Частично последнее можно объяснить тем, что в публикациях (Пермяков; Переработка... 2000; и т.д.) зачастую не разделяют понятия «газификация» и «пиролиз», описывая, например, технологии парофазной газификации как пиролизные.

В результате парофазной переработки автомобильных шин получают следующие продукты, %: жидкое топливо, соответствующее техническим характеристикам топочного мазута М40 — 40-50; пирокарбон — 35-45; газообразные углеводороды — 5-6; металл — 9-10.

Газообразные углеводороды имеют теплоту сгорания 32-38 МДж/м³ и могут быть использованы в качестве топлива.

Жидкое топливо практически беззолно, содержит менее 0,85% S, характеризуется температурами вспышки в закрытом и открытом тиглях соответственно 51 и 96°С. Его низшая теплота сгорания равна 41,3 МДж/кг, плотность при 20°С составляет 920 кг/м³.

Твердый остаток содержит органические и минеральные компоненты, концентрация которых зависит от температуры переработки (табл. 10.2). Он может быть подвергнут термической активации при 800-1000°С с целью получения дополнительного выхода газообразных и жидких фаз. Активированный твердый материал используется как адсорбент, в том числе при очистке выбросов процесса газификации (Аристархов).

Таблица 10.2

Характеристика твердого остатка при парофазной газификации шин (Пермяков)

Показатели, %	Температура			
	400	500	600	700
Влажность	0,45	0,41	0,23	0,20
Зольность	5,47	6,77	6,84	7,54
Летучие	12,38	1,94	1,76	1,38
Элементный состав органич. массы:				
углерод	90,45	95,27	95,58	96,54
водород	2,73	1,94	1,66	1,18
сера, кислород, азот	6,82	2,79	2,76	2,28

В нашей стране промышленная установка паровой газификации производительностью 0,3 т/ч используется фирмой «Экология-Энергетика». Ею же была разработана техническая документация на строительство полностью автоматизированной установки для утилизации 7 тыс. т резиновых отходов в год (Пермяков).

К газификационной переработке изношенных автомобильных шин можно отнести способ, предусматривающий их применение в сталеплавильных печах (Судзуки...). Для более эффективного заглубления в расплав шины предварительно наполняют железной рудой и/или углем. Можно полагать, что, в условиях высоких температур и достаточно растянутого во времени поступления кислорода для выжигания углерода, в сталеплавильной ванне развивается процесс газификации шин. Однако при их использовании в чугуноплавильном агрегате, что также предусматривает рассматриваемый способ, кислород в расплаве фактически отсутствует и процесс утилизации покрышек приобретает характер пиролиза.

Пиролиз

В зависимости от конструкции технологического оборудования, пиролизу подвергают как измельченные, так и целые автопокрышки. Показатели процесса — функция температуры и, применительно к переработке шин без металлокорда, представлены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Показатели пиролиза шин

Показатели	Температура		
	500	700	800
Выход продуктов, %:			
твердые	60,5	52,0	44,0
жидкие	30,3	27,9	27,7
газообразные	6,8	18,2	26,2
потери	2,4	1,9	2,1
Расход энергии, МДж/кг	4,2	5,7	4,6
Теплота сгорания продуктов, МДж/кг:			
газообразных	34,0	44,1	37,8
жидких	44,1	42,1	25,6
твердых	35,4	33,4	31,1

Газообразные продукты пиролиза содержат 48-52% водорода, 25-27% метана, имеют высокую теплоту сгорания (на уровне 43 МДж/кг). Их используют как топливо. Твердые продукты, так называемый шинный кокс, применяют при очистке сточных вод от тяжелых металлов, фенола, нефтепродуктов, в качестве активного наполнителя в производстве резиновых смесей, пластмасс и в лакокрасочной промышленности. Жидкая фракция также является высококачественным топливом, но продукт ее переработки может использоваться и в составе резиновых смесей.

Схема установки для пиролиза покрышек с металлокордом, применяемая на заводе в г. Эбенхаузен (Германия), выглядит следующим образом (рис. 10.4). Изношенные автопокрышки 1 после мойки поступают на гильотину 2, где разрезаются на куски диаметром 100-400 мм и подаются в реактор 4 (они могут загружаться и в неизмельченном виде). Загрузочное устройство 3 (шлюзовая камера с двумя затворами) предотвращает попадание в реактор таких количеств воздуха, которые были бы опасны для реализации пиролиза. Реактор снабжен топкой 5, в которую в качестве топлива поступает часть пиролизного

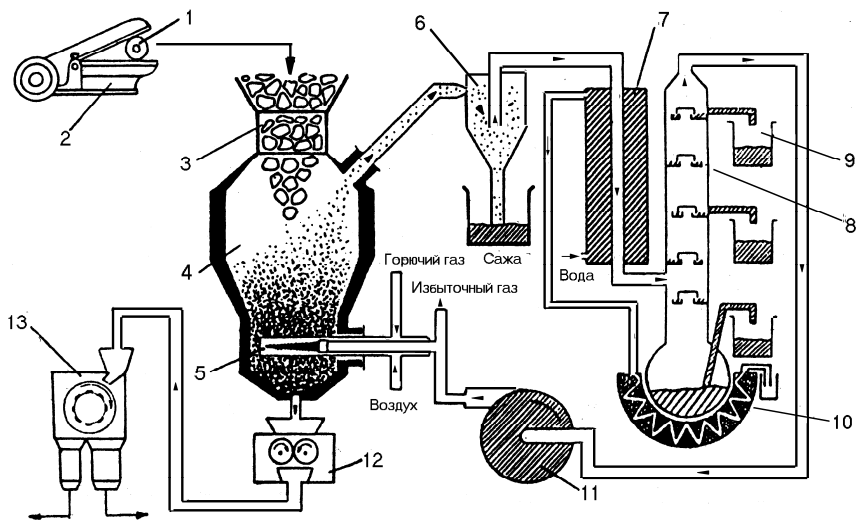


Рис. 10.4. Схема установки утилизации автопокрышек методом пиролиза:

- 1 — автопокрышка; 2 — гильотина; 3 — загрузочное устройство; 4 — реактор; 5 — топка; 6 — циклон; 7 — холодильник; 8 — дистилляционная колонна; 9 — конденсатосборник; 10 — теплообменник; 11 — компрессор; 12 — дробилка кокса; 13 — магнитный сепаратор

газа. Внизу реактор имеет устройство для выгрузки металлокорда и образующегося кокса.

