



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.02

(21) Номер заявки
201692179

(22) Дата подачи заявки
2015.03.19

(51) Int. Cl. **C12P 7/54** (2006.01)
A62D 3/36 (2007.01)

(54) СПОСОБ БИОХИМИЧЕСКОЙ ДЕНАТУРАЦИИ АСБЕСТОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

(31) **MI2014A000789**

(32) **2014.04.29**

(33) **IT**

(43) **2017.03.31**

(86) **PCT/IB2015/052021**

(87) **WO 2015/166359 2015.11.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЛЕБСК С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
**Ровери Норберто, Лешо Исидоро
Джорджо, Петраройа Сандра, Де
Лаурентис Франческо, Лелли Марко,
Меццини Одила, Монтебуньоли
Джулия, Мерли Селене, Д'Амен Эрос,
Галлерани Роберто (IT)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EP-A1-2428254
BEATRIZ RIVAS ET AL.: "Tartaric Acid Recovery from Distilled Lees and Use of the Residual Solid as an Economic Nutrient for Lactobacillus", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 54, no. 20, 1 October 2006 (2006-10-01), pages 7904-7911, XP055128540, ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/jf061617o abstract page 7906, left-hand column, paragraph 3 page 7910, right-hand column, paragraph 4 - page 7911, right-hand column, paragraph 1; figure 4

JIA JIA WU ET AL.: "Biodiversity of yeasts, lactic acid bacteria and acetic acid bacteria in the fermentation of Shanxi aged vinegar, a traditional Chinese vinegar", FOOD MICROBIOLOGY, ACADEMIC PRESS LTD, LONDON, GB, vol. 30, no. 1, 7 August 2011 (2011-08-07), pages 289-297, XP028445547, ISSN: 0740-0020, DOI: 10.1016/J.FM.2011.08.010 [retrieved on 2011-08-16] abstract page 292, right-hand column, paragraph 3 - page 296, left-hand column, paragraph 4; figure 4

STANIK INGA ADAMINA ET AL.: "Destruction of the chrysotile asbestos structure with a population of the bacteria Lactobacillus casei and Lactobacillus plantarum", FRESINIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN, FREISING-WEIHENSTEPHAN, DE, vol. 15, no. 7, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 640-643, XP008134671, ISSN: 1018-4619 cited in the application the whole document

FAVERO-LONGO ET AL.: "Interactions of sterile-cultured lichen-forming ascomycetes with asbestos fibres", MYCOLOGICAL RESEARCH, ELSEVIER, GB, vol. 111, no. 4, 1 April 2007 (2007-04-01), pages 473-481, XP022100599, ISSN: 0953-7562, DOI: 10.1016/J.MYCRES.2007.01.013 cited in the application the whole document

L. HEASMAN ET AL.: "The Destruction of Chrysotile Asbestos Using Waste Acids", WASTE MANAGEMENT & RESEARCH, vol. 4, no. 1, 1 January 1986 (1986-01-01), pages 215-223, XP055128519, ISSN: 0734-242X, DOI: 10.1177/0734242X8600400121 the whole document

(57) Изобретение предлагает способ обработки асбестосодержащего материала, позволяющий превращать асбест в инертные продукты (т.е. неопасные для здоровья человека), которые являются пригодными для возможного повторного использования в качестве исходных материалов для последующей промышленной переработки или непосредственно в качестве товарных промышленных продуктов. Данный способ включает стадии изготовления кислого раствора/суспензии посредством воздействия на отходы пищевой промышленности размножения бактерий и грибов и/или смешанного брожения, и обработка асбестосодержащего материала получаемым в результате смешанного брожения кислым раствором/суспензией в условиях температуры, составляющей от 120 до 170°C, и давления, составляющего от 2 до 10 бар (от 0,2 до 1 МПа).

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение предлагает способ обработки асбестосодержащего материала, который позволяет превращать асбест в инертные продукты (т. е. неопасные для здоровья человека), которые являются пригодными для возможного повторного использования в качестве исходных материалов для последующей промышленной переработки или непосредственно в качестве товарных промышленных продуктов.

Уровень техники

Асбест представляет собой товарное наименование, которое означает несколько природных минералов, имеющих волокнистую структуру и принадлежащих к классу силикатов. До настоящего времени некоторые из этих минералов широко использовались вследствие своих превосходных технологических свойств: они обладают высокой устойчивостью по отношению к нагреванию и пламени, к воздействию химических веществ и биологических объектов, а также к истиранию и износу, проявляют высокую механическую прочность и хорошую гибкость, легко изгибаются вместе со строительными материалами и имеют хорошие звукопоглощающие и теплоизоляционными свойствами. Благодаря всем этим свойствам и своей низкой стоимости, асбест широко использовался в промышленных изделиях и строительных устройствах, транспортных средствах, а также в бытовой сфере. В частности, исходное волокно подвергалось переработке для получения разнообразных изделий, приспособленных для многочисленных приложений. В этих изделиях асбестовые волокна могут быть свободными или связанными в большей или меньшей степени. Если волокна являются слабо связанными, материалы представляют собой рыхлые материалы, которые могут крошиться даже под давлением руки вследствие неудовлетворительного внутреннего сцепления. Если волокна являются прочно связанными, материалы представляют собой компактные материалы, которые могут крошиться и превращаться в порошок только с помощью механизмов. Несомненно, что материалы в рыхлой матрице являются наиболее опасными, поскольку волокна могут с чрезвычайной легкостью диспергироваться в воздухе и, таким образом, вдыхаться. Асбест в компактной матрице, благодаря ее природе, не проявляет тенденции к высвобождению волокон, и опасная ситуация может возникать только в тех случаях, когда осуществляется истирание, разрушение или пиление. Существует огромное число типов асбестосодержащих материалов (АСМ), которые имеют весьма разнообразные и дифференцированные характеристики и применения. Федеральный реестр США содержит более 3000 конечных изделий, в которых содержится асбест. АСМ можно классифицировать по трем категориям:

(а) поверхностные материалы, которые включают АСМ, нанесенные и распределенные посредством разбрызгивания или намазывания на поверхности (несущие элементы, стены, потолки) в звукоизоляционных, теплоизоляционных и декоративных целях;

(б) теплоизоляционные материалы, которые включают АСМ, используемые для предотвращения образования конденсата в трубах, каналах, котлах, резервуарах и в разнообразных компонентах систем водяного охлаждения, а также в системах нагревания, вентиляции и кондиционирования воздуха;

(с) прочие материалы: эта категория объединяет все остальные АСМ, такие как подвесные потолки, обшивки, ткани и т.д.

