

На правах рукописи

РЯБОВ Геннадий Гаврилович

**ОБОСНОВАНИЕ ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА
В СТРОЙИНДУСТРИИ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА**

Специальность 25.00.36 - Геоэкология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Тула 2004

Работа выполнена в Тульском государственном университете

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
КАЧУРИН Николай Михайлович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор
ИГНАТОВ Петр Алексеевич

доктор технических наук, профессор
ФАТУЕВ Виктор Александрович

доктор технических наук, профессор
РУСАК Олег Николаевич

Ведущая организация — Институт проблем комплексного
освоения недр РАН (ИПКОН РАН)

Защита диссертации состоится «14» апреля 2004 г.
в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.271 .09
при Тульском государственном университете по адресу:
300600, г. Тула, пр. Ленина, 92, ауд. 6-216.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тульского государственного университета.

Автореферат разослан «09» марта 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д. т. н., проф.



И. В. Панферова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Современные масштабы воздействия на атмосферу и гидросферу, а также техногенная активизация геохимического переноса сопоставимы с геологическими процессами. Очевидно, что развитие человеческого общества невозможно без взаимодействия с окружающей средой, а следовательно, и воздействия на природу, без использования природных ресурсов. Попытки максимального использования природных ресурсов, не подкрепленные достаточным знанием возможностей природы - способности к воспроизводству ресурсов и саморегулированию - ведут к серьезным экологическим последствиям, так как из всего добываемого в мире минерального сырья в качестве общественного продукта используются только 2 %, остальные 98 % в измененном состоянии выбрасываются в виде отходов и не применяются в деле.

Вследствие того, что ежегодная мировая добыча минерального сырья составляет около 100 млрд т, только из-за развития отвалов из хозяйственного оборота изымается до 10 млн га земли.

В отвалохранилища на протяжении многих лет направляются вскрышные известняки, огнеупорные глины, каолинистое сырье, песчаники, кварциты, фтористые и нефелиновые отходы обогащения, солевые шламы. Накоплено более сотни миллиардов различных горных пород, которые по своему качеству часто превосходят то нерудное сырье, которое добывают предприятия промышленности строительных материалов.

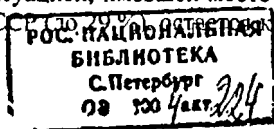
Значительный источник вторичных ресурсов - золы и шлаки энергетического комплекса, в отвалах которого находится более 1,2 млрд т этого техногенного сырья, являющегося по своим свойствам незаменимым компонентом формовочных смесей для получения строительных материалов.

До настоящего времени в хозяйственный оборот вовлекается только 10 % зол и шлаков, менее 4 % фосфогипса и отходов углеобогащения, 20 % шлаков цветной металлургии, а отходы горнопромышленного комплекса остаются малоиспользуемыми.

В России ежегодно образуются около 7 млрд т отходов, из которых используются только 1,5-2 млрд т и под полигоны отчуждается около 10 тыс. га пахотной земли в дополнение к имеющимся. На территории страны в отвалах и хранилищах накоплено около 80 млрд т только твердых отходов. Среди твердых отходов значительную часть составляют отходы горной промышленности, золы и шлаки ТЭС, шлаки черной и цветной металлургии. По ориентировочным подсчетам, ежегодно в стране образуется более 3 млрд т только горных отходов.

Согласно данным органов Государственного контроля и надзора за природными ресурсами, доля используемых отходов по стране составляет 5 - 8 %, например, в Тульской области в 1995 г. было утилизировано 800 тыс. т токсичных и малотоксичных отходов, а в период с 1996 по 2002 гг. этот показатель увеличился на 11,8 %.

Однако этот показатель по сравнению с ситуацией, имевшей место в недавнем прошлом в промышленности бывшего СССР, до 20 % в районе



низким по сравнению с мировой практикой. В Западной Европе (Франция, Германия, Италия, Англия) этот показатель составляет до 58 %, в Северной Америке (США, Канада) до 63 %, в Японии до 87 %, Китае до 37 %.

Комплексное использование сырья и промышленных отходов металлургических, энергетических, горнодобывающих и химических предприятий является острой проблемой не только России, но и любого экономически развитого государства, и, как показала практика, отходы именно этих отраслей промышленности, во-первых, производятся в наибольших количествах, и, во-вторых, представляют серьезную экологическую опасность.

Особую остроту эта проблема приобретает в условиях наблюдающегося оживления промышленности в России при практически полном физическом и моральном износе оборудования.

В этих условиях особую актуальность приобретает проблема экологически рационального использования отходов производства как вторичного сырья и разработки научных принципов в создании новых технологических регламентов производства товарной продукции из отходов, и, прежде всего, из твердых отходов.

Очевидно, что производство строительных материалов из твердых отходов предприятий горно-металлургического комплекса, в таком индустриально развитом регионе как Тульская область, является одним из перспективных направлений в их использовании.

На предприятиях стройиндустрии ежегодно производят различные строительные материалы, однако, технологические процессы, а главное, процессы эксплуатации данных строительных материалов не оцениваются по экологическим критериям. Это объясняется весьма упрощенными представлениями о физической сущности процессов получения и эксплуатации материалов и изделий из вторичных ресурсов, отсутствием четкой нормативной регламентации их физико-химических свойств и недальновидной технологической политикой в экономике в целом.

Поэтому разработка новых теоретических положений экологически рационального использования отходов горного производства в качестве сырья для изготовления строительных материалов и изделий является актуальной.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематических планов Федеральной целевой программы «Интеграция», межрегиональных научно-технических программ «Прогноз» и «Экологически чистое горное производство».

Целью работы является установление новых и уточнение существующих закономерностей комплексного использования отходов горно-металлургических предприятий для разработки экологически рациональных технологических регламентов производства строительных материалов, что позволяет решить проблему научного обоснования технологических принципов по снижению техногенной нагрузки на окружающую среду и обеспечению рационального применения вторичных ресурсов на территориях горно-промышленного региона.

Идея работы заключается в том, что технологические и технические решения, обеспечивающие экологическую безопасность применения' строитель-

ных материалов из отходов горной промышленности и создание новых экологически рациональных способов их производства, основываются на физико-химических закономерностях взаимодействия компонентов, влияющих на интенсивность выбросов газов в воздушную среду из строительных материалов, имеющих пористую структуру, а также технологических регламентах, оптимальных по энергоемкости.

Основные научные положения, защищаемые автором:

- распределение средних значений физико-химических и технологических свойств отходов техногенных месторождений изменяется за время их хранения до некоторого фиксированного значения, а далее материал может терять свои потребительские свойства, что формально выражается значением парциальной плотности полезного компонента, стремящейся к нулевому значению;

- управляемый синтез, протекающий в смеси из двух или нескольких легко смешивающихся между собой отходов горного производства и смежных отраслей промышленности, в результате химических процессов может образовывать нетоксичные конечные продукты, являющиеся ценными добавками или сырьем для производства строительных материалов;

- экологическая оптимизация процесса получения строительных материалов из отходов горного производства может быть формально сведена к задаче линейного математического программирования, в которой условие неубывания целевой функции, характеризующей энергоемкость технологий переработки отходов, свидетельствует о том, что ее минимум может быть обеспечен при минимуме всех функций, входящих в ее состав;

- нестационарные одномерные поля концентрации кислорода, проникающего в пористую структуру строительного материала, и концентрации газов, образующихся в данной пористой среде, корректно описываются уравнениями параболического типа в частных производных;

- диффузионные нестационарные одномерные поля концентрации газов, используемых при ократировании, в слое бетона представляют собой монотонно убывающие функции, которые стремятся к некоторому асимптотическому значению;

- физически обоснованным и практически целесообразным для расчета валовых выбросов газов ократирования в атмосферу является использование методов интегральной газовой динамики.