Дисперсные и газообразные продукты пиролиза выносятся из реактора в циклон 6, в котором частицы сажи выделяются. Газ поступает далее в холодильник 7, охлаждаемый проточной водой. Здесь происходит конденсация смолы; газоконденсатная смесь стекает для разделения в дистилляционную колонну 8. Из нее фракции с различной температурой кипения попадают в конденсатосборник 9. Нижняя часть дистилляционной колонны обогревается горячей водой, поступающей из холодильника в теплообменник 10. Из дистилляционной колонны одна часть пиролизного газа направляется на сжигание в реактор, а другая подается внешним потребителям для получения, например, горячей воды и пара.

Твердая фаза (смесь кокса и металлокорда) после валковой дробилки 12 разделяется магнитным сепаратором 13. Металлокорд поставляется другим предприятиям для последующего переплава. Измельченный и прошедший грохочение дисперсный кокс гранулируется с целью получения активного угля.

На установке в год утилизируется до 10 тыс. т покрышек и других синтетических материалов. При этом из 100 т изношенных шин получают 40 т сажи для лакокрасочной промышленности, по 25 т масел и энергетических газов, около 10 т стали.

Другие промышленные установки имеют еще большую производительность (30-40 тыс. т/год отходов). Некоторые из них специализируются на производстве котельного топлива (Tiges).

В заключение отметим, что в ряде случаев утилизация изношенных шин экономически нецелесообразна и они подлежат захоронению. При этом изношенные шины измельчают на куски размером 100x100 мм и укладывают их слоями толщиной 1-2 м; каждый из них пересыпается землей (высота 20-25 см). Внешний слой высотой 0,3 м захоронения создают дерном. Сооружения такого типа в Германии вмещают 50 млн покрышек. Вместе с тем директива ЕС (E И Landfill Directive) запретила с 2006 г. захоронение на свалках изношенных автомобильных покрышек и их компонентов.

10.4. Отходы химической переработки древесины

Отходы химической переработки древесины образуются в двух основных производствах: гидролизном и целлюлозно-бумажном.

10.4.1. Гидролизные заводы

На этих предприятиях при химической каталитической переработке отходов древесины (щепы, опилок) и сельскохозяйственного сырья (кукурузной кочерыжки, лузги подсолнечника и риса, хлопковой шелухи и т.п.) получают белковые дрожжи, этиловый спирт, фурфурол и его производные (сырье для выпуска фунгицидов), ксилит, многоатомные спирты и карбонаты.

Отходы гидролизного производства крупнотоннажны и включают: технологический гидролизный лигнин (ТГЛ), шламы, осадки сточных вод в первичных отстойниках, избыточный активный ил после биохимической очистки сточных вод и собственно производственные стоки. Особенно в больших количествах образуется ТГЛ, выход которого составляет 30-40% массы перерабатываемого сырья, или 3,5 млн т/год к началу 80-х гг. 20 в. — пику производства.

Технический гидролизный лигнин представляет собой весьма сложную смесь продуктов гидролитического распада растительных осадков. В него входит негидролизуемая часть сырья, собственно лигнин (природные полимерные продукты, образующиеся при спонтанной дегидрогенизационной поликонденсации моно- и олиголиглов и составляющие 48-72% ТГЛ), часть трудногидролизуемых полисахаридов (13-32%), моносахариды, фурфурол (до 10%), смолы (8-19%), воски, жиры, зольные остатки (0,7-10,0%). Влажность ТГЛ достигает 70%, коэффициент использования 40%. При этом $\frac{1}{4}$ утилизируемого лигнина служит вторичным технологическим сырьем, а остальное — топливом (Завадский...). Его теплотворная способность равна 25 тыс. кДж/кг.

Отметим основные промышленные способы переработки ТГЛ.

Нашли применение такие продукты химической переработки лигнина, как нитролигнин, коллактивит.

Известны два способа производства нитролигнина: мокрый и сухой. В первом случае его получают окислением и нитрированием смесью из 8-10% азотной и 2-4% серной кислот. По сухому, более производительному, способу ТГЛ обрабатывают концентрированной азотной кислотой или меланжем при перемешивании. Продукт используется в нефтегазовой промышленности в качестве регулятора структурно-механических свойств глинистых растворов при бурении нефтяных скважин.

Коллактивит — активный адсорбент, аналогичный по своим свойствам активному углю марки Б. Его получают, обрабатывая абсолютно сухой лигнин олеумом, а затем 40-45%-й серной кислотой. После промывки обессоленной водой до содержания кислоты в смывах 0,2%

коллагитивитная суспензия (20-25% взвешенных) направляется в шаровую мельницу на измельчение до крупности 100-10 мкм.

Коллагитивит выпускают в виде суспензии или массы с содержанием 15-40% сухих веществ при его выходе 70% от массы ТГЛ. Основной потребитель коллагитивита — гидролизная промышленность, где он используется для очистки ксилозных сиропов и в производствах, где требуется осветление продуктов.

