

**В.І. Кашковський¹, В.О. Євдокименко¹,
Д.С. Каменських¹, Т.В. Ткаченко¹, В.В. Вахрін²**

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ-94, МСП-660, 02660, Україна, тел. +380 44 558 5388,
факс +380 44 573 2552, kash-vik@yandex.ua, vay.77@ukr.net, kam04@mail.ru, tkachenko_tatyan@mail.ru
²ТОВ «Полікристал», вул. Проф. Підвисоцького, 10/10, офіс 60, Київ, 01103, Україна, uralvad@rambler.ru

КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ДЕЯКИХ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ ВІДХОДІВ



Роботу присвячено вирішенню важливої екологічної проблеми — переробці осадів комунальних стічних вод. Запропоноване технологічне рішення включає наступні стадії: попередня підготовка вихідного матеріалу; його термічний розклад з отриманням високоенергетичного газу; виготовлення органомінеральних добрив та штучного ґрунту; одержання паливних пелет; переробка зольного залишку стадії терморозкладання осаду з метою утворення сумішей оксидів металів, ефективних коагулянтів, будівельних і декоративних матеріалів.

Ключові слова: осади комунальних стічних вод, переробка, високоенергетичний газ, органомінеральні добрива, суміші чистих оксидів металів.

Ситуація, що склалася з відходами в Україні, йде всупереч концепції сталого розвитку, яка передбачає не тільки нерозривний зв'язок економічної, екологічної та соціальної його складових, а й їхню збалансованість. Величезні об'єми відходів, які вже накопичені, розміщені здебільшого в далеко не підготовлених місцях і кількість яких постійно зростає, наносять непоправну шкоду екосистемам та є одним із чинників, що ставить під питання перспективу розвитку концепції сталого розвитку. «Бажаємо ми цього чи не бажаємо, але весь світ поступово перетворюється на величезне звалище сміття» [1].

Зрозуміло, що лише радикальні заходи можуть суттєво змінити ситуацію. Одним з них повинна стати глибока переробка накопичених відходів, спрямована не лише на зменшення їх обсягів, а й на максимальне залучення їхнього енергетичного та ресурсного потенціала.

Критичний стан екології в більшості регіонів країни ставить під сумнів перспективу прогресивного соціального розвитку суспільства. Дійсно, залишається все менше можливостей для забезпечення населення високоякісною водою, екологічно чистими продуктами харчування та повітрям при безперервному зростанні техногенного навантаження на екосистеми через застарілість та недосконалість технологій, непомірну енергоємність цілих галузей господарювання.

Ситуація з відходами в Україні є дзеркальним відображенням стану проблеми у світі загалом. В роботі [2] зазначено: «потрібно в сучасних умовах негайно приймати заходи, якщо людство вирішує відмовитися від споживацької економіки, якщо воно хоче стати суспільством бережливого ставлення до природних ресурсів, де відходи будуть зведені до мінімуму, а самі ресурси будуть використовуватися економно». «У природі не існує відходів» — це надзвичайно цікаве і влучне твердження належить одному з визнаних фахівців в галузі

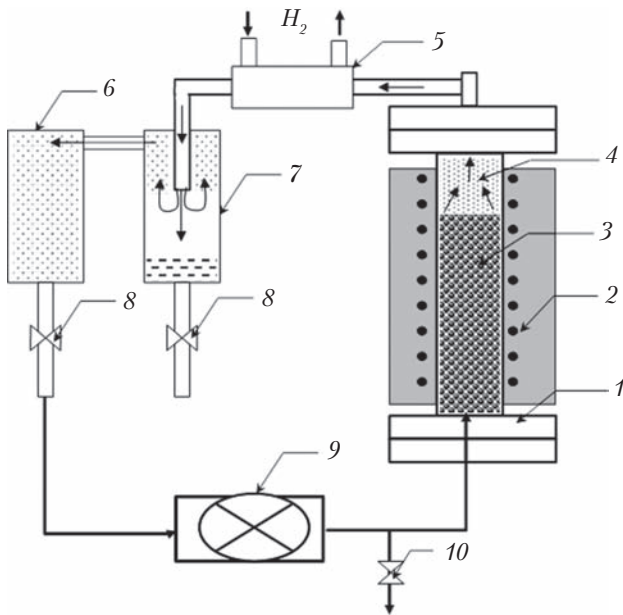


Схема лабораторної установки високотемпературного швидкого піролізу з рециркуляцією газової фази: 1 – реактор; 2 – індукційний нагрівач; 3 – сировина; 4 – продукти термічної деструкції; 5 – холодильник; 6 – сепаратор; 7 – газова ємність; 8 – кран подачі газу із газової ємності на циркуляційний насос; 9 – циркуляційний насос; 10 – кран вакуумування установки (стадія підготовки установки до роботи) та відбору циркулюючих газів (на аналіз)

переробки відходів Хью Томасу [2]. І далі, «якщо в існуючій екологічній системі щось вмирає та стає непотрібним, воно з успіхом використовується в іншій екологічній системі», а «людство може взяти все цінне з безвідходного виробництва у природи, але для цього потрібно створити новітні технології та кардинально змінити своє мислення».

Доцільність максимально можливого залучення відходів як вторинної сировини, сьогодні мало в кого викликає серйозні заперечення. Тим більше, що на користь такого підходу можна навести безліч прикладів, коли цільова переробка відходів значно екологічно безпечніша, ефективніша, менш енергоємна та дешевша. Широке впровадження у практику оптимальних методів рециклінгу відходів дозволяє не лише суттєво знизити обсяги переробки первинної сировини, але й здешевити в такий

спосіб цільову продукцію та значно зменшити антропогенне навантаження на довкілля [3–13].

Важливою складовою утворюваних і накопичених відходів є органомінеральні відходи, до яких належать: біомаса надлишкового мулу та сирого осаду очисних споруд; некондиційні залишки сільського й комунального господарств, харчової та переробної промисловостей; побутові і промислові органомінеральні відходи (папір, картон, текстиль, пакувальні матеріали, пластмаса, ганчір'я тощо); вторинні продукти переробки деревини (тирса, стружка, листя, лігнін), торфу, сапропелі (річкові й озерні).