Новизна научных положений:

- обосновано использование одномерного уравнения гиперболического типа в частных производных для описания динамики распределения средних значений физико-химических и технологических свойств отходов в техногенных месторождениях;

- доказано, что при целенаправленном синтезе в смеси отходов протекают химические реакции, не только способствующие образованию новых ценных сырьевых продуктов, но и производящие работу диспергирования твердой фазы;

- установлены закономерности диффузионного переноса кислорода и газообразных продуктов химических реакций в пористой структуре вещества

строительных материалов, отличающиеся тем, что профили концентраций газовых компонентов описываются с учетом кинетики сорбционного взаимодействия с твердой фазой на макрокинетическом уровне и интенсивности химических реакций;

- термодинамическими расчетами установлены возможные схемы химических реакций в строительных материалах из отходов горного производства и определена высокая вероятность аналогичных процессов в природных строительных материалах;

- обосновано, что эмерджентный эколого-технологический показатель оптимальности представляет собой целевую функцию, характеризующую энергоемкость технологий переработки отходов горного производства и смежных отраслей промышленности на территории горно-промышленного региона;

- получены расчетные зависимости определения воздухообмена в помещениях, отделанных материалом с пористой структурой, учитывающие кинетику газообмена в замкнутом объеме;

- получены зависимости выделения газов ократирования бетонов в атмосферу.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается:

- обоснованным использованием классических методов физической химии, математической физики, математической статистики и современных достижений вычислительной техники;

- достаточным объемом лабораторных и вычислительных экспериментов, результаты которых свидетельствуют об адекватности разработанных моделей и обоснованности выводов и рекомендаций;

- результатами опытно-промышленной апробации разработанных методик и положительными решениями Государственной патентной экспертизы по заявленным техническим решениям.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны новые принципы производства строительных материалов (новизна подтверждена положительными результатами Государственной патентной экспертизы), позволяющие рационально использовать природные ресурсы за счет вовлечения в технологические циклы отходов горно-металлургических и химико-технологических предприятий, а также тепловых электростанций.

Разработаны комплекты: математических моделей для прогнозирования процессов газообмена между воздушной средой и веществом строительных материалов помещений, позволяющие решать задачи воздухообмена; математических моделей для прогноза валовых выбросов газов ократирования бетонов в атмосферу. Комплекты существенно облегчают решение задач инвентаризации источников загрязнения воздушного бассейна, что повышает эффективность САПР технологических процессов и экологической экспертизы на всех этапах производства и эксплуатации строительных материалов.

Реализация работы

Основные научные и практические результаты диссертационной работы внедрены на предприятиях стройиндустрии г. Тулы и Тульской области и использованы природоохранительными службами администрации Тульской об-

ласти на основе технических условий (ТУ 113-03-26-19-89 «Камни стеновые», ТУ 38.303-25-14-89 «Блоки каменные», ТУ 113-03-26-20-90 «Черепица цементно-песчаная», ТУ 65.05-51-89 «Блоки из бетона на шлакощелочном вяжущем для стен подвала» и др.), технологических регламентов (Технологический регламент на производство камней бетонных стеновых СКЦ-1М 1991 г., Технологический регламент на производство ЧЦМ-1 1991 г. и др.), рекомендаций (Рекомендации по оптимальным составам стеновых полнотелых блоков марок 35-50 1990 г., Рекомендации норм расхода компонентов сырьевой смеси камней бетонных стеновых 1991 г. и др.) на производство строительных материалов.

Теоретические результаты и технические решения включены в учебные курсы по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов для студентов, обучающихся по специальностям 320700 - Охрана окружающей среды и рациональное природопользование и 200600 - Производство строительных материалов, изделий и конструкций, а также использованы при выполнении договорных и госбюджетных НИР в Тульском государственном университете.

Апробация работы

Научные положения и практические результаты диссертационной работы в целом и отдельные ее разделы докладывались и обсуждались на научных семинарах и конференциях кафедр аэрологии, охраны труда и окружающей среды и строительных материалов ТулГУ (г. Тула, 1985 - 2003 гг.); ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава ТулГУ (1985-2003 гг.); 1-й Международной конференции «Проблемы создания экологически чистых и ресурсосберегающих технологий добычи полезных ископаемых и переработки отходов горного производства» (г. Тула, 1996 г.), 2-й Международной конференции по проблемам экологического образования (г. Тула 1996 г.), 1-й Международной конференции по проблемам экологической и технологической безопасности «Белые ночи» (г. Санкт-Петербург, 1997 г.), 2-м Международном симпозиуме «Remediation of Hazard Wastes» (Чехия, г. Прага, 1997 г.), на совещании представителей общественной организации «Albany-Тула Alliance» от Государственного университета штата Нью-Йорк (США), ТулГУ и администрации Тульской области (г. Тула, 1997 г.).

Керамические изделия из отходов горно-металлургической промышленности экспонировались на Международной Лейпцигской ярмарке (Германия, 1997 г.); Международной выставке в Дюссельдорфе (Германия, 1998 г.), Международной выставке в Берлине (Германия, 1999 г.).

В 2000 г. отдельные разделы работы докладывались на Международном экологическом конгрессе «Новое в экологии, безопасности жизнедеятельности», Санкт-Петербург, 2000 г.; Международном экологическом симпозиуме «Перспективные информационные технологии и проблемы управления рисками на пороге нового тысячелетия», «Белые ночи - 2000», Санкт-Петербург, 2000 г.; 3-й Международной научно-практической конференции «Высокие технологии в экологии», Воронеж, 2000 г.; Международной конференции «Освоение недр и экологические проблемы - взгляд в 21-й век», Москва, 2000 г.

В 2001 - 2003 гг. доклады представлялись на Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии», Тула, 2001 г.; IV Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии», Тула, 2003 г.; I-й Международной конференции по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики «Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики», Тула, 2003 г.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликованы одна монография, 30 статей, получено 17 авторских свидетельств и 6 патентов.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, изложенных на 288 страницах машинописного текста, содержит 44 иллюстрации, 27 таблиц и список литературы из 300 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность д. т. н., проф. Э. М. Соколову, д. т. н., проф. Е. И. Захарову за постоянную поддержку и методическую помощь в проведении исследований, а также проф. М. И. Горбачевой, д. т. н., проф. Н. И. Мелиховой, д. т. н., проф. И. В. Панферовой за совместную работу и ценные научные и методические советы в разработке проблемы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проблема комплексного использования минерального сырья, утилизация отходов и создание малоотходных и безотходных технологий в ведущих ресурсоемких отраслях промышленности приобрели исключительную актуальность в начале XXI в. Анализ показывает, что твердая составляющая в общей массе отходов (рис. 1) занимает значительное положение, поэтому наиболее предпочтительным является использование отходов в стройиндустрии, как наиболее материалоёмкой отрасли. К настоящему времени российскими и зарубежными школами разработаны научные основы охраны окружающей среды и рационального природопользования, основанные на классических законах термодинамики, физической химии и математической физики по использованию промышленных отходов для производства строительных материалов.

Фундаментальные теоретические положения и практические рекомендации экологически рационального обращения с отходами производства сформулированы в трудах М. И. Агошкова, С. А. Ахраменко, А. В. Долгорева, Б. Б. Бобович, Ю. А. Израэлл, К. Н. Трубецкого, П. А. Игнатова, Н. М. Качурина, Е. И. Захарова, А. П. Курковского, Б. Н. Ласкорина, Н. В. Мельникова, Н. Н. Моисеева, Л. Н. Попова, О. Н. Русака, Н. И. Володина, Э. М. Соколова, Н. Н. Семенова, А. Ф. Симанкина, Н. Н. Чаплыгина, П. И. Боженова, Ю. М. Баженова и многих других.