Асбест, несомненно, представляет собой материал, который наиболее широко используется в строительной отрасли, в частности, в форме композитного материала, содержащего асбест и цемент, который называется термином "асбестоцемент". Кроме того, в целях предотвращения или ограничения повреждения конструкций в случае пожара, асбест широко использовали в качестве покрытия на балки или полы, наносили, используя технологии разбрызгивания и намазывания. Теплозащитная смесь содержала в различных процентных соотношениях асбест и другие материалы (вермикулит, песок или целлюлозные волокна), а также связующие материалы (гипс и/или карбонат кальция); в результате получался сплошной слой, мягкий на ощупь, имеющий переменный цвет от темно-серого до белого.

Асбестовые минералы использовались в качестве добавок в цементных конгломератах для улучшения их механических характеристик; фазы обычно представляли собой портландцемент, воду, агрегаты и волокна, содержащие хризотил, крокидолит и/или амозит (реже), до тех пор, пока, в конечном счете, не стал использоваться только хризотил. Содержание асбеста было переменным и могло достигать 50 мас.% в зависимости от типа изготавливаемого изделия.

В настоящее время является общепризнанным тот факт, что асбест представляет собой один из наиболее опасных материалов для здоровья человека из числа материалов, которые присутствуют в жилой и рабочей среде; вследствие этого опасного продукта возникают серьезные патологии, которые воздействуют преимущественно на дыхательные пути. Хотя гипотеза об этиологической связи между вдыханием содержащихся в воздухе асбестовых волокон и возникновением специфических заболеваний уже существовала в начале прошлого века, только с 1990 годов в различных странах вводятся в действие правила в отношении опасности данного материала. Установление вреда, который этот исходный материал наносит людям, работающим с ним, заставило правительства всех стран мира обратить внимание на эту проблему с учетом чрезвычайно серьезных социальных последствий профессиональных заболеваний, распространяющихся на промышленных предприятиях с течением времени. Следует отметить, что накопленные асбестосодержащих отходов (АСО) на полигонах для захоронения отходов не решает эту проблему и вместо этого просто оставляет ее для будущих поколений; таким образом, становится важной разработка

стратегии, которая обеспечивает переработку АСО для последующего использования в качестве исходных материалов в производстве новых изделий, которые являются полностью безопасными с экологической точки зрения.

В настоящее время, помимо "инертизации" и "изоляции" АСО, используются различные способы, которые являются подходящими для переработки, и целью которых является полное устранение соответствующей опасности. Способы "инертизации" включают процедуры кондиционирования в матрицах различной природы, которые предотвращают рассеяние асбестовых волокон в окружающей среде, в то время как способы "переработки" воздействуют непосредственно на саму волокнистую структуру минерала, превращая его в другие фазы, которые не являются опасными для здоровья человека.

Основу наиболее распространенных способов переработки АСО представляют собой химические реакции, включающие действие кислот, а также термические и механохимические процессы, хотя в последнее время были разработаны биохимические и микробиологические методы.

Поскольку для кислотной обработки были разработаны разнообразные методы, в которых предусматривается использование как органических, так и неорганических кислот для переработки АСО, таким образом, чтобы получались вторичные материалы, которые могут регенерироваться и часто оказываются пригодными для повторного использования в керамической промышленности. В частности, были исследованы воздействия неорганических кислот, такие как фтористоводородная, хлористоводородная и серная кислоты, а также воздействия органических кислот, таких как муравьиная и щавелевая кислоты. Что касается термической обработки, хорошо известно, что асбестовые материалы являются неустойчивыми при высоких температурах. Хризотил, например, проявляет тенденцию к потере гидроксильных групп при температуре, составляющей приблизительно 600°C, и к превращению в другую фазу инертного минерала (форстерит), который перекристаллизуется при 820°C. Применение этого принципа делает возможным получение инертных материалов из АСО, присутствующих в исходной или измельченной форме, которые обрабатываются в печах при температуре, составляющей от 800 до 950°C. Кроме того, если нагреванию предшествует уплотнение материала, последующее нарушение ориентации кристаллов позволяет использовать конечный продукт в качестве электроизоляционного или огнеупорного материала. Этот способ называется термином "керамизация". Кроме того, оказывается возможным достижение стеклования АСО с использованием разнообразных способов, основу которых составляет плавление асбестосодержащих отходов с введением различных добавок в широком температурном интервале (от 1300 до 1800°C), после чего осуществляется быстрое охлаждение, и образуется инертный материал, имеющий аморфную стеклообразную структуру. Однако для этого решения требуется большое количество энергии, чтобы довести плавильные печи до чрезвычайно высокой постоянной температуры. В процессе образования стеклокерамического материала, с другой стороны, отходы плавятся при температуре, составляющей от 1300 до 1400°C, вместе с определенными добавками, такими как шлак доменной печи или промышленный осадок, и образуется смесь, имеющая высокое содержание металла. Получаемый таким способом шлак должен кристаллизоваться при регулируемой температуре; таким образом, получают продукты, имеющие очень высокую механическую прочность, которые являются особенно подходящими в качестве покрытий и защитных поверхностей в строительных, механических и химических промышленных производствах.

Еще одну технологию представляет собой так называемая литификация, основу которой составляет плавление АСО, образующихся в результате снятия изоляции с железнодорожных вагонов, при температуре, составляющей от 1300 до 1400°C. Медленное охлаждение вызывает кристаллизацию пироксенов, оливина и оксидов железа. Конечный результат этой обработки представляет собой производство инертных материалов, которые могут использоваться для разнообразных приложений.