Практично кожен із наведених видів відходів становить серйозну екологічну проблему. Так, здавалося б, щодо біомаси надлишкового мулу та сирого осаду очисних споруд повинно бути найменше питань, хоча б через відносну їхню стабільність, передбачуваність надходжень і концентрування у визначених місцях. Але реальність є протилежною. По-перше, їхня переробка в межах існуючих технологічних рішень надзвичайно енергоємна, збиткова та нерентабельна. По-друге, через постійне зростання кількості таких відходів, порівняно з обсягами їхньої переробки, площі земельних ділянок для зберігання мулів величезні та продовжують невпинно збільшуватися, що означає постійне відчуження земельних угідь іншого призначення, у тому числі й сільськогосподарського.

Якщо до цього ще додати і забруднення патогенними мікроорганізмами, що супроводжують життєдіяльність шламонакопичувачів та потрапляють в навколишнє середовище, то загрози, яку несуть прості, на перший погляд, відходи, стають значно масштабнішими.

Розподіл відходів осадів за напрямками їхньої утилізації в різних країнах суттєво відрізняється. У США він такий (у відсотках): 36 % становлять добрива; 16 – спалювання; 10 – вивезення на поля; 38 – в накопичувачах. Розподіл у Західній Європі виглядає наступним чином (у відсотках): 33 % з тенденцією до підвищення – добрива; 15–20 – депонування з

наступним скороченням частки внаслідок заборони на зберігання та захоронення відходів; 4–11 — спалювання зі значним зростанням у перспективі через ліквідацію низки звалищ; біля 10 — рекультивация ландшафтів; 1–3 — компостування. Як видно, єдиного підходу немає і його навряд чи слід чекати, тоді як, на нашу думку, система поводження з відходами повинна вибудовуватися виключно на принципі «відходи в прибутки».

Метою роботи є розробка ефективних підходів щодо переробки органомінеральних відходів — осадів комунальних стічних вод, а схема їхньої реалізації повинна бути мало- або безвідходною.

З урахуванням цього в роботі запропоновано можливу схему переробки органомінеральних відходів — осадів, основу якої складають такі стадії: попередня підготовка відходів, яка може використовувати одну або декілька технологічних ліній залежно від кінцевої мети; одержання органічного ґрунту або органомінеральних добрив; термічна переробка відходів із застосуванням сучасних технологічних рішень з отриманням високоенергетичного газу; виробництво сумішевих брикетованих палив; фракціонування золених залишків, які залишаються після термічної переробки органомінеральних відходів; виготовлення будівельних матеріалів житлового та нежитлового призначення; створення реагентів з коагулюючими властивостями для очищення стічних вод різної природи і походження. На перший погляд, наведена схема виглядає дещо спрощено, але, як буде показано далі, якраз її елементи деталізують ті найважливіші питання, вирішення яких робить цю схему безвідходною або маловідходною, а отримані в процесі її реалізації продукти є ліквідними з перспективою подальшого застосування.

ОДЕРЖАННЯ ОРГАНІЧНИХ ҐРУНТІВ АБО ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Одним із перспективних шляхів використання комунальних осадів є виготовлення за

їхньою участю органомінеральних добрив або штучних ґрунтів [14–17]. Переваги реалізації такого шляху є різносторонніми. З одного боку, вирішується питання зменшення величезних об'ємів накопичених осадів. З іншого, відпадає необхідність залучення дефіцитних і дорогих мінеральних добрив зі збагаченням і нарощуванням органічної складової ґрунтів за рахунок природної відновлювальної субстанції. До того ж, має місце збагачення ґрунту поживними макро- і мікроелементами: азотом, фосфором, магнієм, кальцієм, цинком, міддю, молібденом, марганцем, кобальтом тощо, які входять до складу осадів.

Основною перешкодою на цьому шляху є реальна можливість забруднення територій, куди вносяться осади, важкими металами та патогенними мікроорганізмами. Звідси виникають проблеми, які потребують розробки необхідних рекомендацій, законодавчих норм і актів, а ті екологічні негаразди, що можуть мати місце після застосування осадів, досліджуються в багатьох наукових центрах світу.

Слід звернути особливу увагу на те, що за останні кілька десятиріч катастрофічно зменшилася кількість гумусу в ґрунтах і, наприклад, станом на 2005 рік, площа деградованих і малопродуктивних орних земель в Україні перевищила 5 млн. га, що складає 12,2 % від загальної площі сільськогосподарських угідь. Не може не викликати тривогу «прогрес» у цьому напрямку. Кількість гумусу, який накопичувався в ґрунтах сотні тисяч років, за останні 50 років у чорноземах зменшилася з 14 до 7 %, а в середньому в родючих ґрунтах України — з 8 до 4 %. І це при тому, що його вміст в ґрунтах нижче 1,5 % означає втрату здатності останніх до самовідновлення.

Виходом із цієї непростой ситуації, крім, звичайно, тотальної відмови від споживацького відношення до землі, є відтворення родючого шару за рахунок біомаси, яка знаходиться у рангу проблемних відходів. Не акцентуючи увагу на відомих фактах, слід відмітити, що без дотримання суворого контролю вмісту

Таблиця 1

Вміст органічних і неорганічних часток, а також біогенних елементів в осаді, збродженому в анаеробних психрофільних умовах, %

Проби	Термічне розкладання при 600 °С		Термічне розкладання при 900 °С		Вміст біогенних елементів	
	органічна частина	органічна частина	органічна частина	органічна частина	азот	фосфор
1	43,1	58,7	42,4	57,6	2,1	1,8
2	42,0	58,1	42,9	57,1	2,1	1,8

Таблиця 2

Вміст важких металів в осаді, мг/кг сухої речовини

Метод	Cr	Mn	Ni	Pb	Cd	Sr	Fe	Zn	Co	Al	Ag
1	78	92	99	30	1,8	69	19 292	390	4,2	4809	17
2	88	103	94	29	1,6	76	20 474	346	5,2	5719	16
3	86	108	91	29	2,4	73	15 141	417	6,2	6703	18
*	750	2000	200	750	30	300	25 000	2500	100		
**	5000	7000	900	2000	250	600	45 000	9000	300		

* — допустимі норми токсикологічних показників добрив, що призначені для використання у сільському господарстві [19]; ** — допустимі норми токсикологічних показників добрив, що призначені для використання в лісовому господарстві, зеленому будівництві та для рекультивациі земель [19].

