

На правах рукописи



ТЕНИРЯДКО АНТОНИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРАТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
НА ОСНОВЕ ГЕОЗАЩИТНОГО РЕЗЕРВА**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология по техническим наукам

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2006

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Петербургский Государственный Университет Путей Сообщения» Министерства Путей Сообщения Российской Федерации на кафедре «Инженерная химия и естествознание».

Научный руководитель кандидат технических наук,
доцент Шершнева Мария Владимировна

Официальные оппоненты доктор технических наук,
профессор Шапгина Нина Николаевна

кандидат технических наук
Курков Владимир Иванович

Ведущая организация ЗАО «Экологический институт» МАНЕБ

Защита состоится 28 ноября 2006 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.244.01 в Северо-Западном государственном заочном техническом университете по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, д. 5, ауд. 301.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Северо-Западного государственного заочного технического университета.

Автореферат разослан «27» октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Иванова И.В.

Актуальность работы

В настоящее время остро поставлена проблема утилизации отходов от различных отраслей промышленности, в связи с тем, что масштаб техногенного воздействия на окружающую среду таких отходов принял глобальный характер.

Нерациональное природопользование и отсутствие рециклинга в некоторых отраслях промышленности приводит к тому, что с одной стороны уменьшаются запасы природного сырья, а с другой, накопление отходов уменьшает число полезных для деятельности человека площадей.

При решении таких проблем требуется разработка технологий утилизации отходов от различных отраслей промышленности, которые бы позволили максимально полезно использовать их геозащитный резерв, понимая под этим - свойство отхода снижающее негативное техногенное воздействие на окружающую среду.

Поэтому данная работа посвящена исследованию природы и геозащитного резерва многотоннажных твердых отходов промышленности позволяющих указать области их применения и решающих задачу их утилизации.

Цель работы – повышение эффективности обеспечения геозкологической безопасности окружающей среды на основе использования геозащитного резерва гидратсодержащих отходов.

В соответствии с поставленной целью сформулированы **задачи исследований**:

- 1) обосновать особенности природы твердых природных и техногенных гидратсодержащих отходов для защиты окружающей среды;
- 2) исследовать геозащитный резерв гидратсодержащих твердых природных и техногенных отходов;
- 3) разработать ресурсосберегающие технологии утилизации твердых

гидратсодержащих отходов и обосновать улучшение геоэкологической обстановки.

Методы исследований

При решении поставленных в работе задач применялись современные методы физико-химического, рентгенофазового, дифференциально-термического анализа, методы атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК-фотометрии и потенциометрии.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) обоснование выбора технологий утилизации твердых гидратсодержащих отходов с учетом особенностей их природы;
- 2) результаты исследования геозащитного резерва гидратсодержащих твердых природных и техногенных продуктов;
- 3) технологические схемы утилизации твердых гидратсодержащих отходов на основе рационального ресурсоведения;
- 4) теоретическое и экспериментальное обоснование улучшения геоэкологической обстановки в результате внедрения разработанных технологий.

Научная новизна:

- 1) Определено, что геозащитный резерв гидратсодержащих природных и техногенных материалов объясняется донорной способностью кислорода в гидратационной или конституционной воде твердых фаз, имеющих ΔH°_{298} ниже -900 кДж/моль и параметр Пирсона менее 0,51.
- 2) Установлено, что гидросиликаты кальция, являющиеся продуктами разрушения силикатных материалов, таких как тяжелый и легкий бетоны, обладают геозащитным резервом по отношению к ионам тяжелых металлов (ИТМ) со статической активностью от 0,4 до 0,7 мг/г.
- 3) Выявлены пятикратное повышение динамической активности гидратсодержащих отходов по отношению к ИТМ после нагревания и

зависимость увеличения емкости продуктов разрушения бетона от класса бетона, что связано с количественным содержанием гидросиликатов в отходе.

- 4) Показано, что присутствие хлоритов в шунгитсодержащем щебне позволяет сорбировать ИТМ, емкость в статических условиях составляет от 0,05 до 0,18 мг/г. Определена емкость в статических условиях по отношению к растворенным нефтепродуктам от 0,18 до 0,24 мг/г.
- 5) Обосновано, что нейтрализующая способность отходов легких бетонов, связанная с присутствием гидросиликатов кальция, по отношению к стокам, содержащим серную кислоту, не уступает по эффективности традиционным химическим реагентам.