На основе модифицированного гидролизного лигнина производятся два типа преобразователей ржавчины. Преобразование последней в стабильные водонерастворимые продукты происходит примерно через 24 ч.

Применительно к сельскому хозяйству на Бобруйском гидролизном заводе (Белоруссия) производится промышленная нейтрализация лигнина известковым молоком с последующим применением смеси в качестве удобрений. На других биохимических заводах смесь гидролизного лигнина и различных веществ (фосфоритная мука, нитрат аммония, хлорид кальция) компостируют. После выдерживания в течение 2-3 месяцев компост обрабатывают водным раствором аммиака и вносят в почву. Это повышает урожайность картофеля и озимой ржи в сравнении с получаемыми при равном количестве минеральных удобрений.

Из лигнина организовано производство торфобрикетов. Технология предусматривает двухступенчатую сушку ТГЛ (на первой ступени — трубчатый, на второй — шахтно-мельничный агрегат). После достижения 12-18% влажности лигнин брикетируют на валковом прессе.

10.4.2. Целлюлозно-бумажные комбинаты

Целлюлозно-бумажная промышленность России включает 120 фабрик общей производительностью 9 млн т/год. В начале 80-х гг. она выпускала 3 млн т/год сульфитной целлюлозы и 5 млн т крафт-целлюлозы, используемых соответственно для выпуска обычных сортов бумаги и крафт-бумаги, применяемой в качестве упаковочного материала.

Наиболее распространены *сульфитный* (кислотный) и *сульфатный* (щелочной) способы производства целлюлозы. Комбинированные технологии практикуют сравнительно редко. Сульфитную целлюлозу производят главным образом из древесины малосмолистых пород (ель, пихта, бук и др.), а сульфатную — из смолистых (сосна).

В сульфитном методе применяют так называемую варочную кислоту, которую получают при поглощении сернистого ангидрида в башнях с насадкой из известняка, орошаемых водой. Вследствие этого варочная кислота содержит не только бисульфит кальция, но и сернистую кислоту. Варку древесины выполняют в футерованных кислотоупорным

бетоном стальных котлах (автоклавах) с крышкой. На 1 т 92-97%-й целлюлозы расходуется примерно 5 м³ еловой древесины.

Отходы сульфитной переработки древесины представлены прежде всего *сульфитным щелоком*, выход которого в 10-12 раз больше массы целлюлозы. Он обычно содержит около 90% органических соединений и 8-12% золы. Органическая часть включает, %: 55-60 лигносульфонатов, 28-32 углеводов (по РВ), 11-12 органических кислот, 1 экстрактивных веществ и других компонентов. В целом в сульфитный щелок переходит свыше половины органического вещества древесины: лигносульфовые кислоты, сахара — продукты гидролиза гемицеллюлозы и пр.

Лигносульфонаты щелока служат для выработки дубильных экстрактов, ванилина, его сухой остаток сжигают как топливо. После нейтрализации известковым молоком или аммиачной водой лигнин используют в качестве минеральных удобрений, в смеси с высококачественными золами применяют для производства стеновых камней.

Около 65% сахаров (гексозы) направляется для получения этилового спирта сбраживанием в присутствии дрожжей. Получаемый при этом слабый раствор называют *бражкой*. Перерабатывая ее, можно выделить 80-90 л спирта на 1 т целлюлозы, а из оставшейся после отгонки спирта *барды* наладить выпуск *кормовых дрожжей*. Барда после упаривания до 5%-й концентрации используется для изготовления литейных форм и стержней. Она может быть применена также в качестве органического вяжущего при окусковании руд и концентратов, в производстве пластифицированного цемента, безобжигового кирпича, при флотации руд, приготовлении противопожарных красок, моющих средств, электродов, изоляционного картона и т.п.

Однако существующие методы не обеспечивают полной утилизации сульфитных щелоков. Значительная часть их спускается в водоемы, отрицательно воздействуя на растительные и животные организмы.

При щелочном способе варки древесины ее 3,5-8,0 ч обрабатывают смесью каустической соды и сульфида натрия в нефутерованных котлах-автоклавах. При этом лигнин (в виде сернистых соединений) и гемицеллюлоза переходят в раствор, образуя так называемый *черный щелок* — основной отход сульфатной варки. Его выход составляет 7-10 м³ на 1 т целлюлозы, массовая доля сухих веществ в нем равна 10-15%.

Щелок, освобожденный от некоторых примесей и окисленный, упаривается до 60-62%-й концентрации на многокорпусных выпарных установках с пяти- или шестикратным испарением, снабженных концентраторами. Упаренный черный щелок сжигается в содорегенерационном котлоагрегате. При этом содержащийся в щелоке, а также до-

полнительно подаваемый на регенерацию Na_2SO_4 восстанавливается до Na_2S за счет углерода органических веществ. Поскольку теплотворная способность черного щелока достаточно высока (15-16 МДж/кг сухой массы), а выход его значителен, то современный содорегенерационный агрегат дает такое количество пара, которого практически достаточно для обеспечения всего технологического процесса производства целлюлозы.

Черный щелок служит также сырьем для получения органических кислот, лигнина сульфатного, сырого сульфатного мыла, выпарных конденсатов. Из сырого сульфатного мыла производят фитостерин, сырое талловое масло, сульфатное мыло облагороженное, лигнин талловый. Сырое талловое масло перерабатывают в талловое масло дистиллированное, канифоль, легкое масло, пек, жирные кислоты. Из выпарных конденсатов получают метилсернистые соединения (диметилсульфид, диметилсульфоксид, одорант сульфан) и метанол (*Переработка...* 1989).