Что касается биологической обработки, микробиологическое воздействие, которое производят мхи и лишайники на различные горные породы, было исследовано в условиях живых организмов и лаборатории: гифы лишайников и грибов обладают проникающей способностью и выделяют химические соединения (щавелевая кислота представляет собой один из основных метаболитов), причем некоторые из них могут изменять минералогическую структуру асбестовых волокон (см., например, статью S. E. Favero-Longo, M. Girlanda, R. Honegger, B. Fubini, R. Piervittori; *Mycological Research* (Микологические исследования), 2007 г., т. 111, выпуск 4, с. 473-481). Кроме того, были разработаны микробиологические методы для переработки асбеста, в которых используются бактерии, в частности, *Lactobacillus casei* и *Lactobacillus plantarum* (см., например, статью I. A. Stanik, K. Cedzyhska, S. Zakowska; *Fresenius Environmental Bulletin* (Экспериментальный бюллетень Fresenius), 2006 г., т. 15, выпуск 7, с. 640-643). Основу данного метода составляет разрушение кристаллических слоев брусита (гидроксида магния), который присутствует в составе кристаллических слоев хризотила вследствие косвенного метаболизма используемых бактериальных культур. Разложение кристаллических слоев происходит, по-видимому, вследствие подкисления реакционной среды благодаря присутствию метаболитов, которые выделяются бактериями и включают также молочную кислоту. Гипотетический механизм реакции осуществляется посредством замещения ионов Mg^{2+} ионами H^+ , которые присутствуют в большом избытке. Ионы магния, которые высвобождаются в результате этого, реагируют с присутствующей молочной кислотой, и образуются растворимые соли.

Один из микробиологических способов, позволяющих разлагать асбестовые волокна (главным образом, хризотил), которые содержатся в асбестоцементные изделия, запатентовала компания Chemical Center S.r.l. (европейский патент EP 2428254), которая работает в аналитическом и, в частности, эконоинновационном секторе.

Данный способ предусматривает использование в некоторых количествах обезжиренной молочной сыворотки, имеющей кислое значение pH, в целях разложения цементной фазы (85%) и высвобождения внедренных в нее асбестовых волокон (15%), причем эти волокна затем денатурируются и разлагаются на ионы магния и силиката с использованием дополнительных количеств обезжиренной молочной сыворотки в гидротермальном процессе. В целом, данный способ может быть разделен на две стадии: (1) разложение карбоната кальция таким образом, что высвобождаются асбестовые волокна в воде, и (2) разложение асбестовых волокон. К сожалению, известные до настоящего времени способы переработки асбестосодержащих материалов (АСМ) отличаются недостатками, которыми невозможно пренебречь. В частности, обработка кислотой приводит к накоплению большого количества отходов, которые также нуждаются в утилизации. Кроме того, следует иметь в виду, что в целях обработки миллионов тонн АСО (приблизительная оценка лишь для территории Италии составляет от 20 до 30 миллионов тонн) было бы необходимым использование огромных количеств реагентов, что повлекло бы за собой существенные риски для окружающей среды и очень высокие расходы. Что касается термической обработки, помимо огромного количества энергии, которая требуется для работы печей при очень высоких постоянных температурах, наиболее значительный недостаток заключается в том, что подходящее оборудование часто вызывает загрязнения и имеет высокую стоимость, и, таким образом, редко присутствует на данной территории, в результате чего оказывается необходимой транспортировка АСО на значительные расстояния, которая вызывает соответствующие риски для окружающей среды и логистические издержки. Способы, в которых используются биохимические и микробиологические процессы (включая способ, который предусматривает использование молочной сыворотки), также характеризуются рядом недостатков, таких как, например, низкая степень переработки асбестовых волокон, которая иногда осуществляется лишь на поверхности, не обеспечивая полной переработки. Таким образом, до настоящего времени такие способы не нашли какого-либо приложения, в котором они могли бы осуществляться в промышленном масштабе.

В частности, для использования микрофлоры бактерий *Lactobacillus*, которое предусматривает способ согласно европейскому патенту EP 2428254 и статье I. A. Stanik и др., *Fresenius Environmental Bulletin*, 2006 г., т. 15, выпуск 7, с. 640-643, требуется культура при температуре 37°C, чтобы образовывались кислые метаболиты, в частности, молочная кислота, и достигалось кислое значение pH, при котором эффективно осуществляется декарбонизация кальцитной фазы асбестосодержащего материала. Кроме того, как правило, оказывается весьма продолжительным время культивирования для получения микробной популяции, которая является достаточной для денатурации.

Кроме того, свойство молочной сыворотки, которое представляет собой недостаток для денатурации асбестосодержащего материала, представляет собой присутствие липидного компонента, который, посредством образования мицелл жира на границе раздела воды и воздуха, вызывает замедление реакции декарбонилирования с выделением диоксида углерода, и, таким образом, сдвигает равновесие в сторону переосаждения кальцита.

Кроме того, избыточный биологический компонент, как липидный, так и белковый, взаимодействует с асбестовыми волокнами, окружая их защитной биопленкой, уплотняя их друг с другом и делая более затруднительной их денатурацию посредством реакции ионного обмена.

Наконец, молочная сыворотка используется, главным образом, в качестве продукта питания в зоотехнике и лишь в определенные периоды года является реально доступной на рынке в форме фактических отходов молочного производства.

Сущность изобретения

Задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы преодолеть ограничения и недостатки решений предшествующего уровня техники в целях переработки и превращения в инертные продукты асбестосодержащих материалов, в частности, описанных выше способов, предусматривающих использование бактериальной микрофлоры, посредством предложения способа обработки асбестосодержащих материалов, включающего единственную стадию обработки асбестосодержащего материала кислым раствором/суспензией, получаемым посредством размножения бактерий и грибов и/или смешанного брожения отходов пищевой промышленности.