важких металів і патогенних організмів в осадах, детального моніторингу складу ґрунту, до якого планується внесення осадів, осмислення й обґрунтування гранично допустимих концентрацій (ГДК) важких металів, процедура утилізації осадів стічних вод (ОСВ) шляхом застосування їх як добрив (або органічних ґрунтів) не повинна виконуватися.

Взявши до уваги зазначені перестороги, було проведено дослідження можливості застосування ОСВ Канівських очисних споруд, де першою стадією технологічного процесу є анаеробне збродження стічних вод в психрофільних умовах [18]. Зразки відбирали на очисних спорудах Канівських каналізаційно-очисних споруд (КОС) в чотирьох місцях мулового майданчика, на якому осади перебували протягом одного року після утворення. Відібрані проби подрібнювали до однорідної консистенції, після чого перемішували для формування усередненого складу. Вологість визначали за втратою маси зразків після їхнього

висушування протягом 3 годин при 105 °С: проба 1 мала вологість 24,26 %, проба 2—25,10 %. Співвідношення органічної та неорганічної складових визначали за допомогою термічного розкладання в атмосфері повітря в муфельній печі при 600 та 900 °С. Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Згідно [19, 20] осад, який використовують для добрива, повинен мати частку органічної речовини не менше 4,0 %, азоту — 1,0 %, фосфору — 0,6 %. За цими показниками вибрані осади можуть бути використані за призначенням. Визначення важких металів у відібраних зразках, які готували відповідно до вимог ГОСТ 215600-82, проводили атомно-абсорбційним методом на спектрометрі «Квант-Z. ЕТА.-Т». Результати досліджень трьох проб, відібраних у різних точках периметру мулового майданчика канівських КОС, наведено в таблиці 2.

Деякі розходження вмісту важких металів для проб 1—3 можуть бути пов'язані, насампе-

ред, з осадами, вивантаженими на майданчик у різний час, тобто одержаними при очищенні стічних вод різного ступеню забрудненості. Разом з тим, за вмістом важких металів всі проби не виходять за межі допустимих норм (табл. 2), що дає підстави розглядати такі осади як матеріал для органічного ґрунту (або органомінерального добрива).

Враховуючи ГДК важких металів для місцевого типу ґрунту та прийнявши до уваги їх існуючий фоновий вміст, було розраховано гігієнічне навантаження осадів.

Розрахунок виконували за формулою:

$$H_{\text{гг.}} = (\text{ГДК} - C) \times 3 \times 10^3 / C,$$

де $H_{\text{гг.}}$ — допустиме гігієнічне навантаження осадів на ґрунт; ГДК — гранично допустима концентрація металу в ґрунті, мг/кг; C — вміст металу в осаді, мг/кг сухої речовини; 3×10^3 — перевідний коефіцієнт.

Порівняння результатів з показниками норми, дає підставу віднести досліджувані осади до групи добрив, які передбачено вносити під зернові, кормові та технічні культури у дозі 4–5 т/га на рік за сухою речовиною, або не більше ніж 15 т/га раз на три роки. За вмістом важких металів вони також придатні для використання у лісовому господарстві, зеленому будівництві та для рекультивациі земель у дозах, адекватних стандартним добривам.

Для виявлення наявності та життєздатності патогенних мікроорганізмів з осадом, що зберігається чи депонується протягом року на майданчику за атмосферних умов, здійснено наступні операції. Пробу № 1 підготовлено шляхом термічної сушки за температури 105 °С, а пробу № 2 — без термічної обробки. Санітарно-мікробіологічні дослідження виконано у мікробіологічній лабораторії Бориспільського міжрайонного відділу лабораторних досліджень. В результаті дослідження в пробі № 1 яйць гельмінтів не виявлено, тоді як у пробі № 2 виявлено життєздатні яйця *Ascaris lumbricoides*.

Оскільки на більшості каналізаційних очисних спорудах України в технологічних схемах

обробки осадів відсутня стадія знезараження, а для їхнього застосування як органічного ґрунту або добрива ця процедура є обов'язковою, то без її практичної реалізації кінцева мета не може бути досягнута. З відомих методів знезараження на увагу заслуговують термічні та хімічні методи, тривале депонування та метод компостування.

На нашу думку, найбільш раціональним способом є компостування осадів з різними органічними наповнювачами. Цей метод, з одного боку, дозволяє отримати цінний продукт, а з іншого — є процесом очищення, що робить комунальні осади безпечними для навколишнього середовища. Біодеградація відходів забезпечує фізичні та хімічні перетворення органічного субстрату з утворенням компосту — стабільного гуміфікованого кінцевого продукту, який є цінним органічним добривом, і засобом, що поліпшує структуру ґрунту. Напрацьовано необхідні вихідні дані для проектування і створення відповідних систем компостування в умовах КОС. Загалом, роботи подібного спрямування є актуальними, важливими та необхідними. Це чи не єдиний шлях відтворення потенціалу різних ґрунтів через збалансування їх біогенними елементами, мікроелементами й органічною складовою.

Розвиваючи напрямок застосування комунальних осадів як органічних ґрунтів або складових органомінеральних добрив, створено та проведено натурні дослідження органомінерального добрива, виготовленого на основі осаду Бортницької станції аерації (БСА), який проявив високу ефективність при вирощуванні картоплі. Проби відбирали з різних карт, розміщених у межах одного каскаду попередньо вибраного мулового майданчику, ретельно перемішували до однорідної маси та визначали вміст металів (мг/кг сухої речовини): Cr — 348, Mn — 260, Ni — 34, Pb — 370, Cd — 20, Sr — 98, Fe — 13500, Zn — 760.

Встановлено, що суміш досліджуваних осадів відповідає допустимим нормам токсикологічних показників добрив, що призначені для

Таблиця 3

Склад виготовленого органомінерального добрива

№ п/п	Компоненти	Вміст компонентів	
		вагові частки	%
1	Осад Бортницької станції аерації	201,7	40,7
2	Сечовина	48,0	9,7
3	Сульфат калію	70,0	14,1
4	Фосфорна мука	59,2	11,9
5	Кліноптилоліт	100,8	20,3
6	Аміачна селітра	15,8	3,2

Таблиця 4

Якісні показники картоплі, що вирощена на дослідній та контрольній ділянках

Показники якості	Контрольні зразки	Дослідні зразки
Вміст крохмалю, %	12,6	14,8
Урожайність, ц/га	130	220
Вміст мікроелементів, мг/кг сухої маси		
Cu	1,4	1,7
Mg	3,0	6,0
Fe	33,3	43,5
Zn	18,4	19,5

використання у сільському господарстві [20]. У таблиці 3 наведено склад виготовленого органомінерального добрива, яке застосовували на сірих піщаних ґрунтах при посадці картоплі сорту «Спартан». Врожайність на контрольній ділянці складала 130 ц/га, а на дослідній — 220 ц/га, тобто вище на 69,2 %. Крім цього, якість картоплі з дослідної ділянки відрізнялась від такої ж з контрольної. В таблиці 4 наведено порівняльні характеристики картоплі, вирощеної на дослідній та контрольній ділянках.