Практическая ценность работы состоит в разработке современного подхода к прогнозированию технологий утилизации твердых минеральных отходов, позволяющего улучшить геэкологическую обстановку региона благодаря учету геозащитного резерва утилизируемых материалов. Экспериментально подтверждена возможность использования твердых минеральных отходов как экозащитных материалов при защите окружающей среды. Максимальная активность попутного продукта при добыче шунгита (шунгитсодержащего щебня) по ионам тяжелых металлов составила 0,12 мг/г, по нефтепродуктам - 0,11 мг/г. Активность продуктов разрушения бетона по ионам тяжелых металлов составила 0,12-0,70 мг/г. Определено, что для нейтрализации 1 кг серной кислоты требуется 1,09 кг пенобетона. Разработаны и прошли опытно-промышленную апробацию ресурсосберегающие технологии утилизации шунгитсодержащего щебня и продуктов разрушения бетона при замене балластного слоя железнодорожного полотна, при этом снижена антропогенная нагрузка на гидросферу, путем уменьшения концентрации ионов тяжелых металлов и

нефтепродуктов в поверхностном и дренажном стоке железнодорожного полотна. На участке СНТ массива «Красницы» была проведена опытная эксплуатация отходов цементного бетона, на примере пенобетона, как раскислителя почв, что позволило улучшить физико-химические показатели почвы и повысить ее плодородность. Предотвращенный экологический ущерб при использовании шунгитсодержащего щебня с геозащитным резервом в качестве балластного и подбалластного слоя железнодорожного пути составляет 3,56 тыс. руб./год (на 500 м), при использовании продуктов разрушения бетона с геозащитным резервом составляет 0,9 тыс. руб./год (на 500 м), а при нейтрализации почв отходами пенобетона составляет 1,1 тыс. руб./год (на 500 м).

Разработаны проекты технических условий, получен патент на способ нейтрализации кислых стоков, поданы заявки на патенты: по способу очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и способу утилизации шунгитсодержащего щебня.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях: на IV научно-технической конференции «Молодые ученые транспорту-2003» (Екатеринбург УрГУПС, 2004г.), «Шаг в будущее. Неделя науки - 2004» (ПГУПС), «Отходы от разрушения конструкций». Международная конференция (Кингстонский университет, Лондон, 2004 г.), «Неделя науки – 2005» (ПГУПС, 2005 г.), «Неделя науки – 2006» (ПГУПС, 2006), 16 Международная конференция Университет г. Веймар, Германия (20-23 сентября 2006 г.).

Публикации По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ.

Структура и объем диссертации Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, общих выводов, 10 приложений, включает в себя 25 таблиц и 18 рисунков, содержит список литературы из 120 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении показана актуальность выполненной работы и сформулированы задачи исследования.

В первой главе анализируются существующие методы утилизации твердых промышленных отходов от различных отраслей промышленности, дана оценка антропогенного воздействия этих отходов на геоэкологическую обстановку. Указывается, что, не смотря на значительный объем исследований в области утилизации многотоннажных твердых минеральных отходов, выполненных отечественными специалистами, такими как Воробьев О.Г., Лотош В.Е., Голицын А.Н., Боженов П.И., Зубрев Н.И. и др., ряд практических задач не решен в полном объеме.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования и методы их исследования. Среди них можно выделить группу многотоннажных гидратсодержащих отходов, которые образуются в различных отраслях промышленности при производстве и эксплуатации полезных продуктов. Количество образования некоторых из них представлено в таблице 1.

Таблица 1

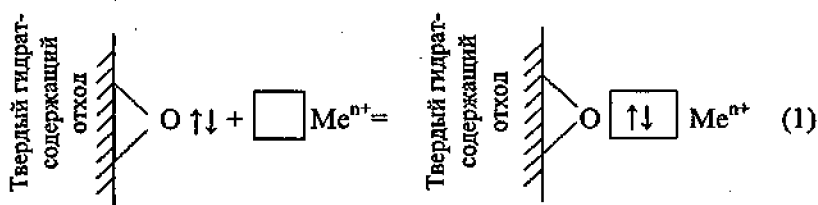
Количество образования некоторых
гидратсодержащих промышленных отходов

Название	Количество образования отхода
Пенобетон	до 10 тыс. м ³ в год от 1 завода
Продукты разрушения бетона	10-12 млн. тонн по Москве ежегодно, 1 тонна в год на душу населения (Европа)
Шунгитсодержащий щебень	Добыча около 80 тыс. тонн руды в год по одному предприятию
Хризотилаасбестсодержащий отход	Скопилось более 900 млн. тонн, ежегодно по России образуется более 10 млн. тонн
Фосфогипс	До 15 млн. тонн ежегодно по России

В развитие работ, проводимых на кафедре «Инженерная химия и

естествознание» под руководством профессора Сватовской Л.Б. и последователей - Панина А.В., Якимовой Н.И., Шершневой М.В., Байдарашвили М.М., высказывается идея о том, чтобы использовать геозащитный резерв, информацию о котором предоставляют энергетические и кристалло-химические характеристики гидратсодержащих отходов.