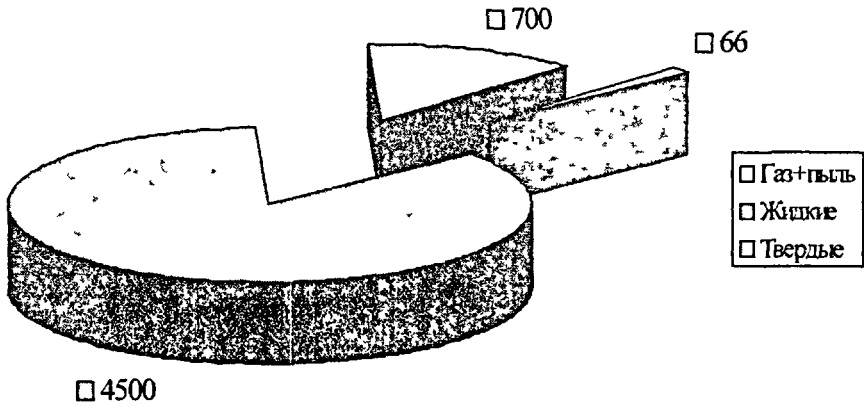


Рис 1 Средняя масса загрязнителей (т), поступающих на 1 км² территории Российской Федерации

Современное состояние знаний по рассматриваемой проблеме, цель и идея работы определили необходимость постановки и решения следующих задач.

1. Выполнить анализ формирования отходов производства, пригодных для использования в стройиндустрии, на примере промышленно-развитого региона России и обобщить технологические и физико-химические условия переработки отходов на основе закона распределения.

2. Создать физическую модель и математическое описание динамики распределения физико-химических и технологических свойств отходов производства.

3. Разработать виртуальные (термодинамически не запрещенные) схемы химических реакций, выполнить термодинамические расчеты, провести исследования радиологических свойств исходного сырья, а также фазового состава и молекулярной структуры образцов конечной продукции.

4. Найти новые технические решения, обеспечивающие экологически рациональные способы изготовления ряда строительных материалов за счет повторного вовлечения в технологические циклы неиспользуемых отходов производства.

5. Обосновать физическую модель и математическое описание оптимизации процессов производства строительных материалов из отходов промышленности, используя в качестве эмерджентного экологического критерия оптимальности энергоёмкость технологических операций.

6. Разработать физическую модель и математическое описание динамики возможного выделения газов из строительных материалов с учетом процессов диффузионного газопереноса в пористой сорбирующей среде при карбонизации и окрировании

7. Разработать методику расчета воздухообмена для вероятных условий поглощения кислорода и газовыделения в помещениях из строительных материалов пористой структуры.

8. Провести цикл лабораторных исследований и промышленных испытаний на ряде предприятий стройиндустрии.

9. Разработать нормативно-техническую документацию в виде технологических регламентов, технических условий и рекомендаций на выпускаемую продукцию из промышленных отходов.

Комплексная экологическая оценка показала, что Тульскую область целесообразно использовать в качестве полигона для выбора экологически рациональной стратегии управления природопользованием и проведения комплексного крупномасштабного эксперимента, который позволил бы отработать на территории конкретного субъекта Российской Федерации всю совокупность мероприятий по оздоровлению экологической обстановки и оценить эффективность технологий использования промышленных отходов для производства строительных материалов.

В Тульской и других областях центральной России имеется ряд отходов, которые вследствие повышенной токсичности или ряда других причин не нашли широкого применения ни в одной отрасли народного хозяйства, в том числе и в производстве строительных материалов. К числу малоиспользуемых отходов относятся металлургические шлаки, стоки химических производств, отходы угледобычи, буроугольные золы, шлам газоочистки доменных печей и многие другие.

Проблема использования отходов - это экологическая задача регионального масштаба, а производство строительных материалов из промышленных отходов — один из наиболее перспективных методов ее решения. Для комплекса существующих и вновь разрабатываемых технологий по переработке и использованию отходов в разных сферах экономики, не имеющих внутренних технологических связей между собой, необходима базовая информация по элементному, минералогическому составам в дополнение к имеющимся токсикологическим данным.

Промышленные отходы характеризуются разнообразием состава и свойств и широким спектром направлений использования, поэтому целесообразно создать информационную базу данных по имеющимся и вновь образующимся отходам, что позволит установить стоимость вторичного сырья, требования к хранению и вторичной переработке для оптимального решения задач рационального природопользования.

В основу анализа рассматриваемых промышленных отходов были положены законы распределения удельной активности. В целом были выполнены исследования по 15 зконам распределения. Предварительная оценка осуществлялась по гистограмме и расчетной теоретической кривой плотности распределения. В качестве критерия согласия использовался критерий Пуассона.

Радиологическая характеристика отходов, которые можно использовать при производстве строительных материалов и изделий, исследовалась путем измерения активности радионуклидов, находящихся в отходах. Измерения проводились с использованием гамма-спектрометрического тракта на базе анализатора

АИ-4К с полупроводниковым детектором типа ДГДК-125В с аналоговым блоком в стандарте «Вектор». Методика была разработана с учетом рекомендаций Государственной системы обеспечения единства измерений МИ 2143-91 по определению активности радионуклидов.

Отбор проб отходов на полигонах конкретных предприятий осуществлялся в соответствии с «Инструкцией по отбору проб почвы при радиационном обследовании загрязненности местности», утвержденной Госкомгидрометом в 1987 г.

Измерение фоновых характеристик спектрометра проводилось за время не менее 8 часов. Результаты обработки фонового спектра сохранялись и использовались при расчете активности измеряемых проб.

Программное обеспечение сопряженной со спектрометром ЭВМ по обработке спектров и расчету активности отвечало алгоритму измерения активности пробы с заданным нижним пределом: $A_{min} > A_0$, где A_0 — активность с заданным нижним пределом; A_{min} — минимальная активность фона.

В качестве контрольного образца был исследован элементный состав пробы смеси скальных пород, предоставленной сотрудниками АО "Покров". При исследовании элементного состава пробы смеси скальных пород определялось содержание радионуклидов и примесей металлов.

Результаты измерения удельной активности отходов (табл. 1), которые могут использоваться для производства строительных материалов, свидетельствуют о том, что удельная активность изменяется в пределах от 101 до 713 Бк/кг, а ее среднее значение составляет 305,1 Бк/кг. Анализ результатов статистической обработки данных вычислительных экспериментов показал, что наиболее приемлемой является гипотеза о нормальном законе распределения (рис. 2, табл. 2). В целом исследования показали, что исследованные отходы могут использоваться в качестве вторичного сырья для производства строительных материалов.

Таблица 1

Результаты измерения удельной активности горно-промышленных отходов, используемых для производства строительных материалов

Вид промышленных отходов, используемых для производства строительных материалов	Масса пробы, г	Удельная активность, Бк/кг
1	2	3
1. Молотый доменный отвальный шлак	1125	284
2. Шлак доменный отвальный	1460	332
3. Шлак феррованадиевый немодифицированный	1275	311
4. Шлак феррованадиевый модифицированный	1085	399
5. Шлак феррованадиевый нестабилизированный	1205	236
6. Шлак феррованадиевый стабилизированный	925	376
7. Гранулированный шлак	1200	277
8. Песок горелых пород терриконов	1740	430
9. Шлак ферромарганцевый	1055	445
10. Шлам газоочистки	1400	134
11. Фосфорный шлак	1200	295
12. Зола тепловой электростанции	1200	713

Окончание табл 1

1	2	3
13 Колошниковая пыль	1280	640
14 Отход производства полистирола	515	406
15 Шламы потирвки стекла	1275	101
16 Шлак алюминиевый	390	342
17 Гидроотвальная зола	1320	190
18 Отходы производства мела	1200	240
19 Дисперсные синтетические отходы	1020	180
20 Известь содержащая отходы химического осаждения мела	980	230
21 Песок вермикулитовый	1300	150
22 Отходы производства пластмасс	700	230
23 Мучка известняковая	1100	110