Як впливає із аналізу даних таблиці 4, внесення виготовленого органомінерального добрива на ділянку для вирощування картоплі призводить до суттєвого збільшення її урожайності, зростання вмісту крохмалю та мікро-

елементів. Одержані результати важливі як з точки зору раціонального використання комунальних осадів, так і з позицій створення власної бази ефективних органомінеральних добрив. Актуальність цього напрямку дослідження полягає ще й у тому, що зловживання штучними (або мінеральними добривами), виробництво яких супроводжується колосальними сировинними й енергетичними витратами, наносить непоправну шкоду земельним і водним ресурсам, а також забруднює повітря.

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ГАЗІВ

Термічна переробка стає найбільш поширеним (після депонування) методом переробки комунальних осадів, хоча й потребує значних витрат, насамперед, для досягнення необхідної вологості зразку. Найпоширенішими методами утилізації осадів серед термічних є їхнє спалювання. Існує безліч пропозицій щодо організації цього процесу, створено різноманітне обладнання, яке дозволяє виконувати його в стаціонарному шарі, в динаміці, в печах з киплячим шаром тощо. Не зважаючи на його відносну простоту, перспективи широкого застосування простого спалювання, коли навіть не завжди утилізується одержана теплова енергія, викликають сумніви. Більш раціональнішими є методи піролізу та газифікації, а серед них, на наш погляд, терморозкладання в умовах швидкого нагріву, коли вихід на необхідний температурний режим досягається протягом 0,5—1 хвилини. Технологія швидкого піролізу дозволяє організувати безперервний замкнений виробничий процес при практичній відсутності смолоутворення, дає змогу знизити енергетичні витрати щонайменше на 30 %, тобто, суттєво зменшити собівартість кінцевих продуктів.

Проведено дослідження можливості швидкого піролізу при терморозкладанні різних за природою органічних матеріалів: осадів станцій біологічного очищення стічних вод (Україна, м. Київ, БСА) та станцій біологічного очищення стічних вод (Туреччина, м. Бурса), просо дроговидне, соснова тирса, гумова

Хімічний склад газової фази, одержаної при терморозкладанні органічних відходів в умовах швидкісного нагріву

Компоненти газу	Вміст у газовій фазі, % (об'ємні; стаціонарні умови/з рециркуляцією утвореного газу)						
	Осад БСА (Україна)	ПЕТФ	Крихта гумова	Просо дроговишне	Осад Канівських КОС	Осад (Туреччина, м. Бурса)	Тирса сосни
H ₂	49,2 /53,3	15,5/17,2	31,5/34,5	36,5/43,8	26,1/33,2	30,5/43,3	32,5/44,1
N ₂	5,5/4,0	4,6/4,2	1,0/3,5	2,6/3,2	3,8/5,1	3,9/5,0	4,3/5,8
CO	23,7/30,8	41,8/45,9	35,3/37,0	31,8/37,8	29,4/32,6	34,3/31,6	33,0/49,0
CH ₄	4,8/3,6	8,4/6,4	7,1/6,1	6,4/5,3	5,1/3,9	6,9/5,7	6,7/5,6
Вуглеводні C ₂ – C ₇	0,9/0,5	1,2/0,8	1,0/0,8	0,9/0,2	1,1/0,4	1,0/0,5	1,0/0,2
CO ₂	16,1/7,9	28,5/25,5	24,1/18,1	21,7/9,7	34,7/24,8	23,4/14,0	22,5/5,4

крихта, відходи поліетилентерефталату (ПЕТФ). Нагрівання здійснювали індукційним нагрівачем «КХ-5188А25». Температуру реактора (1100 °С) задавали індукційними струмами, виходячи з умов експерименту. Зміна потужності індуктора дозволяє регулювати інтенсивність нагрівання реактора протягом 10–25 секунд, тобто враховується швидкісний температурний та часовий фактор перебування сировини в реакторі. Завантаження сировини становить 5 г. Перед запуском установку продували азотом, що забезпечує уповільнення перебігу окисних процесів, які призводять до утворення діоксиду вуглецю, небажаного при генерації високоенергетичного газу. Для циркуляції генерованих газів у технологічній схемі передбачено циркуляційний насос з продуктивністю 30 л/год.

На рисунку показано схему створеної лабораторної установки високотемпературного швидкого піролізу, а в таблиці 5 наведено результати, одержані при терморозкладанні органічних відходів різного походження. Видно, що кількість водню, як складової енергетичного газу, змінюється від 15 до 50 % залежно від типу сировини. Для ПЕТФ вихід водню є найнижчим через його незначний вміст у вихідному матеріалі. При піролізі тирси сосни та дрого-

Таблиця 6

Вміст органічної та неорганічної складових у комунальних осадах різного походження (термічне розкладання при 900 °С), %

Сировина	Неорганічна частина	Органічна частина
Осад БСА	32,4	67,7
Осад КОС м. Бурса (Туреччина)	52,7	47,4
Осад Канівських КОС	57,4	42,6

видного проса утворюються водень і монооксид вуглецю з концентраціями, які відповідні вмісту цих складових для гумової крихти. Вихід монооксиду вуглецю зафіксовано на рівні 42 % для ПЕТФ, яка містить у своїй структурі багато кисню. Порівняння складу комунальних осадів показало, що осади Канівських КОС є найбільш мінералізованими [21]. Висока мінералізація характерна і для осадів КОС м. Бурса, де однією із технологічних стадій очищення стоків є їхня обробка вапном. І, нарешті, вміст органічної частки є найбільшим для осадів БСА, що й визначає їхню найвищу продуктивність за горючими компонентами (табл. 6).