В таблице 2 представлены примеры прогнозирования обезвреживания загрязнений, например ионов тяжелых металлов, на основе геозащитного резерва, оцененного по величинам ΔH_{298}^0 и кристалло-химическому параметру Пирсона. Безводный диоксид кремния в таблице 2 взят в качестве иллюстрации положения о том, что не содержащие химически связанной воды неорганические отходы не проявляют активности к ионам тяжелых металлов при прочих равных условиях. Смысл этих параметров свидетельствует о том, что гидратсодержащие фазы, имеющие пониженные значения стандартной энтальпии образования ниже -900 кДж/моль, а также параметр Пирсона ниже 0,51 и характеризующиеся сложным структурным мотивом, слоистым и волокнистым, но не тетраэдрическим как у SiO_2 , должны обладать геозащитным резервом. При этом обезвреживание ионов тяжелых металлов, связывается с присутствием кислорода воды и его донорной способности вступать во взаимодействие с ионами тяжелых металлов по приблизительной схеме 1,



где - \square свободная орбиталь, $\uparrow\downarrow$ - неподелённая пара.

Таблица 2

Примеры прогнозирования обезвреживания загрязнений на основе геозащитного резерва

Отход			Геозащитный резерв, оцененный по параметрам		Примеры прогнозирования геозащитного резерва (обезвреживание итм)
№ п/п	Наименование твердого гидратсодержащего отхода	Гидратная фаза, формула	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$\tau_w/\tau_a \cdot \Delta \chi$	
1	Песок (взят для сравнения)	SiO_2	- 910,9	0,510	известно отсутствие
2	Продукты разрушения бетонов (тяжелых)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	- 2662,66	0,27	прогнозируется
3	Отходы производства пенобетона	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	- 10684,08	0,27	известно наличие
4	Хризотиласбестсодержащий отход	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	- 8736,7	0,13	прогнозируется
5	Хлорит в пунгисодержащем щебне	$\text{Mg}_5[\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$	ниже -10000	0,13	прогнозируется

 ΔH_{298}^0 - энтальпия образования соединений при 298°K

Если такого рода представления справедливы, то активность донорного центра может быть увеличена путем нагревания до температур удаления адсорбционной воды (200°C).

Предварительные исследования распределения центров адсорбции индикаторным методом показали увеличение активных центров на поверхности гидратсодержащего отхода при нагревании (рис. 1).

После нагревания значительно возросло количество активных центров в области рКа от 7 до 12, что свидетельствует о возрастании активности прокаленного отхода по отношению к ионам тяжелых металлов (рис. 1).

Для проверки гипотезы о наличии геозащитного резерва у гидратсодержащих отходов в дальнейшей работе проводилось исследование обезвреживающей способности загрязнений гидратсодержащими отходами, с учетом их геозащитного резерва.

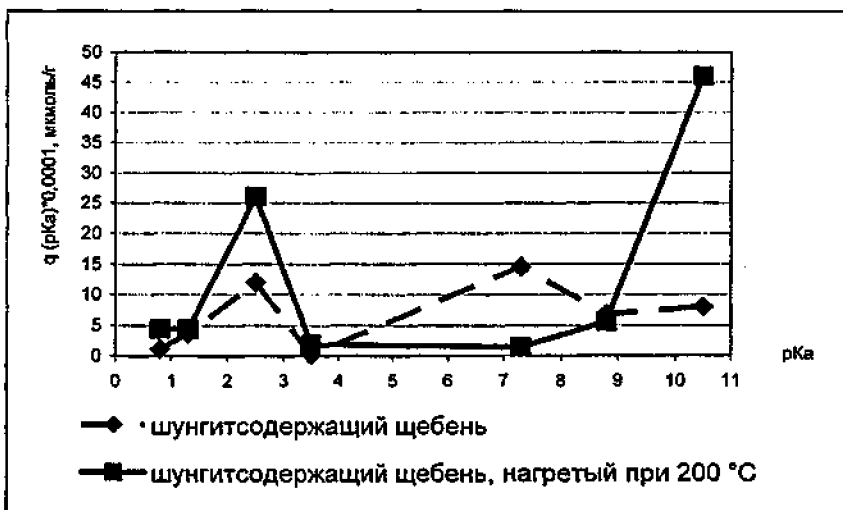


Рис. 1 Характер распределения центров адсорбции на поверхности шунгитсодержащего щебня до и после нагревания