Нормальное распределение

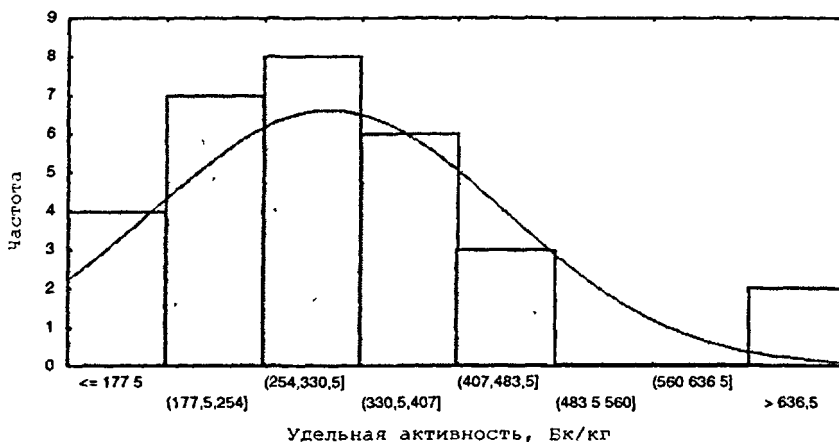


Рис. 2. Гистограммы и теоретические законы распределения

Таблица 2

Расчеты значений параметров законов распределения удельной активности горно-промышленных отходов

Значения критерия согласия χ^2 для следующих законов распределения					
нормальный	логнормальный	логистический	экстремальный	гамма-распределение	Вейбулла
0,674	1,963	1,099	1,245	1,386	1,386

Отходы в процессе хранения изменяют свои свойства, поэтому знание динамики этого процесса является основой системы комплексного мониторинга обращения с любыми видами вторичного сырья. В качестве эмерджентной характеристики состояния складированной твердой смеси целесообразно использо-

вать функцию распределения ρ , i -го физико-химического свойства как слагающих компонентов, так и массы отходов в целом. Такая функция может быть легко идентифицирована. Например, $i = 1$ - плотность отходов, представляющая собой объемное распределение массы; $i = 2$ - удельная активность, характеризующая объемное распределение интенсивности радиоактивного распада радионуклидов в отходах; $i = 3$ - концентрация j -го компонента в отходах, которая является распределением массы компонента в составе твердой смеси (это распределение легко представить в виде распределения массы по объему смеси). Динамика распределения физико-химических свойств отходов на полигонах и в отвалах описываются уравнением баланса (1) и математической моделью (2) при условиях (3):

$$\operatorname{div}(j_i) + \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\lambda_i \rho_i \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = -\lambda_i \rho_i, \quad (2)$$

$$\text{при } \rho_i(0, \tau) = \rho_{i0} = \text{const}, \quad \rho_i(t, 0) = \rho_{ic} = \text{const}, \quad (3)$$

где t, τ - время процесса и длительность хранения соответственно; λ_i - константа скорости изменения i -го свойства; ρ_{i0}, ρ_{ic} - плотность распределения во времени i -го свойства отходов в начальный момент времени (т.е. в момент их образования) и в момент времени, соответствующий началу хранения.

Решение краевой задачи (1) - (3) получено в виде

$$\rho_i(t, \tau) = \begin{cases} \rho_{i0} \exp(-\lambda t) & \text{при } 0 \leq t < \tau, \\ \rho_{i0} \exp(-\lambda t) + \exp(-\lambda \tau) \{ \rho_{ic} - \rho_{i0} \exp[-\lambda(t - \tau)] \} & \text{при } t \geq \tau. \end{cases} \quad (4)$$

Результаты вычислительного эксперимента представлены на рис. 3, 4, анализ которых показал, что распределение средних значений физико-химических и технологических свойств отходов при их складировании на поверхности земли изменяется за время хранения до некоторого фиксированного значения, равного $\rho_{ic} \exp(-\lambda_i \tau)$. Решение (4) справедливо, пока время хранения отходов t не превосходит некоторого предельного значения τ . Далее материал может терять свои потребительские свойства, что формально выражается значением плотности, стремящейся к нулю (весь запас техногенного сырья отгружается потребителю или выбывает из категории балансовых запасов из-за истечения срока годности). Аналогичный подход вполне приемлем к оценке плотности распределения свойств уже изготовленных материалов и изделий. В этом случае можно оценить срок службы материала, задав вектор критических значений плотности распределения эксплуатационных свойств. Тогда оценивается и период образования новых отходов, но уже на этапе эксплуатации изделий.

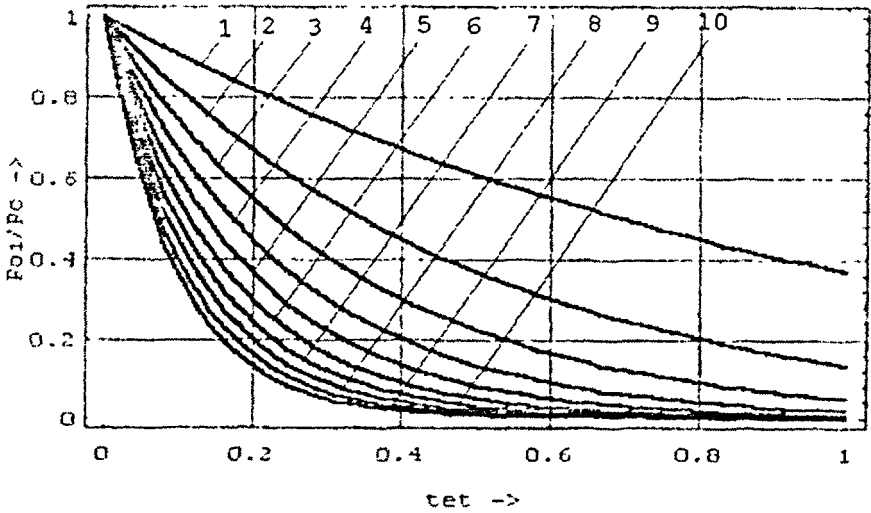


Рис. 3. Графики зависимости ρ , от θ при различных значениях параметра λ , при λ , соответственно равном: 1-1; 2-2; 3-3; 4-4; 5-5; 6-6; 7-7; 8-8; 9-9; 10-10

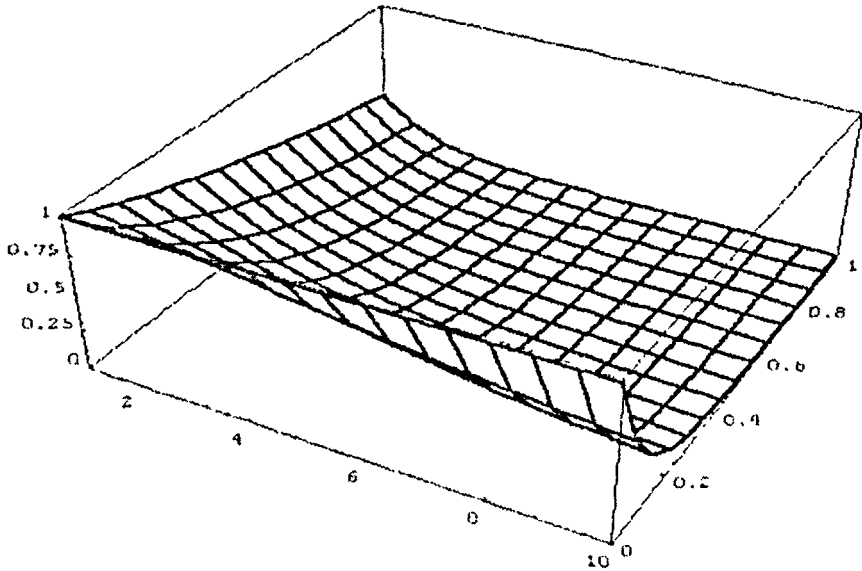
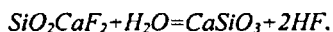
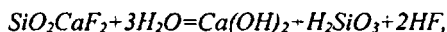
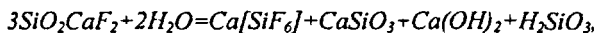


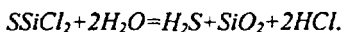
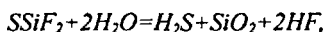
Рис. 4. Графики изменения относительной плотности распределения свойств отходов ρ , в фазовом пространстве (t, τ)

С ростом использования отходов в производстве строительных материалов необходимо совершенствовать вопросы исследования экологической безопасности помещений, в которых будут использоваться те или иные материалы и строительные изделия. На современном этапе развития знаний по данному вопросу целесообразно рассмотреть виртуальные (не запрещенные законами термодинамики реагирующих сред) схемы химических реакций в строительных материалах из отходов производства.