Кроме рассмотренных выше отходов варки древесины, целлюлозно-бумажные предприятия (ЦБП) являются источником и других некондиционных материалов, в частности крупноволокнистой древесной массы и древесных спутанных и слипшихся волокон. Их используют при изготовлении древесноволокнистых плит (ДВП).

По другому способу, разработанному на предприятии «Технологические фильтры» (г. Киев), крупноволокнистые и мелковолокнистые отходы смешивают с водой, полученную суспензию направляют в листоотливной агрегат, где из нее формируют листы, которые затем сушат, получая фильтровальный материал «ТЕФМА». Его можно применять вместо традиционной фильтровальной бумаги и картона, если такое использование не противоречит санитарным требованиям. В частности, при дополнительной очистке сточных вод ЦБП этот материал задерживает 80-90% взвешенных частиц целлюлозы и 60-65% коллоидного лигнина. Последний нельзя удовлетворительно удалить традиционными методами химической, биохимической и механической очистки.

Отработанный материал «ТЕФМА» может быть превращен в прочные и экологически чистые ДВП без применения токсичных синтетических связующих типа феноло-формальдегидных и других смол.

В настоящее время наметились и другие реальные области применения «ТЕФМА»: энергетика, водоснабжение, канализация, транспорт, нефте- и газопереработка, металлургия и т.п. (Чаусов...).

К отходам относится также скоп. Он принадлежит к 5 классу опасности и на 75-90% представлен короткими (150-250 мкм), толщиной 1-5 мкм, волокнами целлюлозы, не задерживаемыми на сетках бумагоделательных машин и уходящими со сточными водами. Выход

скопа значителен, например на Братском лесопромышленном комплексе до 90 т/сут. До недавних пор его направляли в шламонакопители. Однако в последние годы внедрены промышленные методы переработки этого материала.

На Камском целлюлозно-бумажном комбинате реализован способ утилизации скопа в так называемое волокно аэрофонтанной сушки («волокно АФС»). Оно, а также другие виды скопа могут использоваться как основное сырье для производства строительных материалов (плиты, неснимаемая опалубка, теплоизоляционный материал и наполнитель бетонов, вяжущее) в нефтяной и газовой промышленности, как многофункциональная добавка в буровые и тампонажные растворы, в качестве сорбента при очистке поверхности акваторий, в сельском хозяйстве и т.д. (Толкачев...; Баталин...).

Другие отходы ЦБП (кора, осадки первичных отстойников, осадки обесцвечивания макулатурной массы, избыточный активный ил биочистистых сооружений и т.д.) рекомендуется компостировать, обеззараживать по методу Biomix и применять в качестве удобрений и для отсыпки площадок (Aubertin...).

Осадки сточных вод можно использовать и как топливо, сжигая их в печи КС. Процесс автогенен, его температура составляет 870-950°C. Дымовые газы направляют в теплообменники для подогрева воздуха, поступающего на горение. Зольный остаток пригоден для производства портландцемента (Нот...).

10.5. Древесные отходы

Под древесными в данном разделе понимаются отходы, образующиеся в лесном хозяйстве при уходе за деревьями, лесозаготовках и первичной обработке древесины, а также отходы деревоперерабатывающей промышленности, за исключением целлюлозно-бумажной.

При уходе за деревьями производится рубка и осветление в молодняках, прочистка насаждений, прореживание древесной формы ствола, проходные рубки для увеличения лучших деревьев. Образующиеся отходы: пни, корни, ветки, сучья, вершины, хвоя, листья.

При лесозаготовках осуществляются вырубка древесины на делянках, разделка хлыстов на складах, первичная заготовка пиломатериалов и готовой продукции. Отходами являются пни, корни, ветки, сучья, хвоя, листья, щепы и опилки при вырубке древесины, горбыли, рейки, срезки торцов, опилки, кора, стружка, щепы при разделке хлыстов на складах, первичной заготовке пиломатериалов и готовой продукции.

Объем отдельных видов отходов при уходе за деревьями и лесозаготовках составляет, %: 8-18 коры, 3-15 веток, 8-12 пней, 10-18 корней (около 32% вырубленного леса в целом).

Отходами *лесопильного производства*, в частности при выработке длиномерных обрезных досок, являются, %: 6-10 горбылей, 10-13 реек, 2-4 обрезков досок, 10-12 коры, 11-12 опилок, 2-3 вырезок дефектных участков, а также стружка. Кроме того, при сушке теряется 5-7 и распыляется 1-2% массы материалов.

В *деревопереработке* при раскросе необрезных досок на заготовки образуется 7-10% опилок и 10-15% обрезков. В строгальных цехах стружка составляет 12-20% объема поступающих материалов.

В целом объем использования древесины при лесопилении и деревопереработке находится на уровне 40%.

Значительное количество древесных отходов создается также на предприятиях автомобильной промышленности, в транспортном строительстве, станкостроении, торговле, коммунальном хозяйстве, при производстве мебели, в других отраслях народного хозяйства.

При ежегодной заготовке древесины в России на уровне 500 млн м³ общий выход ее отходов достигает 300 млн м³. Объем их использования, по данным А.Ф.Протасова, составляет порядка 46 млн м³, или примерно 15%. Таким образом, количество безвозвратно теряемой древесины, с учетом потерь при сплаве леса, заведомо превышает 50%, или, при ее плотности ~0,6 т/м³, свыше 150 млн т/год (250 млн м³).

Эффективность использования древесины за рубежом является гораздо более высокой. В Японии, например, она составляет 102% (2% приходится на не учитываемую обычно в балансе корневую систему, также целиком утилизируемую).