В третьей главе исследована возможность утилизации гидратсодержащего отхода – шунгитсодержащего щебня, на основе геозащитного резерва.

Таблица 3

Результаты минерального анализа шунгитсодержащего щебня

Минеральный состав	Содержание, объем %
Кварц	15-20
Плагиоклаз (альбит)	35-40
Хлорит	40-45
Карбонат (кальцит)	1-3
Шунгитовое вещество	1-2

Одним из многотоннажных отходов представленных в таблице 2 является шунгитсодержащий щебень, объем которого достигает 80 тыс. тонн в год по одному предприятию.

Была исследована обезвреживающая способность шунгитсодержащего щебня по отношению к ионам тяжелых металлов на примере ионов железа. Оказалось, что шунгитсодержащий щебень имеет емкость в статических условиях до 0,05 мг/г, которая может быть увеличена до 0,20 мг/г при нагревании до 200°C (таблица 4).

Таблица 4

Емкость шунгитсодержащего щебня в статических условиях по ионам железа

Материал	Температура нагрева, °C	Исходная концентрация мг/л	Конечная концентрация мг/л	Емкость, мг/г
Шунгитсодержащий щебень	-	3.25	3,25	0,05
	200	3.25	2,9	0,18
	500	3.25	2,8	0,20
	800	3.25	2,8	0,18

Одновременно учитывая, что в состав шунгитсодержащего щебня кроме хлорита входит углерод в виде шунгита, который является адсорбентом нефтепродуктов, была определена статическая емкость щебня по отношению к растворенным нефтепродуктам, которая составила от 0,18 до 0,25 мг/г (таблица 5). Для проверки сорбционных свойств были использованы имитаты стоков.

Таблица 5

Емкость шунгитсодержащего щебня в статических условиях
по растворенным нефтепродуктам

Материал	Температура нагреваия, °С	Исходная концентрация мг/л	Конечная концентрация мг/л	Емкость, мг/г
Шунгит- содержащий щебень	-	4,3	0,1	0,18
	200	4,4	0,15	0,23
	500	4,3	0,12	0,25
	800	4,5	0,1	0,24

По таблицам 4 и 5 видно, что повышение температуры нагреваия более 200°С не приводит к увеличению емкости отхода.

Наличие геозащитного резерва, по отношению к растворенным нефтепродуктам, и масштабность образования отхода позволяет предложить шунгитсодержащий щебень в качестве балластного материала для железнодорожного полотна, где образуется большое количество поверхностных стоков с растворенными нефтепродуктами.

На сегодняшний день такая материалоемкая отрасль, как железнодорожный транспорт, не использует отходы с такими геозащитными функциями. При рекомендации этих отходов необходимо было оценить их физико-механические характеристики на соответствие требованиям ГОСТ 8267-93, предъявляемым к балластному щебню железнодорожного полотна.

Таблица 6

Физико-механические характеристики шунгитсодержащего щебня

№ п/п	Определяемый показатель	Нормативное значение по ГОСТ 8267-93	Результаты испытаний (среднее значение)
1	Полные остатки на контрольных ситах, % по массе $d - 5$ $0,5 (d + D)$ $D = 20$ $1,25$	от 90 до 100 от 30 до 60 до 10 до 0,5	98,7 50,1 9,7 -
2	Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, %	Группа щебня 3 15-25% включений	24,5
3	Марка щебня по дробимости (потеря массы, %)	Марка 1200 до 11	5,3
4	Марка щебня по истираемости (потеря массы при испытаниях, %)	Марка И-1 (до 25)	И-1 (16,7)
5	Содержание зерен слабых пород, % по массе, не более	5	Не обнаружено
6	Марка щебня по морозостойкости (потеря массы после 15 циклов насыщения-высушивания в растворе сернокислого натрия, %, не более)	F 200 (3)	F 200 (2,8)
7	Содержание пылевидных и глинистых частиц, % по массе, не более	1	0,01
8	Содержание глины в комках, % по массе, не более	0,25	Не обнаружено
9	Устойчивость структуры щебня против всех видов распада – потеря массы при распаде, %, не более	3	1,0

Физико-механические испытания шунгитсодержащего щебня (табл. 6), показали, что отход соответствует требованиям предъявляемым в качестве балластного и подбалластного слоя железнодорожной насыпи.