В качестве отходов пищевой промышленности предпочтительно выбираются жидкие/твердые отходы от производства уксуса, жидкие/твердые отходы от производства вина, отходы от производства растительного масла (например, сточная вода от маслозаводов), жидкие/твердые отходы от переработки и консервирования фруктов и овощей (например, бланшировочная вода от кожицы помидоров и кожуры цитрусовых плодов), жидкие/твердые отходы от производства пива, напитков и соков на фруктовой основе, жидкие отходы от промышленной очистки растительного масла и животного жира, жидкие/твердые отходы от использованного чайного листа и кондитерской промышленности, жидкие/твердые отходы от переработки риса и жидкие/твердые отходы от табачного производства.

Переработка отходов, получаемых от пищевой промышленности, представляет собой смешанное

брожение под действием бактерий и грибов, предпочтительно посредством бактерий вида *Acetobacter aceti* и дрожжевых грибов вида *Saccharomyces cerevisiae*, которые обеспечивают образование кислот, в частности, уксусной кислоты в течение непродолжительного времени.

Когда кислый раствор/суспензия получается в процессе смешанного брожения, асбестосодержащий материал обрабатывается этим кислым раствором/суспензией в условиях высокой температуры и давления.

В течение этого процесса образуются твердый осадок, основу которого составляют силикаты и фосфаты алюминия, раствор, содержащий ионы металлов, таких как железо, магний, никель, марганец и кальций.

Твердая фаза может повторно использоваться в промышленности, например, в производстве цемента, после барботирования через нее диоксида углерода в целях обогащения карбонатами, в то время как ионы металлов, которые содержатся в растворе, могут электрохимически восстанавливаться и повторно использоваться в форме металлов в разнообразных приложениях или осажаться в форме гидроксидов и карбонатов, а затем использоваться для разнообразных промышленных приложений, например, для изготовления красок на водной основе.

Асбестосодержащий материал, который предпочтительно подвергается обработке способом согласно настоящему изобретению, представляет собой асбестоцемент.

Краткое описание чертежей

Далее настоящее изобретение будет подробно описано и проиллюстрировано посредством прилагаемых чертежей, в числе которых

фиг. 1 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные способом денатурации согласно настоящему изобретению, который осуществляется посредством кислых растворов, произведенных в результате смешанного брожения обрезков виноградной лозы, используемых для производства виноградного уксуса (пример 1);

фиг. 2 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после переработки (В) в примере 1;

фиг. 3 иллюстрирует карбонатный гидроксипатит, произведенный из надосадочного раствора, полученного согласно описанию в примере 1 посредством осаждения в основной среде;

фиг. 4 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные способом денатурации, осуществляемым с помощью кислых растворов, произведенных из мезги после отжима сока для приготовления вина и/или выдерживания виноградной водки (граппы);

фиг. 5 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после гидротермальной переработки (В) согласно описанию в примере 2;

фиг. 6 иллюстрирует дифрактограмму краски на водной основе, содержащей гидроксид кальция, осажденный из надосадочного раствора в примере 2;

фиг. 7 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные способом денатурации, осуществляемым с использованием кислых растворов, произведенных в результате брожения бланшировочной воды от кожицы помидоров (пример 3);

фиг. 8 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после гидротермальной переработки (В);

фиг. 9 иллюстрирует дифрактограмму осадка, полученного после переработки в примере 3.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ обработки асбестосодержащего материала, включающий следующие стадии:

1) изготовление кислого раствора/суспензии посредством воздействия на отходы пищевой промышленности размножения бактерий и грибов и/или смешанного брожения, предпочтительно посредством использования бактерий вида *Acetobacter aceti* и дрожжевых грибов вида *Saccharomyces*;

2) обработка асбестосодержащего материала получаемым в результате смешанного брожения кислым раствором/суспензией, предпочтительно в условиях температуры, составляющей от 120 до 170°C, в течение периода времени, составляющего от 1 до 24 часов, при повышенном давлении.

В качестве отходов пищевой промышленности предпочтительно выбираются жидкие/твердые отходы от производства уксуса, жидкие/твердые отходы от производства вина, отходы от производства растительного масла (например, сточная вода от маслозаводов), жидкие/твердые отходы от переработки и консервирования фруктов и овощей (например, бланшировочная вода от кожицы помидоров и кожуры цитрусовых плодов), жидкие/твердые отходы от производства пива, напитков и соков на фруктовой основе, жидкие отходы от промышленной очистки растительного масла и животного жира, жидкие/твердые отходы от использованного чайного листа и кондитерской промышленности, жидкие/твердые отходы от переработки риса и жидкие/твердые отходы от табачного производства.

Асбестосодержащий материал, который может использоваться в способе переработки согласно настоящему изобретению, включает асбест в волокнистой форме диспергированный в рыхлой матрице или цементной матрице, или, в ином случае, в компактной матрице полимерного типа. Предпочтительный

асбестосодержащий материал представляет собой асбестоцемент.

Размножение бактерий и грибов и/или смешанное брожение может также осуществляться с использованием бактерий одного или нескольких из следующих видов, индивидуально или в сочетании (также с бактериями вида *Acetobacter aceti*): *cerevisiae* Micrococcaceae, *Propionibacteria*, *Bifidobacteria*, виды рода *Pseudomonas*, виды рода *Aeromonas*, виды рода *Photobacterium*, виды рода *Achromobacter*, виды рода *Shewanella*, виды рода *Xanthomonas*, виды рода *Vibrio*, виды рода *Flavobacterium*, *Enterobacteriaceae*, виды рода *Bacillus*, виды рода *Clostridium*, *Brochothrix thermosphacta*, виды рода *Micrococcus*, молочнокислые бактерии в общем и, в любом случае, все микроорганизмы, классифицируемые как экстремальные ацидофилы и ацидофилы, которые присутствуют в отходах пищевой промышленности.