Отметим основные направления переработки древесных отходов в народном хозяйстве России.

Одно из них — *утилизационные технологии*, рассматриваемые далее.

Древесная зелень (ветки, хвоя, листья) отделяется еще на лесосеке и не поступает на лесопиление и деревопереработку. Ее используют как сырье для производства хвойно-соляного лечебного экстракта, хвойного натурального экстракта, хвойных эфирных масел, хвойной хлорофилло-каротиновой пасты, витаминной муки, натурального клеточного сока, веточного корма, древесного силоса и других лекарственных препаратов и кормов.

Часть древесины отходов отправляют на производство *топливных брикетов*. Они транспортабельны, удобны в применении. Их характеристика: плотность 800-1100 кг/м³, влажность ≤ 18%, теплота сгорания 15-20 МДж/кг.

Кора является ценным сырьем для производства *дубильных веществ*, широко применяемых при выделке кож. Высушенная и измельченная до частиц размером 2-3 мм, она подается в специальные аппараты — диффузоры, в которых дубильные вещества экстрагируются водой. Полученный раствор этих веществ фильтруется и в специальных аппаратах упаривается до необходимой концентрации, включая пастообразное и даже твердое состояние.

Кору используют и для изготовления *удобрений*. Технология их получения включает измельчение коры до размера порядка 10 мм, смешение с минеральными добавками, вызревание в компостной яме. Для повышения активности удобрений в смесь добавляют аммиачную селитру, фосфатную муку и хлористый кальций в количестве 5, 10 и 2 кг на 1000 кг коры соответственно.

Нашли применение способы *химической утилизационной переработки* древесных отходов. К ним относятся технологии сухой перегонки (пиролиз), углежжения и гидролиза.

Пиролиз древесины проводят в замкнутых сосудах (ретортах) различной конструкции при нагревании, по определению, без доступа воздуха. При 120-150°C удаляется вода, при 250-270°C частично разлагается целлюлоза, при повышении температуры до 450°C наблюдается распад других веществ древесины с бурным выделением тепла. При 450-550°C прокаливается образующийся уголь и удаляется остаток летучих веществ. При разложении сосновой, еловой, березовой и буковой древесины в продолжении 8 ч и при конечной температуре 400°C получают около 32-38% угля, 15-20 — газов и 45-50% жижки. Последняя представляет собой раствор продуктов разложения древесины, содержащий, %: 6-12 кислот, 3-5 спиртов и 5-7 смол. Ее используют для получения метилового спирта и уксусной кислоты. Смолы применяют для консервирования древесины, изготовления кровельного толя и других материалов. Газы направляют для обогрева реторт сухой перегонки.

В сухой перегонке древесины обычно реализуют технологии смолоскипидарного и дегтекуренного производств.

Основным сырьем для *смолоскипидарного производства* служит пневый сосновый осмол, т.е. обогащенная смолистыми веществами древесина хвойных пород. Для переработки наиболее пригодны пни в возрасте технической спелости (12-15 лет). Из 1 м³ осмола в так называемой минской реторте получают, кг: 15-18 скипидара, 40-45 смолы, 60-65 угля и 6-7 уксусно-кальциевого порошка (из подскипидаренной воды). Последний используют для производства уксусной кислоты.

Дегтекуренное производство предназначено для получения дегтя в процессе сухой перегонки бересты или осинової коры. Продукт луч-

шего качества и с большим выходом производится из бересты, снятой с растущих деревьев в период соковыделения за 1-2 года до их рубки. Из 1 т соковой бересты можно получить 270-300 кг дегтя, расходуя 6-7 м³ топлива. Он применяется в кожевенной промышленности для жировки кож, в фармацевтике (дегтярное мыло, мази для лечения кожных заболеваний), для смазки обуви и сбруи, как антисептик.

Цель другого способа химической переработки древесины, углезжжения, — получение древесного угля. Наиболее часто оно реализуется в печах стационарного и передвижного типов. Одной из наиболее известных является печь системы проф. В.Н.Козлова непрерывно действующая, двухканальная, вагонеточная, противоточная. Она состоит из камеры сушки, приемного тамбура (шлюза), камеры обугливания (то же — пиролиза!), среднего тамбура, камеры охлаждения угля и выводного тамбура. В камере сушки размещается 10 вагонеток по 10,5 м³, заполненных нагруженными насыпью чурками длиной 200 мм. Вагонетки передвигаются из камеры в камеру лебедкой через каждые 2 ч. Дрова на сушке выдерживают 20 ч при 40-120°C. Обугливание древесины ведут при 400-425°C в течение 8-10 ч.

Печь имеет рекуперационную установку с двумя топками, в которых сжигаются дрова, древесные отходы и некондиционные газы. Нагретые в ней и далее в калорифере до 400-425°C циркуляционные газы направляются навстречу вагонеткам, частично охлаждаются, обогащаются продуктами пиролиза древесины и выходят в конденсационную систему. Тушение и охлаждение угля делятся 16-20 ч при общей продолжительности цикла 40-50 ч.

Выход древесного угля из березовых дров составляет 37% (к массе абсолютно сухой древесины) при содержании углерода 70-76%. Кроме угля, из 1 м³ древесины получают 36 кг черного уксусно-кальциевого порошка и около 23 кг смолы.

Гидролиз — последний из рассматриваемых здесь способов химической переработки древесины — представляет собой взаимодействие полисахаридной части (сложных углеводов) с водой или водными 0,5-0,6%-ми растворами кислот. Исходным сырьем обычно служат отходы лесопиления и деревообработки.