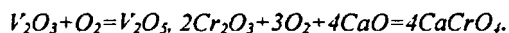
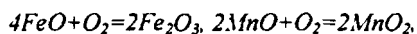
В технологии холодного твердения низкотемпературные модификации SiO_2CaF_2 и $SiO_2P_2O_5$ разлагаются водой:



Серосодержащие компоненты также разлагаются молекулами воды:



Расход кислорода на процессы окисления оксидов и сульфидов металлов низших степеней окисления:



Вероятность реализации той или иной схемы химических реакций определяется внешними условиями, но при этом разработка мероприятий по защите среды обитания людей от вредных воздействий является обязательной. В целом результаты исследований показывают, что в определенных условиях возможно образование газовых вредностей в строительных материалах.

Термодинамические расчеты (табл. 3) подтвердили вероятность виртуальных схем и показывали, что при определенных технологических приемах возможно образование минералов типа щелочных и щелочно-земельных алюмосиликатов, а также газовые выделения.

Для проверки термодинамических расчетов были выполнены комплексные исследования, включающие петрографические, дифференциально-термические, ИК-спектральные, рентгеноструктурные исследования образцов материала, полученных из отходов. При этом изучалась структура, фазовые переходы, процессы минералообразования.

Термодинамический расчет реакций минералообразования шлакощелочного вяжущего автоклавного твердения

Исходное уравнение системы шлак + NaOH + H ₂ O	Возможные продукты реакции	ΔH_{298}^0	ΔZ , ккал/моль, при t		
			450°K	478°K	548°K
$n(\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3) + m\text{NaOH} + p\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}2\text{SiO}_22\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH}$	-29	-2450	-5476	-7,948
	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaOH}$	-153	-4245	-7285	-10879
	$\text{Na}_2\text{O}6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3n\text{H}_2\text{O} + 10\text{NaOH}$	-128	-7280	-8432	-14264
	$\text{NaAlSiO}_32\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	-141	-6258	-9456	11562
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$	-131	-1899	-4052	-8671

Рентгенограммы твердой фазы материала, термограммы и ИК-спектрограммы (рис. 5) подтвердили наличие указанных минеральных новообразований в виде анальцита, натролита, вайракита.

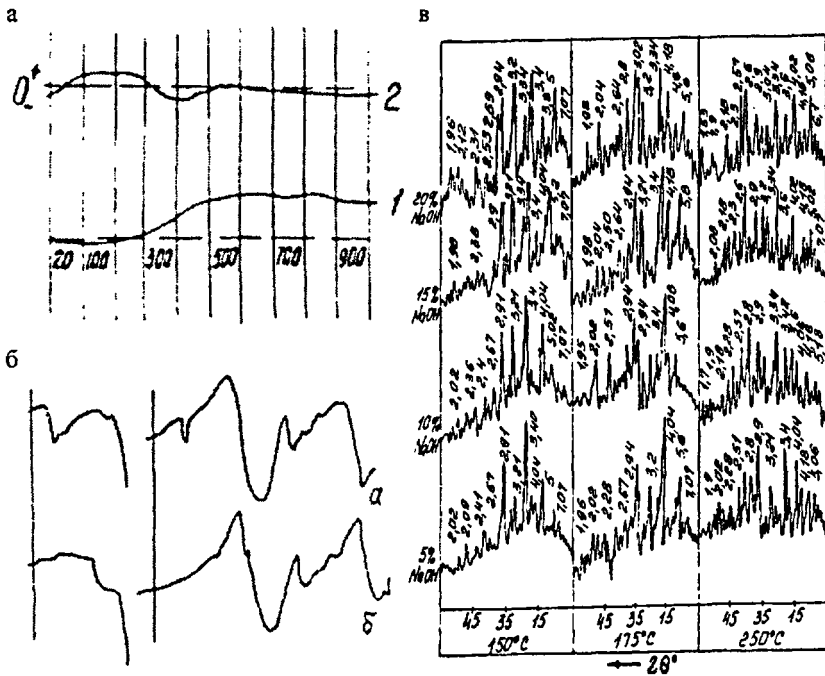


Рис. 5. Термограмма (а), ИК-спектрограмма (б) и рентгенограммы (в) шлакощелочного вяжущего на тульском шлаке ($M_0 \geq 1$)

Структура материала (рис. 6) характеризуется наличием капиллярных и гелевых пор: открытых, закрытых и сообщающихся размером от 9000 до 10 А, т.е. в общем объеме материал имеет капиллярно-пористое строение.

При этом такие ситуации возможны как для материалов, полученных из отходов, так и для строительных изделий из традиционных (природных) материалов, которые принято считать безопасными по газовому фактору. Это, в первую очередь, жилые помещения и рабочие помещения гражданских и промышленных зданий.

В целом, проведенные комплексные исследования показали, что важнейшую роль в решении экологических и природно-ресурсных проблем должны сыграть методы системного анализа и математического моделирования процессов экологически безопасного производства и эксплуатации строительных материалов из отходов промышленности.

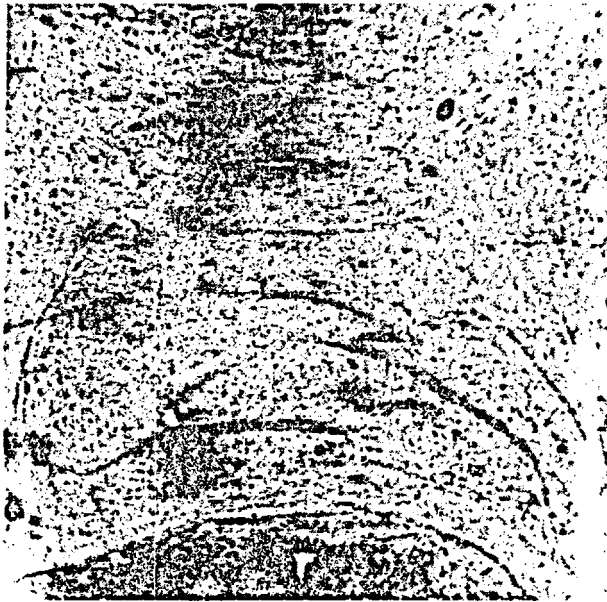


Рис. 6. Структура капиллярно-пористого материала, полученного из промышленных отходов (-х400)

Планы социально-технического развития, включающие крупномасштабные проекты использования отходов, обязательно должны оцениваться по их долгосрочным экологическим последствиям. Эти принципы были использованы автором при разработке новых способов производства строительных материалов из отходов. Характеристики некоторых из них приведены в табл. 4 - 7.