Размножение бактерий и грибов и/или смешанное брожение осуществляется посредством инкубации отходов пищевой промышленности предпочтительно в условиях температуры, составляющей от 15 до 25°C, в течение периода времени, составляющего от нескольких минут до нескольких часов или нескольких суток, в зависимости от типа используемых пищевых отходов. В течение этой стадии, для которой требуется ограниченное количество времени, происходит образование кислот, в частности, уксусной кислоты. Таким образом, получается кислый раствор/суспензия при значении pH, составляющем от 0 до 6, предпочтительно приблизительно 2, также в зависимости от количества и качества сахаристых питательных веществ, которые могут или должны добавляться в раствор для повышения метаболической активности микроорганизмов.

Помимо образования кислот, в течение брожения оказывается возможным наблюдение развития популяции микроорганизмов, которые сохраняются в течение времени и способны выживать и при более высоких значениях pH.

Сочетание кислой среды и концентрации микроорганизмов делает возможным получение раствора/суспензии, которые способны производить превосходные результаты в отношении разложения асбестосодержащего материала в течение значительно менее продолжительного времени по сравнению с известными способами.

После брожения кислый раствор/суспензия приводится в контакт с асбестосодержащим материалом, предпочтительно в закрытом реакторе, при соотношении кислого раствора и асбестосодержащего материала, составляющем от 2 до 10, предпочтительно в условиях температуры, составляющей от 120 до 170°C, в течение периода времени, составляющего от 1 до 24 ч, и предпочтительно при давлении, составляющем от 2 до 10 бар (от 0,2 до 1 МПа).

В течение этой технологической стадии осуществляется декарбоксилирование (денатурация) асбестосодержащего материала, и в результате этого ионы кальция почти полностью переосаждаются в минеральных фазах согласно исходному процентному содержанию кальцита. Это предотвращает обратную реакцию и, следовательно, повторное образование кальцита, в результате которого могло бы происходить частичное уплотнение волокон. Кроме того, ионы кальция не адсорбируются в качестве питательных микроэлементов бактериальной флорой. Магний преимущественно остается в растворе в ионной форме, пригодной для восстановления электрохимическим способом. По сравнению с известным способом переработки, который осуществляется с использованием молочной сыворотки, концентрация магния, получаемая способом согласно настоящему изобретению, является выше.

Произведенный в результате брожения раствор/суспензия, который не является обогащенным липидами, обеспечивает высвобождение диоксида углерода в течение менее продолжительного периода времени и при менее высокой температуре, чем известный способ, в котором используется молочная сыворотка, поскольку уменьшается образование биопленки, имеющей липидное и белковое происхождение. Это представляет собой преимущество с точек зрения промышленной применимости способа и эффективности разложения. Кислый раствор, произведенный в результате жизнедеятельности микроорганизмов и грибов, может легко регенерироваться посредством повторной активации брожения отходов пищевой промышленности, что, таким образом, обеспечивает его более высокую доступность и менее высокие технологические расходы.

Предпочтительно асбестосодержащий материал измельчается перед его переработкой с использованием произведенного в результате брожения кислого раствора/суспензии.

Чем выше степень измельчения асбестосодержащего материала, тем выше скорость его переработки. Измельчение асбестосодержащего материала может осуществляться с применением водного аэрозоля и в условиях вакуума в целях предотвращения каких-либо выбросов волокон в воздух, предпочтительно в течение нескольких стадий, на которых асбестосодержащий материал сначала подвергается дроблению до частиц, имеющих большие размеры, а затем измельчается до частиц, размеры которых составляют менее чем один миллиметр.

Затем осуществляется гомогенизация асбестосодержащего материала с использованием кислого раствора/суспензии. После гомогенизации осуществляется декарбонизация асбестосодержащего материала, в результате которой высвобождается CO₂, и образуется суспензия волокнистого асбестового материала в растворе.

Суспензия, предпочтительно в той же реакционной камере, нагревается в условиях давления, составляющего от 2 до 10 бар (от 0,2 до 1 МПа), и температуры, составляющей от 120 до 170°C, в течение

от 1 до 24 ч до тех пор, пока не осуществляется полное химическое превращение асбестовых волокон в фосфаты кальция и силикаты алюминия.

Температура, составляющая от 120 до 170°C, предпочтительно достигается посредством применения температурного градиента от 20 до 170°C, предпочтительно в течение одного цикла обработки.

В конце переработки получаются раствор и твердый осадок.

Раствор содержит ионы железа, магния, никеля, марганца и кальция, в то время как твердый осадок содержит силикаты и фосфаты алюминия. Твердый осадок может подвергаться барботированию диоксида углерода с целью его обогащения карбонатами и превращения его в форму, пригодную для использования, например, в качестве клинкера для цемента.

Ионы металлов, которые присутствуют в растворе, произведенном в результате денатурации асбестосодержащего материала, могут осаждаться, например, в форме гидроксидов металлов, которые используются для изготовления красок на водной основе или удобрений, или восстанавливаться электрохимически, превращаясь в чистые металлические элементы, которые затем повторно используются в качестве металлов для разнообразных промышленных приложений.

Пример 1. Жидкие/твердые отходы от производства уксуса.

Осуществлялось размножение остаточных микроорганизмов, произведенных из отходов от производства уксуса, посредством брожения в процессе инкубации отходов в воде в присутствии древесного материала, изготавливаемого при обрезке виноградной лозы, используемой для производства виноградного уксуса. Температура размножения и брожения микроорганизмов составляла от 15 до 25°C в течение периода времени, составлявшего от 24 до 48 ч. В течение этой стадии происходило образование кислот, в частности, уксусной кислоты и винной кислоты. Таким образом, получается кислый раствор/суспензия со значением pH, составляющим от 0 до 6, предпочтительно 2, также в зависимости от количества и качества сахаристых питательных веществ, которые могут или должны добавляться в раствор для повышения метаболической активности ацидофилов и экстремальных ацидофилов.