Гидролиз с участием растворов кислот сопровождается образованием моносахаридов (простых углеводов типа глюкозы, фруктозы и т.п.), не способных к дальнейшей гидролизации. Отходы в виде опилок и стружек загружают в гидролизатор (автоклав). Крупную их фракцию предварительно измельчают в щепу толщиной до пяти и длиной 5-35 мм. В автоклав подают водный раствор серной кислоты и пар. При 140-160°C происходит гидролиз гемицеллюлозы, при 180-190°C и более — целлюлозы. Одновременно с поступлением раствора серной

кислоты ведут отбор гидролизата — водных растворов простых сахаров. В конце варки вместо раствора кислоты подают горячую воду для отделения гидролизного лигнина.

При охлаждении гидролизата образуется конденсат, содержащий фурфурол — бесцветную маслянистую жидкость с запахом подгорелого хлеба. Его применяют в производстве пластмасс, синтетических волокон, для изготовления медицинских препаратов.

Заметное место в ряду гидролизных технологий утилизации древесных отходов занимает производство *кормовых продуктов* для животноводства. Источником получения этих продуктов, *смесей* и *добавок* пищевого назначения часто служит кора некоторых древесных пород, прежде всего осины. Она содержит ряд ценных биологических и питательных веществ: аскорбиновую кислоту, легкорастворимые углеводы, сырой протеин, каротин, сырой жир, водорастворимые и зольные вещества, сырую клетчатку и лигнин.

Одним из способов повышения питательной ценности коры является ее *осахаривание* гидролизом гемицеллюлозы до моносахаридов в водной среде. Измельченную кору обрабатывают в автоклавах с тремя объемами воды при 130-150°C в течение 4 ч. Содержание растворимых сахаров в коре осины повышается при этом с 3,8 до 14%.

Осиновую кору используют и для выпуска *витаминных концентратов*. В данном случае ее жирорастворимые компоненты экстрагируют бензином-растворителем. После его отгонки образуется полутвердый продукт темно-зеленого цвета с приятным запахом зелени. Витаминный концентрат обладает положительным биологическим действием, особенно на кур и цыплят.

Налажено также производство *кормовых дрожжей* из технологической щепы и опилок. Питательной средой для их выращивания служат нейтрализованные гидролизат или барда. Полученную дрожжевую суспензию сгущают, обезвоживают и высушивают.

Сухие гидролизные кормовые дрожжи содержат, %: 48-52 белка, 13-16 углеводов, 2-3 жиров, 22-40 безазотистых экстрактивных веществ, 6-10 золь. По общей питательности 1 кг кормовых дрожжей соответствует 1,15 кормовой единицы. Их употребляют как белково-витаминную добавку в рационе питания животных и птиц.

Находит применение кормовая *осахаренная древесноволокнистая масса*. Ее получают размолот технологической щепы в дефибраторах на волокно, с добавлением 15-30% кормового гидролизного сахара.

Максимальная доля замены объемных кормов добавками составляет: кормами из коры — 5%, полуфабрикатами из осиновой коры или осахаренной древесноволокнистой массы — 10%.

Второе направление переработки древесных отходов — их использование в *индустриальных технологиях*.

Одним из основных методов здесь является получение *строительных материалов*: древесно-цементных масс, древесностружечных, древесноволокнистых и древесно-корьевых плит, древесно-слоистых пластиков, теплоизоляционных изделий.

Около 40% кусковых отходов древесины перерабатывается в плинтусы, оконные рамы, двери, бруски малого сечения, другие мелкие изделия.

Технологическую щепу, помимо изготовления строительных материалов и изделий, используют в качестве сырья при производстве сульфитной и сульфатной целлюлозы, полуфабриката тарного картона, гидролизного спирта и т.п.

Технологическую щепу, полученную из отработанных деревянных шпал, пропитанных антисептиком, применяют в качестве энергетического топлива (фирма «Emeru Tree», Брутон, Англия). Производительность установки составляет более 100 т щепы/сут. Некоторые другие возможные способы утилизации деревянных шпал отмечены Н.Н. Жуковой с соавторами (Технологии...).

Применяют также *технологии сжигания и газификации* древесных отходов в кипящем слое. В частности, на цементном заводе Rüdersdorfer (Германия) полученные горючие газы направляют в систему циклонных теплообменников перед кальцинатором. Другим вариантом является использование выработанного газа для отопления паровых котлов электростанций. При этом 150 тыс. т/год древесных отходов заменяют ~70 тыс. т угля и на примерно 170 т снижают эмиссию углекислого газа в атмосферу (Albrecht...).

Отходы древесины могут утилизироваться и непосредственно, *без переработки*. Так, сосновая стружка применяется для доочистки промышленных нефтесодержащих сточных вод в кассетных фильтрах отстойников. Их загрузка может быть целиком из стружки или комбинированной: стружка — сипрон, стружка — керамзит и т.п.

Абразивные свойства опилок делают их полезными при уборке полов производственных и общественных помещений, окраске и чистке меховых и ковровых изделий, полировании и шлифовании металлов, ошпывании птиц, изготовлении мыла и карборунда.

Опилки применяются также как вспучивающий материал при производстве керамзита, в качестве очень дешевого наполнителя при выпуске пористого кирпича и черепицы, получении неразмываемых сырьевых глин. Сухие опилки пригодны как теплоизоляция в зданиях легкого типа. Кроме того, их используют для заполнения пустот при упаковке стеклянных и фарфоровых изделий, консервов.

Часть опилок употребляется в качестве подстилки в животноводческих помещениях.

Вместе с тем международное агентство по изучению рака в 1994 г. классифицировало древесную пыль как канцероген для человека, в связи с наличием убедительных доказательств канцерогенного эффекта в отношении пазух носа (Сансер...).