1	2	3	4	5	6	7	8
Свойства							
1. Цвет (визуальный осмотр)	Белый	Красный	Белый	" - "	" - "	" - "	Красный
2. Длительность рабочего состояния красящего состава, ч	8,5	8,3	8,1	7,5	6,2	3,0	3,1
3. Усилие сцепления с поверхностью бетона, МПа	0,52	0,72	0,65	0,68	0,50	0,65	0,62
4. Количество компонентов в составе краски	5	6	5	5	5	6	7
5. Снижение себестоимости, %	-	19,2	17,8	16,2	-	-	-

Таблица 6

*Способ изготовления изделий
(патент № 2103235 от 27.01.98)*

Компоненты формовочной смеси и наименование свойств	Номер опыта и состав смеси, %					
	1	2	3	4	5	6
						Прототип
1	2	3	4	5	6	
Доменный основной гранулированный шлак						
мокрой грануляции с влажностью и $d_{max} = 10$ мм	20	24	24	30	-	-
сухой тонкомолотый с удельной поверхностью 3500 – 3700 $см^2/г$	-	-	-	-	20	20
Гидроотвальная низкокальциевая буроугольная зола ТЭС						
влажная с естественной влажностью не более 10 %	74,5	69,6	-	62,4	-	-
сухая с удельной поверхностью 2500 $см^2/г$	-	-	-	-	-	74,5
Известь негашеная						
комовая сухая с размером кусков $d_{max} = 20$ мм	5	6	6	7,5	-	-
тонкомолотая сухая с удельной поверхностью 5000 $см^2/г$	-	-	-	-	5	5
Кварцевый песок						
обычный рядовой влажный $M_v = 1,0 - 2,5 W = 10$ %	-	-	69,7	-	-	-
тонкомолотый сухой с удельной поверхностью 2500 $см^2/г$	-	-	-	-	74,5	-
Соли кальция						
Полуводный гипс ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$)	-	-	-	-	-	0,5
Смесь мела, гашеной извести и песка – отход производства мела (сухой)	0,5	0,4	0,3	0,1	0,5	-
Свойства						
Формовочная влажность, масс %	16	16	16	16	16	
Удельная поверхность сухой смеси, $см^2/г$	3000	3100	3100	3200	4000	
Предел прочности, МПа:						
при изгибе после пропаривания $t = 95^\circ C$	4,45	4,8	3,98	6,3	3,0	
при изгибе после 28 суток естественного твердения	6,30	6,9	7,0	7,6	4,2	
при сжатии после пропаривания $t = 95^\circ C$	19,9	27,2	20,8	27,9	13,7	
при сжатии после 28 суток естественного твердения	20,5	31,8	23,5	32,8	15,6	

Окончание табл. 6

1	2	3	4	5	6
Цвет поверхности затвердевших образцов смеси	светло-серый	„_“	„_“	„_“	темно-серый
Наличие трещин после прессования при $P_c = 20$ МПа после затвердения	нет	нет	нет	нет	Есть
Средняя плотность, т/см ³	1700	1820	1900	1750	1950

Таблица 7

Сырьевая смесь для изготовления стеновых материалов
(авторское свидетельство № 1731751 от 08.01.92)

Компоненты смеси и наименования свойств	Номер опыта, состав (%) и показатели свойств				
	1	2	3	4	5
1. Гипс строительный Г-5	25	28	30	33	35
2. Шлакопортландцемент	9	8	6	5	4
3. Песок горный	30,5	27,5	27	22,5	20
4. Зола гидроудаления	0,5	1	2	3	4
5. Доменный граншлак	31	30	28	27	26
6. Отход окисления циклогексана	0,3	0,5	1	2,5	3
7. Вода	3,7	5	6	7	8
Свойства					
Циклы воздухоустойчивости:	Потери прочности, %				
5	0	0	0	0	0
10	1	1	1.1	1.1	1
15	5,9	4,6	5,1	5,7	6
20	11,5	10	9	11	12
30	16,6	15,6	15	16	17,4
40	28	22	21,5	23	29
50	33	29	27	30	34
60	40	30	31,5	32	42
Открытая пористость после 60 циклов, %	24	17,3	15	19	25

Положительные решения Государственной патентной экспертизы подтвердили, во-первых, новизну технических разработок, во-вторых, их экологическую рациональность, так как целью изобретения являлось решение природоохранительных задач. На данные разработки получено 17 авторских свидетельств и 6 патентов.

Сущность предлагаемых экологически рациональных технологий производства строительных материалов заключается в том, что разработанные новые составы и способы их изготовления обеспечивают следующее:

- выбросы в атмосферу газов снижаются, значительно уменьшается расход цемента, извести, гипса, качественных заполнителей;
- новые технологические схемы позволяют использовать отходы производства капролактама, доменные шлаки и шламы, гидроотвальную буроугольную золу, отходы производства мела и терриконов;
- все новые строительные материалы соответствуют требованиям нормативно-технической документации по ряду физико-механических и химических свойств.

Для различных строительных материалов разработаны технические условия (ТУ 113-03-26-19-89 «Камни стеновые», ТУ 38.303-25-14-89 «Блоки каменные», ТУ 113-03-26-20-90 «Черепица цементно-песчаная», ТУ 65.05-51-89 «Блоки из бетона на шлакощелочном вяжущем для стен подвала» и др.), технологические регламенты (Технологический регламент на производство камней бетонных стеновых СКЦ-1М 1991 г., Технологический регламент на производство ЧЦМ-1 1991 г. и др.), рекомендации (Рекомендации по оптимальным составам стеновых полнотелых блоков марок 35-50 1990 г., Рекомендации норм расхода компонентов сырьевой смеси камней бетонных стеновых 1991 г. и др.).

Для разработки физической модели и математического описания оптимизации процессов производства вышеуказанных строительных материалов из отходов был использован метод Минскера и Пиготта. В соответствии с этим методом для производственного цикла были построены структурные схемы, ориентированные графы и матрицы смежности (рис. 7) и установлено, что задача оптимизации процесса переработки отходов и получения из них строительных материалов может быть формально сведена к задаче математического программирования.

В общем виде задачу математического программирования можно представить выражениями (5), (6), (7):

$$F(x) \rightarrow \min, \quad (5)$$

$$g_i(x) \leq 0, \quad i = \overline{1, m}, \quad (6)$$

$$g_j(x) = 0, \quad j = \overline{m+1, m+n}, \quad (7)$$

где $F(x)$, $g_i(x)$, $g_j(x)$ - функции составляющих вектора $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$; m - число ограничений, неравенств; n - число уравнений.

Если множество элементов вектора « x » разбивается на непересекающиеся подмножества, то целевая функция может быть представлена как монотонная функция аргументов $f_i(x^{(v)})$, тогда задача (5 - 7) сводится к форме выражений (8), (9), (10):

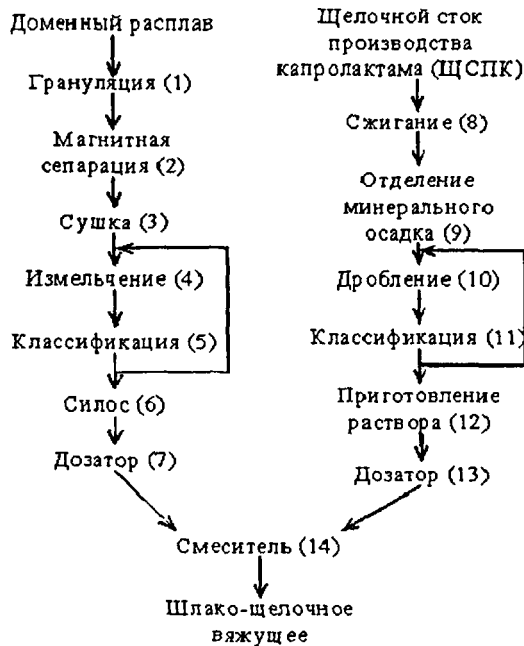
$$F\left(f_1\left(x_1^{(1)}\right), f_2\left(x_2^{(2)}\right), f_3\left(x_3^{(3)}\right), \dots, f_n\left(x_n^{(N)}\right)\right) \rightarrow \min, \quad (8)$$

$$g_{iv}\left(x^{(v)}\right) \leq 0, \quad v = \overline{1, N}, \quad i = \overline{1, m_v}, \quad (9)$$

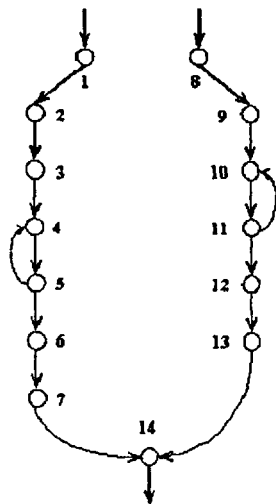
$$g_{jv}\left(x^{(v)}\right) = 0, \quad v = \overline{1, N}, \quad j = \overline{m_v + 1, m_v + n_v}, \quad (10)$$

т.е. условие неубывания целевой функции F свидетельствует о том, что ее минимум может быть обеспечен только при минимуме всех аргументов $f_i(x^{(v)})$, входящих в эту функцию.