В течение от 14 до 20 ч при температуре от 125 до 170°C и давлении от 5 до 9 бар (от 0,5 до 0,9 МПа) перемешивали 10 г асбестоцементного порошка и 100 мл кислого раствора, произведенного в результате брожения обрезков виноградной лозы, используемых для производства виноградного уксуса. После окончания реакции наблюдалось полное превращение асбеста и образование новых минералов, как проиллюстрировано на фиг. 1 и 2. Фиг. 1 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные посредством кислых растворов, произведенных в результате брожения обрезков виноградной лозы, используемых для производства виноградного уксуса; фиг. 2 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после переработки (В).

Кристаллические фазы до и после гидротермальной переработки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллические фазы до денатурации	Кристаллические фазы после гидротермальной переработки
Кальцит	Брушит
Хризотил	Монетит
Кварц	Кальцит
	Кварц

Раствор, полученный в результате осуществления описанного выше способа, обрабатывали гидроксидом натрия, чтобы получилась краска на водной основе, как проиллюстрировано на фиг. 3, который представляет карбонатный гидроксипатит, произведенный из надосадочного раствора посредством осаждения в основной среде.

Металлы могут восстанавливаться электрохимически посредством обработки надосадочного раствора, как представлено в табл. 2.

Таблица 2. Концентрация (мг/л) электрохимически восстанавливаемых ионов металлов

Металлический элемент	Концентрация, мг/л
Магний	1024,82
Железо	5,01
Никель	4,43
Марганец	26,65

Пример 2. Отходы от производства вина.

Смешанное брожение под действием бактерий и грибов осуществлялось в процессе инкубации жидких/твердых отходов (мезги) в воде предпочтительно в условиях температуры, составляющей от 15 до 25°C, в течение периода времени, составляющего от 24 до 48 ч. В течение этой стадии происходило образование кислот, в частности, уксусной кислоты и винной кислоты. Таким образом, получался кис-

лый раствор/суспензия со значением рН, составляющим от 0 до 6, предпочтительно 2, также в зависимости от количества и качества сахаристых питательных веществ, которые могут или должны добавляться в раствор для повышения метаболической активности ацидофилов и экстремальных ацидофилов.

Смешивали 10 г асбестоцементного порошка и 100 мл кислого раствора, полученного в результате брожения мезги, жидких/твердых отходов производства вина и/или граппы, и реакция осуществлялась в течение от 14 до 20 ч при температуре от 125 до 170°C и давлении от 5 до 9 бар (от 0,5 до 0,9 МПа). После окончания реакции наблюдалось полное превращение асбеста и образование новых минералов, как проиллюстрировано на фиг. 4 и 5.

Фиг. 4 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные в результате осуществления способа с использованием кислых растворов, полученных в процессе брожения мезги после отжима сока для приготовления вина и/или выдерживания граппы, в то время как фиг. 5 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после гидротермальной переработки (В).

Кристаллические фазы до и после гидротермальной переработки представлены в табл. 3.

Таблица 3. Кристаллические фазы асбестоцемента до и после процесса денатурации

Кристаллические фазы до денатурации	Кристаллические фазы после гидротермальной переработки
Кальцит	Гидрофосфат кальция
Хризотил	Гидроксиапатит
Этtringит	Кварц
	Кварц

Жидкость, полученная в результате осуществления описанного выше способа, обрабатывали гидроксидом натрия, чтобы получалась краска на водной основе, содержащая гидроксид кальция, как проиллюстрировано на фиг. 6 который представляет дифрактограмму краски на водной основе, содержащей гидроксид кальция, осажденный из надосадочного раствора.

Металлы, которые могут восстанавливаться электрохимически в результате обработки конечного раствора, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Концентрация (мг/л) электрохимически восстанавливаемых ионов металлов

Металлический элемент	Концентрация, мг/л
Магний	1941,71
Железо	17,26
Никель	2,30
Марганец	9,10

Пример 3. Переработка отходов консервных заводов.

Размножение остаточных микроорганизмов, произведенных в результате переработки отходов консервных заводов, осуществлялось в процессе брожения при инкубации жидких/твердых отходов в воде. Размножение микроорганизмов и брожение осуществлялось при температуре, составляющей от 15 до 25°C, в течение периода времени, составляющего от 8 до 24 ч. В течение этой стадии осуществляется образование кислот, в частности, уксусной кислоты. Таким образом, получали кислый раствор/суспензию со значением рН, составляющим от 0 до 6, предпочтительно приблизительно 2, также в зависимости от количества и качества сахаристых питательных веществ, которые могут или должны добавляться в раствор в целях повышения активности микроорганизмов, таких как ацидофилы и экстремальные ацидофилы.

Смешивали 10 г асбестоцементного порошка и 100 мл кислого раствора, полученного в результате брожения бланшировочной воды от кожицы помидоров, и реакция осуществлялась в течение от 14 до 20 часов при температуре от 125°C до 170°C и давлении от 5 до 9 бар (от 0,5 до 0,9 МПа). После окончания реакции наблюдалось полное превращение асбеста и образование новых минералов, как проиллюстрировано на фиг. 7 и 8.

Фиг. 7 иллюстрирует исходные минеральные фазы (А) и конечные кристаллические фазы (В), полученные в результате осуществления способа денатурации с использованием кислых растворов, произведенных в процессе брожения бланшировочной воды от кожицы помидоров; фиг. 8 иллюстрирует полученные сканирующим электронным микроскопом изображения, представляющие морфологию асбестоцемента до переработки (А) и после гидротермальной переработки (В).

Кристаллические фазы до и после гидротермальной переработки представлены в табл. 6.

Таблица 6

Кристаллические фазы до денатурации	Кристаллические фазы после гидротермальной переработки
Кальцит	Гидрофосфат кальция
Хризотил	Гидроксиапатит кальция
Кварц	

Раствор, полученный в результате осуществления описанного выше способа, обрабатывали гидроксидом натрия, чтобы получился фосфат кальция, как проиллюстрировано на фиг. 9, который представляет дифрактограмму осадка из надосадочного раствора.

Металлы, которые могут восстанавливаться электрохимически в результате обработки конечного раствора, представлены в табл. 7.