10.6. Макулатура

Макулатура — один из распространенных видов отходов, производственных и бытовых. Она включает различные типы упаковки (бумага, картон), типографскую продукцию (газеты, журналы, плакаты, книги), чертежи, писчую бумагу и т.п. Макулатура состоит главным образом из целлюлозы, вырабатываемой из древесины, и является вторичным сырьем для ряда отраслей промышленности, прежде всего целлюлозно-бумажной. Из 1 т ее можно получить 0,7 т бумаги или картона, заменить ею 0,85 т целлюлозы и сэкономить 4,4 м³ древесины. При этом применение макулатуры чрезвычайно выгодно, позволяя сохранить значительные материальные и энергетические ресурсы (табл. 10.4).

Таблица 10.4
Показатели изготовления бумаги из первичного сырья и облагороженной макулатуры (на 1000 т)

Показатели	Первичное сырье	Макулатура	Сокращение
Первичное сырье, т	1100	0,0	100
Технологическая вода, м ³	178600	152000	15
Энергия, кДж	25122	9540	62
Количество выбросов в атмосферу, т	49	20	59

В дополнение к этим данным (Бобович...) приведем улучшение показателей, полученных при организации производства газетной бумаги из 100% обесцвеченной макулатурной массы на испанской фабрике «Papelera Peninsular», где было выявлено снижение расхода воды и энергии соответственно на 62 и 86%, количества загрязнений, поступающих в грунт, сточные воды и воздух, на 92% (Технологии...2000).

Потребление макулатуры в последние десятилетия росло быстрыми темпами. Так, в 1997 г. ее сбор в Европе составил 34 млн т, а степень ее утилизации достигла, %: 71 Германия, 53 Япония, 50 Швеция, 46 США, 41 Франция, 80 Мексика. В России в этом же году переработано 29% макулатуры при объеме ее образования около

2 млн т. В целом степень ее использования в Европе оценивается в 49%, а в мире — 37%. В США свыше 200 бумажных фабрик, или почти треть общего количества подобных предприятий, работает исключительно на макулатуре. Мощность фабрик по производству газетной бумаги из 100% макулатурной массы достигла 270-370 тыс. т/год (Германия, Великобритания).

Однако не все отходы бумаги и картона могут быть утилизированы в бумажной промышленности. Большой процент продукции технического назначения изготовляют с применением пластмасс и различных покрытий, окрашивают, проклеивают и т.п. Прежде чем направить эти виды бумаги и картона на переработку, от них отделяют инородные примеси. Ориентировочно максимальное содержание макулатуры при изготовлении бумаги и картона представлено ниже, %:

Неотбеленная крафт-бумага	10-25
То же, отбеленная	5-15
Комбинированный картон	90-100
Бумага газетная	100
То же, писчая высококачественная	10-80
То же, упаковочная, типографская	10-80

Ограничения связаны с ухудшением качества выпускаемой продукции при увеличении в сырье вторичных материалов. Ухудшение предопределяет несколько причин:

- старение вторичных ресурсов из-за многократной регенерации;
- повышение в макулатуре доли веществ, вводимых в бумажную массу при получении специальных сортов бумаги;
- трудность удаления новых видов печатных красок, используемых в современных способах печати, например при ксерокопировании, электрографии.

Основными потребителями макулатуры являются предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, перерабатывающие более 50% ее массы, промышленность стройматериалов и др. Она входит в состав многих сортов картона (многослойный, переплетный, серый упаковочный, гофрированный), обоев и бумаги (газетная, офсетная, копировальная, туалетная, упаковочная и т.д.).

Технологии утилизации отходов бумаги включают несколько основных стадий их подготовки к переработке: измельчение до необходимых размеров; прессование измельченной бумажной массы в прямоугольные кипы; увязку кип с созданием поверх них проволочного каркаса.

На первой операции применяют специальные измельчители бумаги, самые мощные из которых — машины типа Рино (Нидерланды). Они универсальны и пригодны для любых видов бумажных отходов.

Конструкции прессов разнообразны, они создаются в вертикальном и горизонтальном исполнении, развивают усилия прессования более 60 т. Масса кипы ($800 \times 880 \times 300 \div 1600$ мм) может превышать 500 кг.

Основные технологические операции переработки макулатуры в бумагу и картон включают:

- дезагрегацию исходного сырья на отдельные кусочки и пучки волокон;
- очистку целлюлозно-бумажной массы от посторонних примесей;
- ропуск агрегированных кусочков и пучков на отдельные волокна;
- сортировку и сгущение волокнистой массы до необходимой концентрации;

- облагораживание целлюлозной массы.

Деагрегация макулатуры производится с помощью роторных гидроразбивателей вертикального и горизонтального типов. Ее измельчают до состояния, позволяющего транспортировать бумажную массу насосами для дальнейшей обработки и удалять крупные механические включения. Гидроразбиватели при диаметре ротора до 3500 мм и частоте его вращения 400 мин⁻¹ имеют производительность до 240 т/сут. Диаметр ванны аппарата достигает 6,5 м.

Как правило, гидроразбиватели работают в непрерывном режиме при концентрации массы 2,5-3,5%; при этом тяжелые примеси удаляются через специальную камеру, в которой они предварительно промываются водой с целью исключения потерь волокна.

При деагрегации макулатуры, содержащей различные смолы, применяют химические добавки и регулируют рН среды и температуру. При переработке массы с включениями мочевино- или меламиноформальдегидных смол процесс ведут при 60-80°C в кислой среде (рН 3,5-4,5). Измельчение бумажных отходов с полиамидными включениями осуществляют в щелочной среде (рН 10-11) и при температуре 50-60°C.