Таким образом, и по физико-механическим и по геозащитным характеристикам шунгитсодержащего щебня данный отход можно рекомендовать к использованию в качестве балластного и подбалластного слоя железнодорожного пути.

На подъездных путях, протяженностью 500 м, завода железобетонных изделий в поселке Сертолово была проведена опытная эксплуатация шунгитсодержащего щебня при замене балластного и подбалластного слоя участка пути. При этом, как показали исследования, концентрация растворенных нефтепродуктов в поверхностном и в дренажном стоке уменьшилась в три раза.

Схема железнодорожного полотна с использованием отхода с геозащитными функциями представлена на рисунке 2.

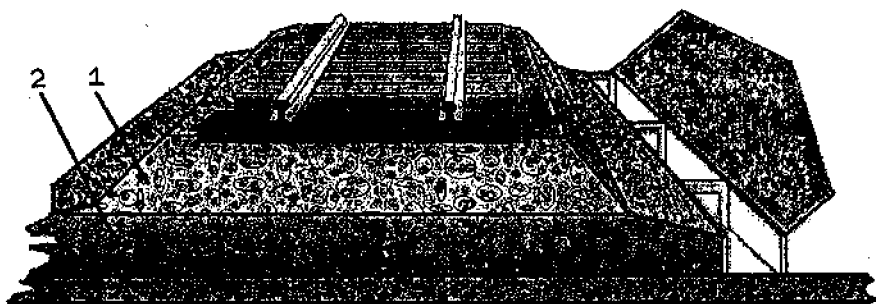


Рис. 2 Схема железнодорожного полотна с шунгитсодержащим щебнем

- 1- Балластный слой из шунгитсодержащего щебня с геозащитными свойствами
- 2- Подбалластный слой из шунгитсодержащего щебня с геозащитными свойствами

Получен гигиенический сертификат № 10.КЦ.03.571.П.000425.06.03 о соответствии шунгитсодержащего щебня государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам. По опытно-промышленной апробации получен соответствующий акт и разработаны технические условия ТУ 0330-005-07519745-2006 «Сорбент для доочистки сточных вод от нефтепродуктов на основе шунгитсодержащего щебня».

Применение шунгитсодержащего щебня на железнодорожном транспорте позволяет: во-первых снизить концентрацию растворенных нефтепродуктов в поверхностном стоке от железнодорожного пути, и во-вторых экономить природный щебеночный материал используемый для балласта.

В четвертой главе приведены исследования возможности утилизации гидратсодержащих отходов строительной промышленности, а именно продуктов разрушения бетона и отходов при производстве пенобетона.

Объем отходов бетона всех типов в виде отходов при разборке зданий, временных дорожных покрытий, срубов оголовков свай и т.д. в Российской Федерации и странах СНГ оценивается в миллионы тонн в год.

Исследования проводились в статических и динамических условиях.

Предварительно продукты разрушения бетона были измельчены и рассеяны на ряд фракций в пределах от 0,114 до 1,25 мм. Для работы была отобрана фракция размером 0,315...0,630 мм. В статических условиях время взаимодействия материала и имитата стока, содержащего ионы железа (III), составляло 3 часа.

Результаты исследований в статических условиях приведены в таблице 7. Впервые было обнаружено, что многотоннажные отходы разрушенного бетона, представленные гидросиликатами, обладают

статической емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов, на примере железа, от 0,43 до 0,75 мг/г.

Для проверки влияния на активность материалов температуры, образцы различных марок бетонов были подвергнуты нагреванию при температурах 200°C, 500°C и 800°C, имея в виду, что при этих температурах происходит дегидратация основных гидратов. Определение сорбционной емкости прокаленных материалов определялось в динамических условиях (табл. 8), при исходной концентрации ионов железа в растворе 1,3 мг/л.