Технологическая схема



Ориентированный граф и матрица смежности



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1													
2		1												
3			1											
4				1										
5					1									
6						1								
7							1							
8								1						
9									1					
10										1				
11											1			
12												1		
13													1	
14														1

Рис. 7. Структурная схема использования отходов металлургического и химического комплексов (на основании авторского свидетельства № 609732 от 01.07.86)

Рассматривая произвольную технологическую операцию, можно утверждать, что в первом приближении скорость изменения энергии процесса пропорциональна разности средних скоростей потребления и поступления энергии из внешних источников, что описывается уравнением:

$$\frac{dE_i}{dt} = K_i(E_{\infty i} - E_i), \quad (И)$$

где E_i - общее количество энергии, затраченное на выполнение i -й операции; K_i - константа скорости потребления энергии при выполнении i -й технологической операции; $E_{\infty i}$ - предельное значение энергоёмкости i -ой технологической операции.

Результаты вычислений с использованием данных зависимостей представлены на рис. 8, графики которых иллюстрируют зависимости отношения значения энергозатрат к предельной энергоёмкости от времени при различном значении коэффициента K , при этом вектор параметра (x) целевой функции можно выразить как логарифм отношения энергии, т.е.

$$\ln\left(\frac{E_{\infty i}}{E_{\infty i} - E_i}\right) = K_i t. \quad (12)$$

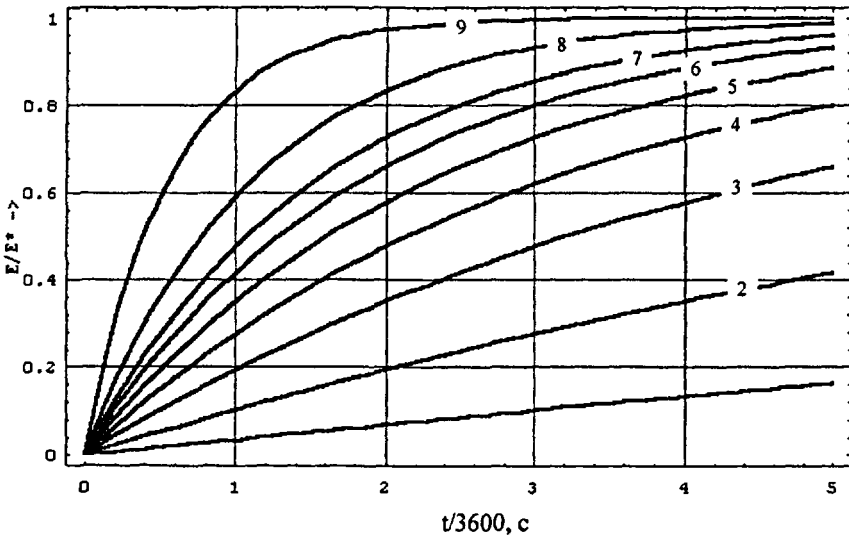


Рис. 8. Графики зависимости отношения текущего значения энергозатрат к предельной энергоёмкости $E_i/E_{\infty i}$ от времени: при 1 - $K_i=10^5$ 1/с; 2 - $K_i=3 \cdot 10^5$ 1/с; 3 - $K_i=6 \cdot 10^5$ 1/с; 4 - $K_i=9 \cdot 10^5$ 1/с; 5 - $K_i=1,2 \cdot 10^4$ 1/с; 6 - $K_i=1,5 \cdot 10^4$ 1/с; 7 - $K_i=1,8 \cdot 10^4$ 1/с; 8 - $K_i=2,5 \cdot 10^4$ 1/с; 9 - $K_i=5 \cdot 10^4$ 1/с

Таким образом, целевая функция (8) будет представлять собой линейные комбинации произведения констант (K_i) на длительность технологических операций (t_i), т.е. имеет место уравнение

$$K_1t_1 + K_2t_2 + K_3t_3 + \dots + K_nt_n = F \rightarrow \min, \quad (13)$$

что выражает каноническую форму задачи линейного программирования с исследованием целевой функции на глобальный минимум.

Таким образом, основные результаты оптимизации технологических процессов получены в виде оптимальных длительностей операций каждого технологического цикла. Для их реализации разработан пакет прикладных программ.

Анализ технологических решений показал, что взаимодействие газов с веществом бетона в процессе карбонизации или ократирования (рис. 9) происходит за счет проникновения газов в пористую структуру бетона и диффузионного переноса газовых молекул в микропорах и по внутренним поверхностям твердого скелета. Система внутренних пор является в этом случае транспортными каналами для проникновения газов внутрь бетона.

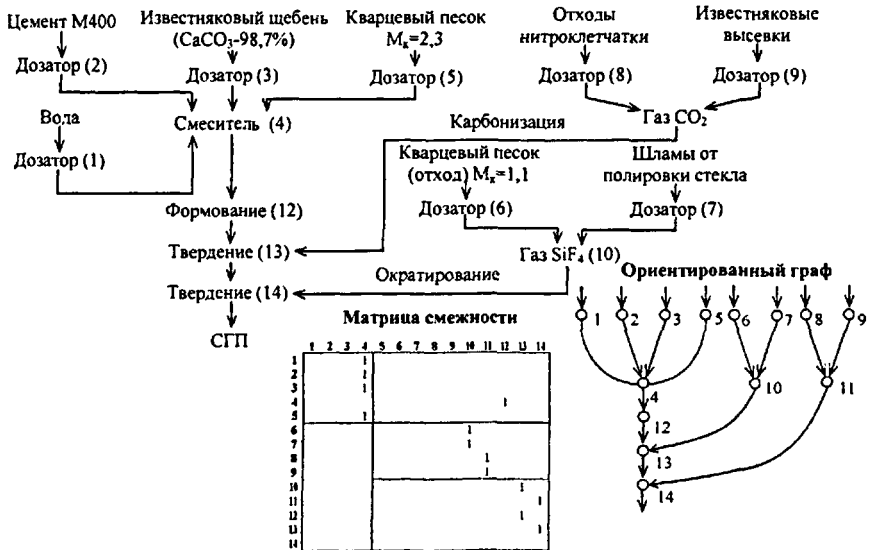


Рис. 9. Способ ократирования и карбонизации бетонных изделий (на основании патента № 2114091 от 27.06.98)

Следовательно, процессы диффузионного переноса углекислого газа и фтористого кремния в бетоне необходимо учитывать при оценке экологической рациональности технологии производства строительных материалов.

Математическая модель диффузии газа и поля концентрации /-го газа в структуре бетона представлены выражениями (14), (15), (16):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - \Gamma_i^{-1} u_{i(0)} c_1, \quad (14)$$

$$c_i(x, 0) = 0, \quad c_i(0, t) = c_{i(0)} = \text{const}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_i \neq \infty, \quad (15)$$

$$c_i(x, t) = 0,5c_{i(0)} \left[\exp\left(-x \sqrt{\frac{u_{i(0)}}{\Gamma_i D_i}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{0,5x}{\sqrt{D_i t}} - \sqrt{\frac{u_{i(0)} t}{\Gamma_i}}\right) + \exp\left(x \sqrt{\frac{u_{i(0)}}{\Gamma_i D_i}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{0,5x}{\sqrt{\Gamma_i D_i}} + \sqrt{\frac{u_{i(0)} t}{\Gamma_i}}\right) \right], \quad (16)$$

где D - коэффициент эффективной диффузии; Γ - постоянная Генри для процесса сорбции /-го газа веществом строительного материала; $u_{i(0)}$ - начальная скорость сорбции /-го газа; $c_{i(0)}$ - концентрация /-го газа в газовой смеси на внешней поверхности строительного материала.