Дезинтегрированную массу далее очищают от мелких тяжелых включений в аппаратах циклонного типа как при высокой (6%), так и низкой (3,5-5,5%) концентрации пульпы. Операцию заканчивают, когда консистенция полученной водно-целлюлозной суспензии позволяет перекачивать последнюю на дальнейшую обработку насосами.

Для роспуска целлюлозной массы на отдельные волокна за рубежом используется специальное оборудование — эншттиперы. Они работают по принципу конических дисковых мельниц при большой частоте вращения ротора (до 300 мин.⁻¹). Отечественная промышленность выпускает пульсационные мельницы для разволокнения производительностью до 270 т/сут.

Сортировка очищенной разволокненной массы проводится в два этапа. Вначале на плоских вибрационных установках осуществляется грубая сортировка: из макулатуры удаляются тяжелые и легкие приме-

си. Тонкая сортировка (второй этап) осуществляется на центробежных машинах. Существуют сортировочные машины и другой конструкции, например барабанные, а также вихревые конические установки.

Облагораживание целлюлозной массы при переработке газетной, книжной, журнальной и другой типографской макулатуры предполагает удаление из нее печатных красок и повышение белизны масс после диспергирования. Содержание краски в различных видах отходов составляет 0,5-0,7%. Она включает 15-30% сажи (углерода) и 70-85% масел и смол. В настоящее время в России и мире облагораживается 65-70% используемой газетно-журнальной макулатуры.

Процесс удаления краски начинается с отделения ее частиц от волокна при воздействии на них химических веществ (сода, пероксид натрия или водорода). В качестве отбеливающих химикатов используют гипохлорит натрия NaClO и гидросульфит натрия NaHSO_3 , пероксид водорода, кислород. Разрушение связи между краской и волокном ускоряется при повышении температуры во время роспуска массы в гидроразбивателе.

Удаление отделившейся от волокон краски осуществляют обычно двумя способами: промывкой и флотацией. Последняя более распространена, так как характеризуется меньшим (на 20-25%) расходом электроэнергии и, особенно, воды (5 м³/т против 90). К недостаткам флотации относится необходимость применения загрязняющих окружающую среду флотореагентов, регулирующих свойства пульпы.

Из возможных способов флотации в настоящее время предпочтение отдается ее реализации в конструкциях типа Ecocell. За последних несколько лет этот способ внедрен на более чем 60 зарубежных поточных линиях приготовления макулатурной массы. При равных технологических результатах он повышает производительность на ~20%, а при равной производительности увеличивает степень белизны и качество целлюлозы вследствие пониженного содержания в ней клейких и других загрязнений. Он же сокращает потери волокна (Технологии... 2000).

Распушенная, очищенная и отбеленная волокнистая масса является прекрасным сырьем для производства разнообразной бумажной продукции и картона. Ее используют в технологиях, принятых в целлюлозно-бумажной промышленности для переработки первичного сырья из древесины. Так, в США построено 12 крупных фабрик для получения обесцвеченной макулатурной массы, которую вводят в композицию писчих, печатных и санитарно-гигиенических бумаг вместо белой цветной. Общая мощность предприятий США, Канады и других стран по производству товарной обесцвеченной макулатурной массы из смешанной конторской составляет более 1 млн т/год при степени использования 60-70% (Андреева...).

В последние годы в зарубежной практике ярко выражена тенденция использования мощнейших энерготехнологических возможностей вращающихся печей по обжигу цементного клинкера для сжигания разнообразных промышленных отходов. Часть из них представлена бумагой и картоном. Так, в Германии с 1991 г. на одном из цементных заводов сжигают до 55 тыс. т/год бумажных отходов, перемешанных с сырьевой смесью. При неизменившихся качестве цемента и состоянии окружающей среды нововведение позволяет экономить 8% тепла, расход которого снижен с 3600 до 3300 кДж/кг клинкера.

Как уже отмечалось, еще одна область применения макулатуры — ее использование при производстве строительных материалов. В частности, налажено промышленное получение «эковаты», экологически чистого теплоизоляционного материала, состоящего из 80% бумажной макулатуры и 20% нелетучих антипиренов, например борной кислоты и буре. Она может выпускаться в насыпном виде (объемная плотность 35-70 кг/м³), в виде матов, жидких составов с клеем КМЦ (Иванов).

Другой теплоизоляционный материал («Эколит») производят как в стационарных условиях — изготовление плит, так и в «построечных» — заливочным способом, в том числе при отрицательных температурах (до -20°C),

Технология получения теплоизоляционных плит включает измельчение сырья (макулатура, опилки, стружка, кора деревьев), перемешивание с вяжущими (магнезиальным, пеногипсом, вспененным стеклом и др.). Характеристика изделий: плотность 90-450 кг/м³, теплопроводность 0,05-0,14 Вт(м·К), прочность при сжатии 0,12-0,15 МПа.

Для приготовления смесей заливочной технологии используют мобильную установку УППП-1600 производительностью 1600 л/ч. Опыт строительства каркасно-монолитных малоэтажных зданий из «Эколита» в настоящее время накоплен в Московском регионе, Воронеже, Екатеринбурге и т.д. (Звягина...).

Известны и другие виды стройматериалов с применением бумажных отходов. В частности, фирма «SWAP GmbH» (Германия) изготавливает поддоны из 70% макулатуры и 30% свежего крафт-лайнера (грузоподъемностью до 1,5 т, размеры 800×1200 мм, масса 10 кг). По окончании срока службы поддоны можно использовать для получения вторичного волокна.

Не утилизируемая в настоящее время макулатура отправляется в отвал.