Таблица 7

Результаты сорбции ионов железа (III) продуктами разрушения бетона

Класс бетона	Исходная концентрация раствора, мг/л	Конечная концентрация раствора, мг/л	Емкость в статических условиях, мг/г
В20	3,10	0,30	0,45
	2,10	0,35	0,43
	1,20	0,25	0,42
В22,5	3,10	0,25	0,60
	2,20	0,25	0,58
	1,10	0,20	0,56
В30	3,30	0,15	0,75
	2,10	0,10	0,72
	1,10	0,08	0,70

Анализ таблицы 7 показывает увеличение емкости бетона по отношению к ионам железа (III) после предварительной обработки материала путем его прокаливании до 200°C, почти до пятикратной, что свидетельствует о справедливости предположений о влиянии связывания воды твердой фазой на экозащитные свойства. По результатам экспериментов с продуктами разрушения бетона выявлена прямая

зависимость между маркой бетона и его активностью по отношению к ИТМ (табл. 8).

По своим физико-механическим характеристикам тяжелый бетон соответствует техническим требованиям, предъявляемым материалам,

Таблица 8

Динамическая активность дегидратированного отхода цементного бетона

Класс бетона	Температура нагревания, °С	Динамическая активность, мг/г
В20	-	0,12
	200	0,40
	500	0,42
	800	0,42
В22,5	-	0,14
	200	0,55
	500	0,54
	800	0,55
В30	-	0,14
	200	0,67
	500	0,71
	800	0,70

используемым в качестве щебня на железнодорожном транспорте в подбалластном слое. Открытие геозащитных свойств продуктов разрушения цементных бетонов позволяет использовать его в подбалластный слой для снижения концентрации ионов тяжелых металлов в поверхностных и дренажных стоках от железнодорожного полотна. На участке Свердловской железной дороги была проведена опытная эксплуатация продуктов разрушения бетона при замене балластного и подбалластного слоя участка пути. При этом концентрация ионов тяжелых металлов в поверхностном и в дренажном стоке уменьшилась в 2,5 раза. На отход разработан проект технических условий ТУ 0330-006-07519745-

2006 «Сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на основе продуктов разрушения бетона» и предложена технологическая схема утилизации.

Одним из видов бетона, используемого в современном строительстве, является пенобетон. Объем производства и потребления, которого ежегодно увеличивается и соответственно увеличиваются объемы отходов при его изготовлении. По результатам исследований было учтено несколько повышенное значение рН водных вытяжек отходов цементных бетонов на примере пенобетона (табл. 9), что дало возможность рекомендовать отходы в качестве нейтрализаторов.

Таблица 9

рН водных вытяжек пенобетона различных марок.

Плотность пенобетона, кг/м ³	рН водной вытяжки
500	8,2
700	8,3
800	8,5

Результаты показали, что существенной разницы рН в зависимости от плотности пенобетона не обнаружено. Для работы был выбран пенобетон плотностью 700 кг/м³, наиболее востребованный в производстве.

При исследовании нейтрализующей способности отходов пенобетона (фракция 0,315...0,65 мм) кислых сточных вод, в качестве имитата кислого стока использовался раствор соляной кислоты с рН=3.

Проявление нейтрализующей способности пенобетона, наблюдается при добавлении 0,04 г к 1 л имитата; при этом после перемешивания сразу же происходит повышение рН на 0,5 единиц, на пятые сутки достигается нейтральная среда (табл. 10).

Было установлено, что для нейтрализации 1 кг кислоты необходимо 1,09 кг пенобетона, таким образом нейтрализующая способность отходов

легких бетонов не уступает по эффективности традиционным химическим реагентам. Нейтрализующая способность отходов бетона, на примере пенобетона, связывается с присутствием в отходах гидросиликатов кальция, имеющих щелочную реакцию. По результатам работы получено патент № 2283815 «Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту».

Таблица 10

рН сточных вод после контакта с пенобетоном

Навеска пенобетона, г/л	рН модельного раствора	рН после контакта	рН через сутки	рН через 5 суток
0,01	3,01	3,13	3,2	3,39
0,02	3,02	3,06	3,1	3,15
0,03	3,03	3,07	3,15	3,19
0,04	3,01	3,21	4,32	6,35
0,05	3,01	3,26	5,33	6,44
0,06	3,02	3,26	3,69	6,55
0,07	3,03	3,41	4,85	8,02
0,08	3,02	3,32	4,48	8,03
0,09	3,02	3,68	5,65	9,35
0,10	3,01	3,74	5,95	9,47

Способность бетона, на примере пенобетона, оказывать длительное нейтрализующее действие позволяет предложить его для нейтрализации кислых почв. В настоящее время 35% пахотных угодий страны составляют кислые почвы, что приводит к снижению плодородия. Объемы известкования таких почв в России катастрофически снизились, сокращается выпуск традиционных известковых мелиорантов, поэтому необходим поиск альтернативных более дешевых и эффективных материалов с нейтрализующими способностями.