Рециркуляція утвореного газу крізь зону нагріву, де знаходиться вуглець, забезпечує зростання кількості водню та монооксиду

Розраховані величини вищої та нижчої теплоти згоряння одержаних газів та їхній коефіцієнт калорійності (стаціонарні умови / з рециркуляцією утвореного газу)

Теплота згоряння Q , кДж/кг*	Осад БСА (Україна)	ПЕТФ	Крихта гумова	Просо дротовидне	Осад Канівських КОС	Осад (Туреччина, м. Бурса)	Тирса сосни
$Q_{\text{вища}}$	11 800/ 12 500**	11 500/ 11 100	12 000/ 12 100	11 900/ 12 700	9800/ 10 200	11 700/ 12 200	11 700/ 14 300
$Q_{\text{нижча}}$	10 600/ 11 300	10 700/ 10 400	11 000/ 11 100	11 100/ 11 600	9000/ 9400	10 700/ 11 000	10 700/ 13 100
Коефіцієнт калорійності**	0,3614/ 0,3853	0,3648/ 0,3546	0,3750/ 0,3785	0,3785/ 0,3955	0,3069/ 0,3205	0,3648/ 0,3750	0,3648/ 0,4466

* Розраховані згідно [22]; ** відношення нижчої теплоти згоряння даного палива до теплоти згоряння умовного палива (29330 кДж/кг).

вуглецю, при зменшенні кількості діоксиду вуглецю та метану для всіх досліджуваних зразків. Це означає, що циркуляція утворених газів крізь зону нагріву забезпечує конверсію діоксиду вуглецю та розкладання метану.

За температури вище 1000 °С відбувається реакція диспропорціонування діоксиду вуглецю при контакті з вуглецем ($\text{CO}_2 + [\text{C}] \rightarrow 2\text{CO}$): у нашому випадку це вуглець, який утворюється при високотемпературному піролізі вуглеводомісної сировини.

Перетворення метану за температури понад 1000 °С відбувається згідно схеми $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{C}] + 2\text{H}_2$, в результаті чого утворюється водень та графітований вуглець. Таким чином, циркуляція генерованих газів продукує утворення додаткової кількості водню та монооксиду вуглецю. Для більш повної конверсії вуглецю при високотемпературному піролізі можливо задіяти реакцію водяного газу, а саме, коли на розжарений вуглець (1000–1300 °С) дозовано подавати воду чи пару: $[\text{C}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

Таким чином, здійснення процесу терморозкладання з рециркуляцією утвореної газової фази крізь реакційну зону дозволяє отримувати висококалорійний продукт, контролювати та змінювати співвідношення його компонентів, забезпечувати за необхідності повне перетворення вуглецевого залишку в газову фазу.

У таблиці 7 наведено вищу та нижчу теплоту згоряння одержаних газів і коефіцієнти калорійності, розраховані як для стаціонарних умов проведення процесу терморозкладання, так і для умов з рециркуляцією утвореного газу.

ЗАСТОСУВАННЯ ОСАДІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БРИКЕТОВАНИХ СУМІШЕВИХ ПАЛИВ

Ідея застосувати осади для одержання сумішевих палив існує тривалий час. Як правило, це суміші, що складаються з низькосортного вугілля (найчастіше вугільний пил) або торфу, осаду стічних вод та інших компонентів. Розумним критерієм «права на існування» сумішевого палива є його теплотворна здатність та зольність. З точки зору залучення як енергетичного джерела палива, яке не має застосування (вугільний пил) або застосовується обмежено (торф, буре вугілля), а також осадів стічних вод, доцільність організації виробництва сумішевого палива не викликає сумнівів.

Нами відпрацьовано декілька варіантів виготовлення паливних брикетів: вугільний пил-нафтошлам-осади; торф-осади-нафтошлам; вугільний пил-лігнін-осади-нафтошлам; осади-скопа-кам'яновугільна смола. Незалежно від складу композитів процес їхнього виготовлення практично однаковий: розмелювання, змішування з одержанням однорідної маси,

підсушування (за необхідності), пресування. Формування підготовленої суміші виконують шляхом брикетування без/або з додаванням в'язучого реагенту. Зміна природи компонентів у суміші дозволяє одержувати матеріал з теплотворною здатністю не нижче 14650–25100 кДж/кг, причому співвідношення між складовими добирають таким чином, щоб зольність готового продукту не перевищувала 15 % від вихідного об'єму.

**ПЕРЕРобКА ЗОЛОВИХ ЗАЛИШКІВ,
ОДЕРЖАНИХ ПРИ ТЕРМОРОЗКЛАДАННІ
ОСАДІВ КОМУНАЛЬНИХ СТОКІВ**

На виході із реактору термолізу зі швидким нагрівом фактично є лише два продукти: високоенергетичний газ, який можна використовувати як за місцем його одержання, так і після доочищення відправляти іншим споживачам, а також мінеральна частина (зола), склад якої наведено в таблиці 8. Очевидно, що зберігання осадів на відкритих майданчиках, де існує загроза безпосереднього контакту важких металів з ґрунтовими водами, є вкрай небажаним, оскільки деякі сполуки металів при контакті з водою можуть переходити в рухливі форми, що сприяє їхній міграції у ґрунт і водні джерела. Немає потреби акцентувати увагу на тому, що більшість важких металів і їхніх сполук є високотоксичними, здатними накопичуватися в тканинах живих організмів з відповідними наслідками. Це є вагомим підґрунтям для постановки питання поведінки як із самими осадами, так і з зольними залишками, отриманими, наприклад, при терморозкладанні осадів.

Розроблені підходи зводяться до переробки зольних залишків з одержанням суміші оксидів металів і, окремо, діоксиду кремнію. Так, незалежно від походження осадів, ступінь вилучення діоксиду кремнію становить 96–97,5 % при його чистоті 99,98 %, 99,87 % і 99,97 % для осадів БСА, КОС м. Бурса (Туреччина) та Канівських КОС відповідно. Отриманий діоксид є аморфним, що суттєво спрощує його подальше доочищення від домішок з наступним ви-

Таблиця 8

Вміст оксидних компонентів у неорганічній частині комунальних осадів, %

Компоненти неорганічної частини осадів	Вміст компонентів		
	Осад БСА	Осад КОС м. Бурса (Туреччина)	Осад Канівських КОС
Al ₂ O ₃	12,9	11,3	13,6
CaO	11,7	19,0	9,7
Fe ₂ O ₃	6,6	13,0	15,5
SiO ₂	59,1	42,8	44,3
SO ₂	1,2	5,1	6,9
P ₂ O ₅	4,2	3,1	6,1
K ₂ O	2,0	2,7	3,9
Cr ₂ O ₃	0,3	0,1	—
CuO	0,2	0,1	—
MnO ₂	0,2	0,2	—
Ni ₂ O ₃	—	0,1	—
TiO ₂	0,8	1,9	—
ZnO	0,5	0,5	—
PbO	0,1	—	—
Інші оксиди	0,1	0,1	0,1

ходом на кремній «сонячної» якості. Тут є очевидним, що вилучення більше 95 % діоксиду кремнію означає збагачення одержаного залишку присутніми у ньому оксидами. При роботі з такими системами в подальшому слід звертати увагу, наприклад, на наявність у них фосфору, оскільки одним із наступних кроків може стати використання одержаних залишків як джерел фосфору.