Таблица 7. Концентрация (мг/л) электрохимически восстанавливаемых ионов металлов

Металлический элемент	Концентрация, мг/л
Магний	2097,85
Железо	106,41
Никель	9,16
Марганец	27,60

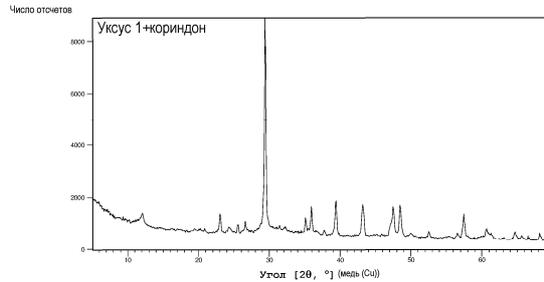
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ обработки асбестосодержащего материала, включающий следующие стадии:
 - изготовление кислого раствора/суспензии посредством воздействия на отходы пищевой промышленности смешанного размножения и/или брожения бактерий и грибов;
 - обработка асбестосодержащего материала получаемым в результате смешанного размножения и/или брожения бактерий и грибов кислым раствором/суспензией в условиях температуры, составляющей от 120 до 170°C, и давления, составляющего от 2 до 10 бар (от 0,2 до 1 МПа).
- Способ по п.1, в котором вышеупомянутое размножение и/или смешанное брожение осуществляется посредством использования бактерий вида *Acetobacter aceti* и дрожжевых грибов вида *Saccharomyces cerevisiae*.
- Способ по п.1, в котором вышеупомянутое размножение и/или смешанное брожение осуществляется посредством использования бактерий одного или нескольких из следующих видов, индивидуально или в сочетании, также с видом *Acetobacter aceti*: *cerevisiae*, *Micrococaceae*, *Propionibacteria*, *Bifidobacteria*, *Pseudomonas spp.*, *Aeromonas spp.*, *Photobacterium spp.*, *Achromobacter spp.*, *Shewanella spp.*, *Xanthomonas spp.*, *Vibrio spp.*, *Flavobacterium spp.*, *Enterobacteriaceae*, *Bacillus spp.*, *Clostridium spp.*, *Brochothrix thermosphacta*, *Micrococcus spp.*, молочно-кислые бактерии и микроорганизмы, классифицируемые как экстремальные ацидофилы и ацидофилы, которые присутствуют в отходах пищевой промышленности.
- Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вышеупомянутые отходы пищевой промышленности выбираются из следующих отходов: жидкие/твердые отходы от производства уксуса, жидкие/твердые отходы от производства вина, отходы от производства растительного масла, предпочтительно сточная вода от маслозаводов, жидкие/твердые отходы от переработки и консервирования фруктов и овощей, предпочтительно бланшировочная вода от кожицы помидоров и кожуры цитрусовых плодов, жидкие/твердые отходы от производства пива, напитков и соков на фруктовой основе, жидкие отходы от промышленной очистки растительного масла и животного жира, жидкие/твердые отходы от использованного чайного листа и кондитерской промышленности, жидкие/твердые отходы от переработки риса и жидкие/твердые отходы от табачного производства.
- Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вышеупомянутый асбестосодержащий материал включает асбест в волокнистой форме, диспергированный в рыхлой матрице, или в цементной матрице, или в компактной матрице полимерного типа.
- Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вышеупомянутый асбестосодержащий материал представляет собой асбестоцемент.
- Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вышеупомянутое смешанное брожение под действием бактерий и грибов осуществляется посредством инкубации отходов пищевой промышленности при температуре, составляющей от 15 до 25°C, в течение периода времени, составляющего от нескольких минут до нескольких часов или нескольких суток в зависимости от типа используемых пищевых отходов.
- Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перед обработкой произведенным в результате смешанного брожения кислым раствором/суспензией вышеупомянутый асбестосодержащий материал измельчается в условиях водного аэрозоля и вакуума во избежание какого-либо выброса воло-

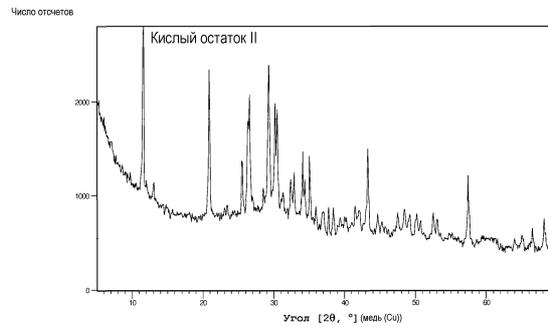
кон в воздух предпочтительно на нескольких стадиях, в ходе которых асбестосодержащий материал сначала подвергается дроблению до частиц, имеющих большие размеры, а затем измельчается до частиц, размеры которых составляют менее чем один миллиметр.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором обработка асбестосодержащего материала кислым раствором/суспензией осуществляется в процессе гомогенизации асбестосодержащего материала с кислым раствором/суспензией в течение периода времени, составляющего от 12 до 24 ч.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вышеупомянутая температура от 120 до 170°C достигается при использовании перепада температур от 20 до 170°C предпочтительно в течение одного цикла обработки.