При исследовании способности отходов пенобетона по

нейтрализации кислых почв различные дозы измельченного отхода добавляли в почву с $pH=3$, и по ГОСТ 17.5.4.01-84 проводили определения pH водных вытяжек почвы. Результаты представлены в таблице 11.

По результатам, можно сделать вывод, что отходы бетонов, на примере пенобетона, являются перспективным материалом для нейтрализации кислых почв. За счет использования крупных зерен, такой отход может оказывать длительное влияние в течении которого крупные зерна успевают разложиться. Ресурсы такого отхода - до 10 тыс. m^3 в год от 1 завода.

Таблица 11

Результаты нейтрализации почвы отходами пенобетона

Масса почвы, г	Доля отхода пенобетона, %	pH почвы до нейтрализации	pH почвы после нейтрализации
40	25	3,1	6,80
40	20	3,2	6,23
40	15	3,0	5,80
40	10	2,9	5,50
40	8	3,1	4,00
40	5	3,0	3,85

На опытном участке массива «Красницы» была проведена опытная эксплуатация отходов пенобетона как раскислителя почв. На участке размером $100 m^2$ были взяты пробы почвы, pH которой составила 3,5...4,5. Мелкая фракция пенобетона с размерами зерен 0,315...0,65 мм вносилась вручную в почву при перекопке в количестве 0,04...0,13 кг на $1 m^2$ участка. Контроль за состоянием почвы проводился в течении трех месяцев, каждые 2 недели.

Результаты показали, что pH почвы на протяжении всего испытания находилась в пределах 6,5...7,0. В качестве биоиндикатора состояния почвы на опытном участке была высажена столовая свекла. Известно, что

при неблагоприятных условиях, ее листья приобретают темно красный оттенок.

Использование отхода в качестве раскислителя почв привело к повышению урожая, прирост биомассы на опытном участке составил 30%. По опытной апробации отходов пенобетона, как раскислителя почв получен соответствующий акт.

В пятой главе рассчитаны предотвращенные экологические ущербы по внедренным технологиям (табл. 12). Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения поверхностного стока проводилась на основе региональных показателей удельного ущерба. Представлены технологические схемы утилизации шунгитсодержащего щебня и продуктов разрушения бетона в балластный и подбалластный слой железнодорожного полотна.

Таблица 12

Эколого-экономические результаты внедренных геозащитных технологий

Вид отхода	Область применения, географический регион	Количество утилизируемого отхода	Размер опытной площадки	Предотвращенный ущерб, тыс. руб/год
Шунгитсодержащий щебень	Подбалластный слой подъездного пути завода железобетонный изделий, п. Сертолово	До 14000 м ³	500 м ж.-д. пути	3,56
Продукты разрушения бетона	Подбалластный слой Свердловская железная дорога	До 14000 м ³	500 м ж.-д. пути	0,9
Отходы производства пенобетона	Нейтрализация кислых почв СНТ п. Красницы	До 15 кг	100 м ²	1,1

Основные результаты диссертационной работы:

1. Обоснован способ определения геозащитного резерва гидратсодержащих отходов, который зависит от донорной способностью кислорода в гидратационной или конституционной воде твердых фаз, имеющих определённые термодинамические, химические кристалло-химические параметры.
2. Установлено, что гидросиликаты кальция являющиеся продуктами разрушения силикатных материалов, таких как тяжелый и легкий бетоны, шлакосодержащие материалы, обладают геозащитным резервом по отношению к ионам тяжелых металлов с динамической активностью от 0,4 до 0,7 мг/г.
3. Установлено повышение динамической активности гидратсодержащих отходов по отношению к ИТМ после нагревания до 200°C, а также её увеличение у продуктов разрушения бетона в зависимости от марки бетона, что связано с количественным содержанием силикатов в отходе.
4. Установлено, что присутствие хлоритов в шунгитсодержащем щебне позволяет сорбировать ИТМ, емкость в статических условиях – от 0,05 до 0,18 мг. Также обнаружена активность отхода по отношению к растворенным нефтепродуктам, которая составляет от 0,18 до 0,24 мг/г.
5. Определено, что нейтрализующая способность отходов бетонов, например легких, по отношению к стокам, содержащим серную кислоту, не уступает по эффективности традиционным химическим реагентам. Нейтрализующая способность связывается с присутствием в отходах гидросиликатов кальция, имеющих щелочную реакцию.
6. Разработана ресурсосберегающая технология утилизации шунгитсодержащего щебня и продуктов разрушения бетона с учетом их геозащитного резерва при их утилизации в балластный и подбалластный слой железнодорожного полотна. На отходы

разработаны технологические условия. Предложенная технология использовалась на подъездных путях завода железобетонных изделий в поселке Сертолово, на участке Свердловской железной дороги, на что имеются соответствующие акты.