Ще одним перспективним напрямком використання одержаної золи є її застосування як сировини для виготовлення неорганічних коагулянтів. Доцільно звернути увагу на результати, одержані раніше при розробці коагулянтів на базі шламу Миколаївського глиноземного заводу (далі шлам) [23]. Шлам обробляли мінеральними кислотами різних концентрацій, а одержані розчини застосовували при очищенні річкової (табл. 9) та стічної (табл. 10) вод.

Видно, що реагенти, одержані обробкою шламу навіть 5 % розчином кислот, є досить

Таблиця 9

Вплив коагулянтів на процес очищення води в р. Десна

Коагулянт	Вміст оксидів, % мас.		Кольоровість, град.	Мутність, мг/л	Лужність, мг-екв/л
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
Сульфат алюмінію	15,4	—	21	4,4	4,5
Шлам + 5 % HCl	2,2	1,6	19	4,5	4,3
Шлам + 5 % HCl	4,3	3,2	14	3,2	3,6
Шлам + 5 % HCl	6,5	4,8	11	2,6	3,0
Шлам + 5 % H ₂ SO ₄	5,2	0,5	14	3,2	3,1
Шлам + 5 % H ₂ SO ₄	10,5	1,0	8	1,4	1,7
Шлам + 5 % H ₂ SO ₄	15,7	1,4	5	2,0	0,2

Примітки. Вихідна вода: температура, °С — 2; кольоровість, град — 26; мутність, мг/л — 4,5; лужність, мг-екв/л — 4,6. Показники якості визначені після відстоювання води протягом 30 хвилин.

Таблиця 10

Вплив коагулянтів на очищення побутової стічної води

Коагулянт	Доза за Al ₂ O ₃ , мг/100 мл	Доза за Fe ₂ O ₃ , мг/100 мл	Зважені речовини, мг/л	Фосфати, мг/л
Сизол-2500	0,77; 3,85	—	25,2; 6,35	3,07; 3,00
Полвак	3,2; 16,0	—	4,41; 3,90	1,80; 1,40
Сульфат алюмінію	0,385; 7,7	—	9,80; 9,35	0,28; 0,11
Шлам + 5 % HCl	1,09	0,80	5,45	0,53
Шлам + 5 % HCl	2,17	1,59	2,50	0,14
Шлам + 5 % H ₂ SO ₄	2,62	0,24	14,80	0,47
Шлам + 5 % H ₂ SO ₄	5,24	0,48	10,40	0,33

* Вміст на вході очисних споруд: зважені речовини, мг/л — 140,0; фосфати, мг/л — 14,8.

Таблиця 11

Хімічний склад шламу та зольних залишків від терморозкладання комунальних стоків після вилучення SiO₂

Компоненти, % мас.	Шлам		Золіві залишки від терморозкладання комунальних стоків після вилучення SiO ₂ *		
	[23]	[24]	Осад БСА	Осад КОС м. Бурса	Осад Канівських КОС
Fe ₂ O ₃	67,4	40–55	15,4	22,3	27,2
Al ₂ O ₃	11,4	14–18	30,2	19,2	23,7
CaO	3,4	5–10	27,3	32,4	16,9
SiO ₂	6,1	5–10	4,5	2,4	2,5
TiO ₂	2,9	4–6	1,9	3,6	—
Na ₂ O	0,4	2–4	—	—	—

* Розрахунок середнього значення ступеню вилучення діоксиду кремнію 96,75 %.

ефективними при очищенні річкової води, не поступаються відомим реагентам і навіть перевищують їх за активністю.

Порівняння складу шламу і золи різних осадів після вилучення з них діоксиду кремнію (табл. 11) показало, що за вмістом заліза й алюмінію, тобто ключових складових коагулянту, зольні залишки цих осадів є цілком придатними як джерело сировини для його одержання. Застосування різних мінеральних кислот не тільки суттєво розширює можливості пропонуваного методу, але й дозволяє виготовляти реагенти під конкретне завдання очищення водних систем. Інструментальне наповнення технологічної схеми орієнтоване на просте хімічно стійке ємнісне обладнання з перемішувачем пристроєм, доступне хімічно стійке насосне обладнання. Залишок, одержаний після кислотної обробки, передбачається використовувати як наповнювач для виготовлення будівельних сумішей, дорожнього будівництва та будівельних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Запропонована схема передбачає комплексний підхід до переробки осадів комунальних стоків. Об'єднуючою є стадія підготовки осадів, яка може включати лінію попередньої підготовки робочого матеріалу та його зневоднення до заданого ступеню вологості. Наступні стадії визначаються низкою чинників і можуть включати лінії: виготовлення органічного ґрунту або органомінерального добрива; виготовлення паливних композитів; термічної переробки в умовах швидкого піролізу (обов'язково або бажано).

Стадія терморозкладання повинна обов'язково бути доповнена лінією переробки утвореного зольного залишку. Остання може бути орієнтована на фракціонування такого залишку з одержанням оксидів металів, виготовлення будівельних матеріалів, одержання інших ліквідних продуктів (наприклад, коагулянтів).