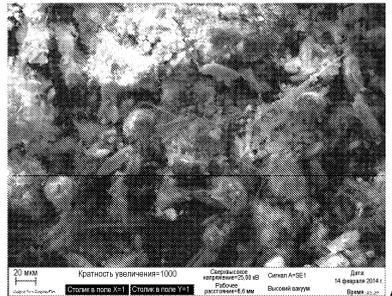


А

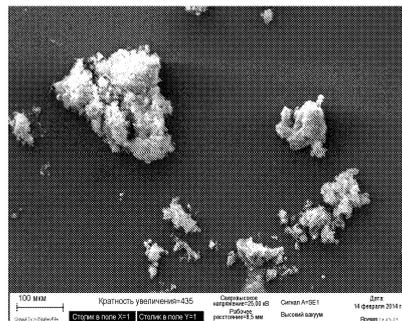


В

Фиг. 1

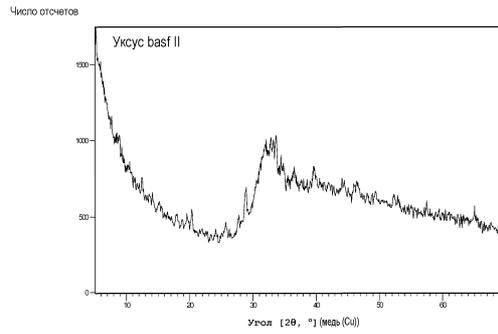


А

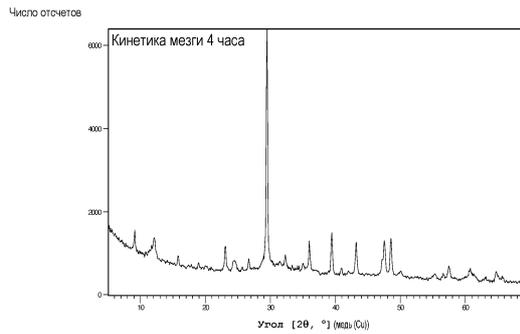


В

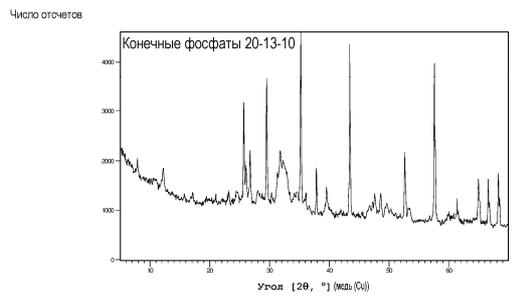
Фиг. 2



Фиг. 3

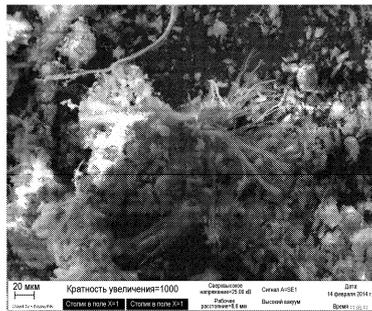


A

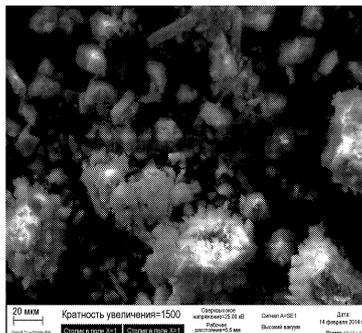


B

Фиг. 4



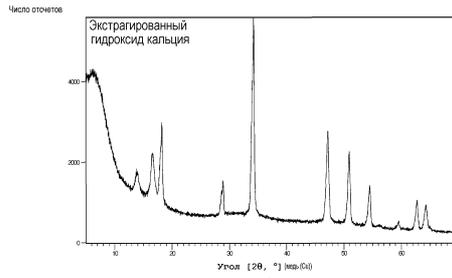
A



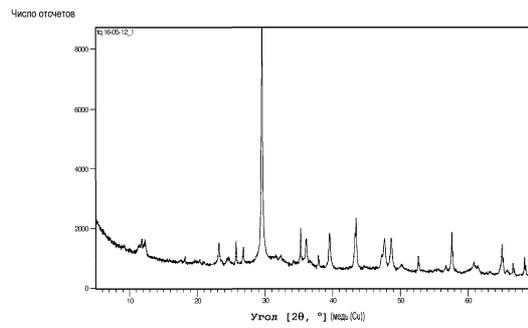
B

Фиг. 5

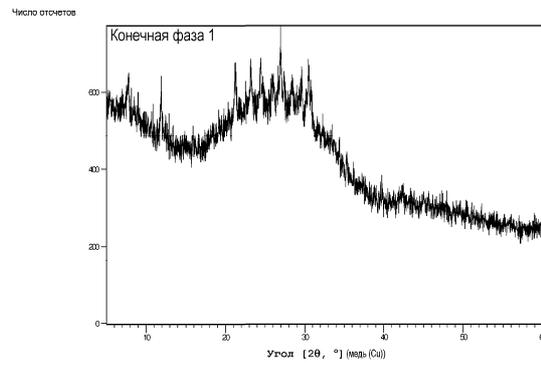
033856



Фиг. 6

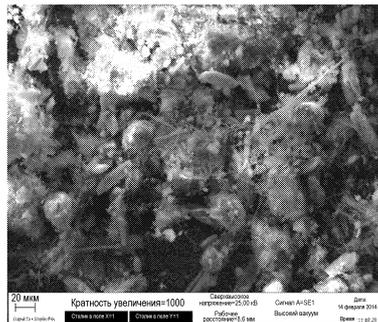


A

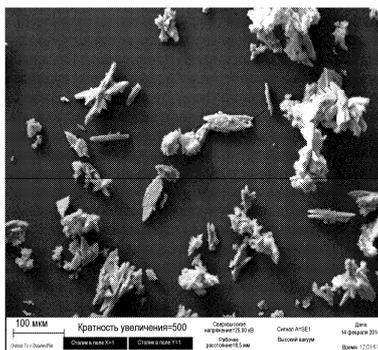


B

Фиг. 7

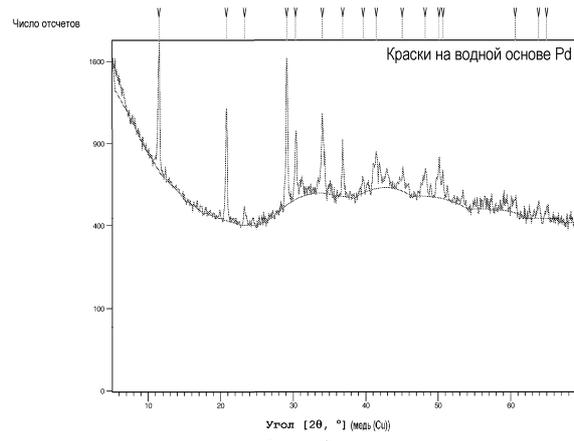


A



B

Фиг. 8



Фиг. 9