7. Предложена утилизация отходов бетона, на примере пенобетона, с геозащитным резервом по отношению к кислой среде для нейтрализации кислых почв. Способ прошел опытную апробацию на участке поселке «Красницы».
8. По результатам работы получен патент, имеется 2 гигиенических сертификата, разработаны технические условия, материалы работы были использованы в учебном процессе по специальности «Инженерная защита окружающей среды».

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Тенирядко А.А., Шершнева М.В. Экозащитные свойства цементных бетонов / Журнал «Цемент и его применение» № 4 – 2006. – С. 77-78.
2. Тенирядко А.А., Шершнева М.В. Вторичное использование отработанного бетона / Вестник Уральского Государственного Технического Университета -УПИ № 12 (83), Екатеринбург, 2006 – С.178-179.
3. Тенирядко А.А. Использование отходов пенобетона при защите биосферы от ионов тяжелых металлов (ИТМ) и нейтрализации кислых стоков / «Шаг в будущее. Неделя науки - 2004» Материалы научно-технической конференции СПб: ПГУПС, 2004. – С. 115-116.
4. Тенирядко А.А. Использование экозащитных материалов для балластного слоя железнодорожной насыпи / Проблемы строительного и дорожного комплексов. Сборник научных трудов по итогам международной научно-технической конференции. Выпуск 4. – Брянск: БГИТА, 2006. – С. 124-126.
5. Тенирядко А.А. Применение экозащитных материалов для борьбы с карстовыми полостями / «Новые исследования в материаловедении и экологии» Сборник научных статей. Выпуск 6. СПб, 2006. – С. 75.
6. Тенирядко А.А., Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Шершнева М.В. и др. Учет термодинамических и электронных уровней строения твердого тела в экозащитных свойствах материалов / Достижения строительного материаловедения: сборник научных статей, посвященных 100-летию со

- дня рождения П.И. Боженова, СПб, «ООО «Издательство ОМ-Пресс» 2004. - С. 29-31.
7. Тенирядко А.А., Шершнева М.В. Отработанный пенобетон, как техногенное вещество с экозащитными свойствами / Сборник «Новые исследования в материаловедении и экологии» Выпуск 4. СПб, 2004. – С. 83-84.
 8. Тенирядко А.А., Сватовская Л.Б., Масленникова Л.Л. Using construction demolished waste in ceramic / International Conference, Kingston University – London, September 2004. – С.141-147.
 9. Шершнева М.В., Тенирядко А.А., Экозащитные свойства шунгитосодержащего щебня и перспективы его применения / Сборник “Новые исследования в материаловедении и экологии” Выпуск 5. СПб, 2005г., С.47-49
 10. Тенирядко А.А., Шершнева М.В. Нейтрализация кислых сточных вод отходами пенобетона / Сборник “Новые исследования в материаловедении и экологии” Выпуск 5. СПб, 2005г. – С. 100.
 11. Teniriadko A., Svatovskaja L., Shershneva M., Titova T., Drobyshev D., Solovieva K.. Recycling of the same building material. 16 International Conference 20-23 September 2006, Weimar, Bundesrepublik Deutschland – Band 2, S. 1357-1363.
 12. Тенирядко А.А., Сватовская Л.Б., Масленникова Л.Л., Шершнева М.В. Патент № 2283815 «Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту».

АВТОРЕФЕРАТ
УТИЛИЗАЦИЯ ГИДРАТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
НА ОСНОВЕ ГЕОЗАЩИТНОГО РЕЗЕРВА
Тенирядко Антонина Александровна

Подписано к печати	24.10.06г.	Печ.л. 1,375
Печать офсетная.	Бумага для множит. апп.	Формат 60x84 1/16
Тираж 100 экз.	Заказ 1097.	
Тип. ПГУПС 190031, С-Петербург, Московский пр., д.9.		