ЛІТЕРАТУРА

1. Артем'єв С.С. Зберігання та утилізація відходів. Шляхи вирішення проблеми. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2009. № 22. 40–48.
2. Falck F.Y., Ricci A.J. *5000 day for rescue of planet*. CUTU: Wolff, 1992. 146 с.
3. Сметанин В.И. *Защита окружающей среды от производственных и бытовых отходов*. Москва, 2000. 232 с.
4. Лифшиц А.Б. Современная практика управления твердыми бытовыми отходами. *Чистый город*. 1999. Т. 5, № 1. С. 2–10.
5. Жуховицкий В.Б., Меллер В.Я., Тугов А.Н. *Утилизация твердых бытовых отходов*. Днепропетровск, 2011. 544 с.
6. Гринин А.С., Новиков В.Н. *Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка*. Москва, 2002. 336 с.
7. Эскин Н.Б., Тугов А.Н., Изюмов М.А. Разработка и анализ различных технологий сжигания бытовых отходов. *Развитие технологий подготовки и сжигания топлива на электростанциях*. Сб. науч. ст. Москва, 1996. 77–84.
8. Пальгунов П.П., Сумарохов М.В. *Утилизация бытовых отходов*. Москва, 1990. 352 с.
9. Федотова О.Г. Анализ подходов к переработке твердых промышленных и бытовых отходов. *Научные труды Донецкого национального технического университета*. Серия: экономическая. 2003. № 68. С. 135–141.
10. Парфенюк А.С. Крупномасштабная комплексная переработка твердых углеродистых промышленных и бытовых отходов. *Кокс и химия*. 2001. № 5. С. 41–46.
11. Прокіп А.В. *Еколого-економічна оцінка заміщення невідновлюваних енергоресурсів біологічно відновлюваними*. Львів, 2010. 212 с.
12. Щокін А.Р., Колесник Ю.В. Перспективи виробництва і застосування біопалива в Україні. *Електронний журнал енергосервісної компанії «Екологіческие системы»*. 2003. URL: http://www.esco.co.ua/journal/2003_5/art79.htm (дата звернення 20.11.2016).
13. Лотош В.Е. *Переработка отходов природопользования*. Екатеринбург, 2007. 503 с.
14. Туровский И. С. *Обработка осадков сточных вод*. Москва: Стройиздат, 1988. 256 с.
15. Евилевич А.З., Евилевич М.А. *Утилизация осадков сточных вод*. Ленинград, 1988. 248 с.
16. Гольдфарб Л.Л., Туровский И.С., Беляева С.Д. *Опыт утилизации осадков городских сточных вод в качестве удобрения*. Москва, 1983. 59 с.
17. Балюк С.А., Лісовий М.В. *Концепція агрохімічного забезпечення землеробства України на період до 2015 року*. Харків, 2009. 37 с.
18. Евдокименко А.Н., Кашковский В.И., Писанко Н.В., Удовенко А.С., Бублык В.А. Комбинированные очис-

- тние сооружения для небольших городов и населенных пунктов Украины. *Вода: технология и экология*. 2010. № 2. С. 55–70.
19. СОУ ЖКГ 03.09-014:2010. Побутові відходи. Технологія перероблення органічної речовини, що є у складі побутових відходів. URL: <http://www.dnop.com.ua/dnaop/act18300.htm> (дата звернення 20.11.2016).
 20. Технологічні та агроекологічні нормативи використання осадів стічних вод міських очисних споруд у сільському господарстві. КНД 33-3.3-02-99. Видання офіційне. Київ, 2000. 38 с.
 21. Кашковський В.І., Євдокименко В.О. Впровадження ресурсозберігаючої технології очищення комунальних стоків із застосуванням анаеробних психрофільних реакторів. *Материалы второй Международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы»*, 1–5 октября 2012 г., Одесса, 2012. 161–167.
 22. Научно-методические материалы для определения теплоты сгорания углеводородов состава $C_xH_yO_z$. URL: <http://servis-teplo.ru/sgoraniya-uglevodorodov> (дата звернення 20.11.2016).
 23. *Патент України на винахід № 77315*. Спосіб одержання коагулянту. Кашковський В.І., Войновський В.В., Матяш Л.П., Зубенко О.В., Матвійчук Д.А.; опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11.
 24. Губіна В.Г., Кадошніков В.М. Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу — цінна техногенна сировина. *Геолого-мінералогічний вісник*. 2005. № 2. С. 122–126.
- Стаття надійшла до редакції 20.12.16**
- REFERENCES
1. Artem'iev S.S., Hajdabuka V.Ye.. Zberihannya ta utylizatsiia vidkhodiv. Shliakhy vyrishennia problemy. *Vestnyk NTU "KhPY" (Bulletin of the National Technical University KhPI)*. 2009. No. 22. P. 40–48 [in Ukrainian].
 2. Falck F.Y., Ricci A.J. *5000 day for rescue of planet*. CUTU. Wolff, 1992.
 3. Smetanin V.I. *Zashhita okruzhajushhej srody ot proizvodstvennyh i bytovykh othodov*. Moskva: Kolos, 2000 [in Russian].
 4. Lifshic A.B. Sovremennaja praktika upravlenija tverdymi bytovymi othodami. *Chistyj gorod (Clean city)*. 1999. 1(5): 2–10 [in Russian].
 5. Zhuhovickij V.B., Meller V.Ja., Tugov A.N. *Utilizacija tverdych bytovykh othodov. Dnepropetrovsk*, 2011 [in Russian].
 6. Grinin A.S., Novikov V.N. *Promyshlennye i bytovyje othody: khranenie, utilizacija, pererabotka*. Moskva, 2002 [in Russian].
 7. Jeskin N.B., Tugov A.N., Izjumov M.A. Razrabotka i analiz razlichnyh tehnologij szhiganiya bytovykh othodov. *Razvitie tehnologij podgotovki i szhiganiya topliva na jelek-trostancijah*: sb. nauch. st. Moskva, 1996. P. 77–84 [in Russian].
 8. Pal'gunov P.P., Sumarohov M.V. *Utilizacija bytovykh othodov*. Moskva, 1990 [in Russian].
 9. Fedotova O.G. Analiz podhodov k pererabotke tverdych promyshlennyh i bytovykh othodov. *Nauchnye trudy Doneckogo nacional'nogo tehničeskogo universiteta. Serija: jekonomičeskaja (Scientific works of Donetsk National Technical University, Series: Economic)*. 2003. No. 68: 135–141 [in Russian].
 10. Parfenjuk A.S. Krupnomasshtabnaja kompleksnaja pererabotka tverdych uglerodistykh promyshlennyh i bytovykh othodov. *Koks i himija (Coke and Chemistry)*. 2001. No. 5: 41–46 [in Russian].
 11. Prokip A.V. *Ekoloĥo-ekonomična otsinka zamischennia nevidnovliuvanykh enerĥoresursiv biologično vidnovliuvannyu: monohr*. Lviv, 2010 [in Ukrainian].
 12. Schokin A.R., Kolesnyk Yu.V. Perspektyvy vyrobnytstva i zastosuvannia biopalyva v Ukraini [Elektronnyj resurs]. *Elektronnyj zhurnal enerĥoservysnoj kompanij «Ekolohičeskye systemy» (Electronic magazine of an energy service company "Ecological systems")*. 2003. URL: http://www.esco.co.ua/journal/2003_5/art79.htm [in Ukrainian]. (Last accessed: 20.11.2016)
 13. Lotosh V.E. *Pererabotka othodov pririodopol'zovanija*. Ekaterinburg, 2007 [in Russian].
 14. Turovskij I.S. *Obrabotka osadkov stochnykh vod*. Moskva, 1988 [in Russian].
 15. Evilevich A.Z., Evilevich M.A. *Utilizacija osadkov stochnykh vod*. Leningrad, 1988 [in Russian].
 16. Gol'dfarb L.L., Turovskij I.S., Beljaeva S.D. *Opyt utilizacii osadkov gorodskih stochnykh vod v kachestve udobrenija*. Moskva, 1983 [in Russian].
 17. Baliuk S.A., Lisovyj M.V. *Kontseptsija ahrokhimičnoĥo zabezpečennia zemlerobstva Ukrainy na period do 2015 roku*. Kharkiv, 2009 [in Ukrainian].
 18. Evdokimenko A.N., Kashkovskij V.I., Pisanko N.V., Bublik V.A., Evdokimenko A.N. Kombinirovannye ochistnyje sooruzhenija dlja nebol'shih gorodov i naselennykh punktov Ukrainy. *Voda: tehnologija i jekologija (Water: chemistry and ecology)*. 2010. No. 2: 55–70 [in Russian].
 19. SOU ZhKH 03.09-014:2010 Pobutovi vidkhody. Tekhnolohiia pereroblennia orhanichnoi rechovyny, scho ie u skladi pobutovykh vidkhodiv. 2010. URL: <http://www.dnop.com.ua/dnaop/act18300.htm> [in Ukrainian]. (Last accessed: 20.11.2016).
 20. Tekhnolohični ta ahroekolohični normatyvy vykorystannia osadiv stichnykh vod mis'kykh ochysnykh sporud u sil's'komu gospodarstvi. KND 33-3.3-02-99. Vydannia ofitsijne. Kyiv, 2000 [in Ukrainian].
 21. Kashkovsk'kyj V.I., Yevdokymenko V.O. Vprovadzhenia resursozberihaiuchoi tekhnolohii ochyschennia komunal'nykh stokiv iz zastosuvanniam anaerobnykh psykhnofil'nykh reaktoriv. *Materialy vtoroj Mezhdunarodnoj*

- nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennye resursoberegajushhie tehnologii. Problemy i perspektivy».* Odesa. 2012. 161–167 [in Ukrainian].
22. Nauchno-metodicheskie materialy dlja opredelenija teploty sgoranija uglevodorodov sostava $C_xH_yO_z$. URL: <http://servis-teplo.ru/sgoranija-uglevodorodov> [in Russian]. (Last accessed: 20.11.2016).
23. *Patent Ukrainy No. 77315.* Kashkovsk'kyj V.I., Vojnovsk'kyj V.V., Matiash L.P., Zubenko O.V., Matvijchuk D.A.; Sposib oderzhannia koahuliantu (Process for coagulant producing). Priorytet vid 15.11.2006 [in Ukrainian].
24. Hubina V.H., Kadoshnikov V.M. Chervonyj shlam Mykolaivs'koho hlynozemnoho zavodu – tsinna tekhnohenna syrovyna. *Heoloho-mineralohichnij visnyk. (Geology and Mineralogy Bulletin of the Kryvyi Rih National University)*. 2005. No. 2: 122–126 [in Ukrainian].

Received 20.12.16

Kashkovsky¹, V.I., Yevdokymenko¹, V.A., Kamensky¹, D.S., Tkachenko¹, T.V., and Vakhrin,² V.V.

¹ Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, the NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya St., Kyiv, 02660, Ukraine, tel.+38 044 558-53-88, fax +38-044 573-25-52 kash-vik@yandex.ua, vay.77@ukr.net, kam04@mail.ru, tkachenko_tatyan@mail.ru

² Polycrystal LLC, office 60, 10/10, Pidvysotskogo St., Kyiv, 01103, Ukraine, uralvad@rambler.ru

COMPLEX TECHNOLOGY FOR PROCESSING SOME ORGANOMINERAL WASTE

Important environmental problems related to the processing of municipal wastewater sludge have been discussed. The proposed technological solution includes the following stages: sludge pretreatment; its thermal decomposition with formation of high-energy gas; production of organo-mineral

fertilizers and synthetic soil; obtaining of fuel pellets; recycling of ash residue at the stage of thermal decomposition for obtaining metal oxide mixes, coagulants, construction and decorative materials.

Keywords: housing waste, sludge, recycling, high-energy gas, organo-mineral fertilizers, and high-purity oxides.

V.I. Kashkovskij¹, V.A. Yevdokymenko¹, D.S. Kamenskiy¹, T.V. Tkachenko¹, V.V. Vakhrin²

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтехімії НАН України, ул. Мурманська, 1, Київ-94, МСП-660, 02660, Україна, тел. +380 44 558 5388, факс +380 44 573 2552, kash-vik@yandex.ua, vay.77@ukr.net, kam04@mail.ru, tkachenko_tatyan@mail.ru

² ООО «Поликристалл», ул. Проф. Подвысоцкого, 10/10, офис 60, Киев, 01103, Украина, uralvad@rambler.ru

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Работа посвящена решению важной экологической проблемы – переработке осадков коммунальных сточных вод. Предложенное технологическое решение включает следующие стадии: предварительная подготовка исходного материала; его термическое разложение с получением высокоэнергетического газа; изготовление органоминеральных удобрений и искусственного грунта; получение топливных пеллет; переработка зольного остатка стадии термического разложения осадков с целью получения смеси оксидов металлов, эффективных коагулянтов, строительных и декоративных материалов.

Ключевые слова: осадки коммунальных сточных вод, переработка, высокоэнергетичный газ, органоминеральные удобрения, смеси чистых оксидов металлов.