Результаты вычислений (рис. 10, 11) показывают, что концентрация и диффузионный поток газа, проникающий в пористую структуру бетона, стремятся к некоторому постоянному значению, которое достигается через достаточно большое время.

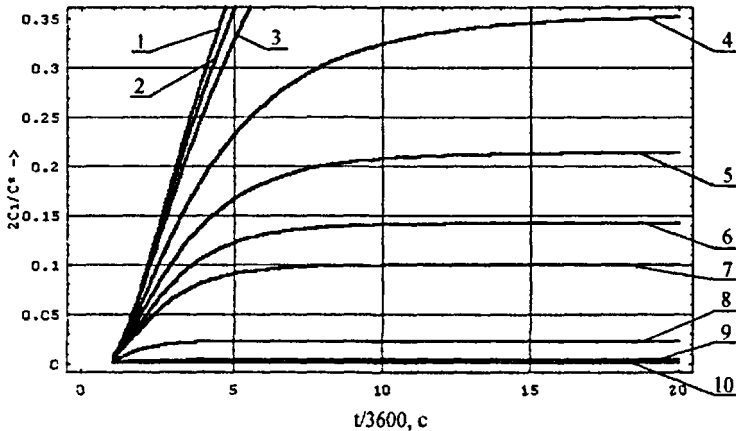


Рис. 10. Графики изменения $2c_1/c_{1(0)}$ от времени t при различных значениях отношения $u_{i(0)}/\Gamma_i$; при $(u_{i(0)}/\Gamma_i) \cdot 10^4$ л/с равном 1 - 1; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 30; 5 - 50; 6 - 70; 7 - 90; 8 - 100; 9 - 200; 10 - 400

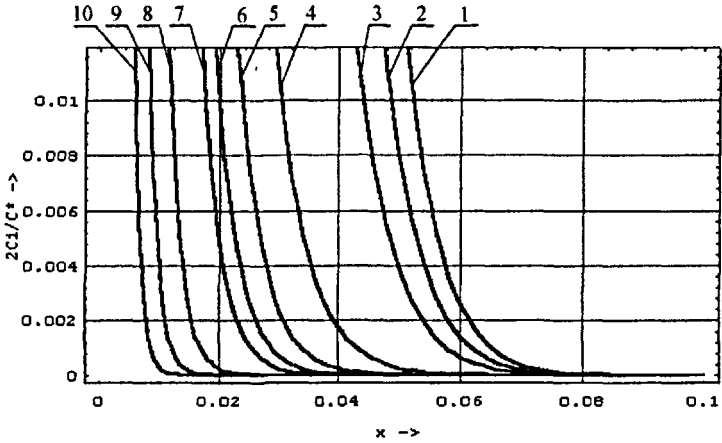


Рис. 11. Графики изменения $2c_i/c_{i(0)}$ от координаты x при различных значениях отношения $u_{i(0)}/\Gamma_i$; при $(u_{i(0)}/\Gamma_i) \cdot 10^4$ 1/c равно 1 – 500; 2 – 400; 3 – 300; 4 – 200; 5 – 100; 6 – 80; 7 – 60; 8 – 40; 9 – 20; 10 – 1

Численно это предельное значение можно определить по выражению (17):

$$j_{i(\infty)} = \lim_{t \rightarrow \infty} j_i = C_i \sqrt{\frac{u_{i(0)} D_i}{\Gamma_i}}. \quad (17)$$

где j_i – диффузионный поток, проникающий в пористую структуру строительного материала.

В процессе карбонизации или ократирования часть газов выбрасывается в атмосферу.

Математическая модель ократирования бетонных изделий и динамика изменения i -го газа в камере ократирования представлены выражениями (18), (19), а результаты вычислительного эксперимента показаны на рис. 12.

$$\frac{dc_{i(s)}}{dt} = -\sqrt{D_i} S_{en} c_{i(s)} f(t), \quad (18)$$

где
$$f(t) = \frac{\exp(-\Gamma_i^{-1} u_{i(0)} t)}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{\frac{u_{i(0)}}{\Gamma_i}} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{u_{i(0)} t}{\Gamma_i}} \right);$$

$$c_{i(b)}(0) = c_{i(0)}; \quad c_{i(b)}(T) = c_{i(k)},$$

$$c_{i(k)} = c_{i(0)} \exp \left[-\sqrt{D_i} S_{en} \int_0^T f(t) dt \right]. \quad (19)$$

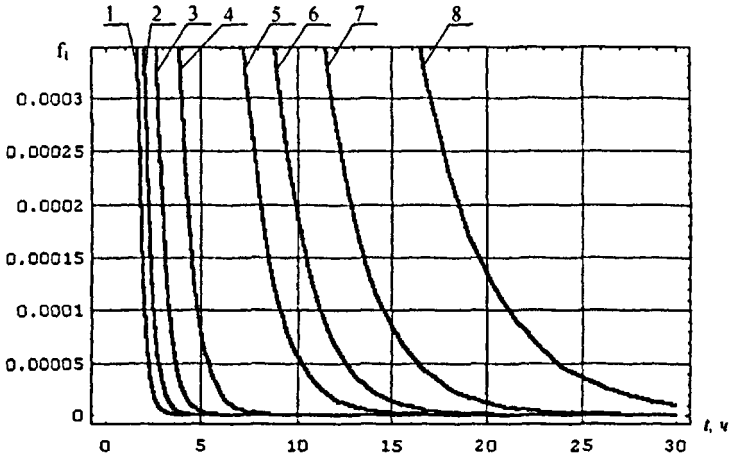


Рис. 12. Графики изменения функции $f_i(t)$ при различных значениях отношения $u_{i(0)}/\Gamma_i$: при $(u_{i(0)}/\Gamma_i) \cdot 10^4$ 1/с равном 1 – 500; 2 – 400; 3 – 300; 4 – 200; 5 – 100; 6 – 80; 7 – 60; 8 – 40

Обобщение результатов вычислительного эксперимента позволило получить расчетную зависимость валовых выбросов газов ократирования в атмосферу и параметров для инженерных расчетов, которые представлены выражениями (20), (21):

$$M_i = \Omega N_n c_{i(0)} \left\{ 1 - \exp \left[-S_{*n} \sqrt{D_i} J(\Theta) \right] \right\}, \quad (20)$$

$$J = \begin{cases} k_1 \Theta^\beta & \text{при } 0 < \Theta \leq 2, \\ J_0 + k_2 \Theta & \text{при } 2 < \Theta \leq 20, \\ k_3 \Theta & \text{при } \Theta > 20, \end{cases} \quad (21)$$

где M_i — масса валовых выбросов i -го газа, используемого при ократировании, в атмосферу, т/год; Ω — объем камеры ократирования, м^3 ; N_n — число циклов ократирования в течение года, 1/год.

Для автоматизированного расчета нестационарного поля концентраций газа в слое бетона, а также динамики диффузионного потока i -го газа, поступающего в бетон, и выбросов газов в атмосферу разработан комплекс программных средств, который реализуется в прикладном пакете.

Как отмечалось ранее, использование промышленных отходов и получения различных строительных материалов на их основе должны оцениваться по долговременным экологическим показателям. К таким показателям мы относим поглощение кислорода воздуха материалом и выделение продуктов их взаимодействия.

Процесс поглощения кислорода из воздуха помещений является следствием диффузионного газообмена между воздушными потоками и поверхностями стен, представляющими собой слой пористого сорбирующего материала.

Математическая модель процесса поглощения кислорода, поле концентраций кислорода в полуограниченном слое строительного материала и объем кислорода, поступающего в поверхностный слой строительного материала, представлены выражениями:

$$\frac{\partial c^2}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 c^2}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial a}{\partial t}, \quad (22)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = K(\Gamma_k C - a), \quad (23)$$

$$c_i(x, 0) = 0, \quad c_i(0, t) = c_s = const, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_i \neq \infty, \quad a(x, 0) = 0, \quad (24)$$

$$c(x, t) = 0,707c_s \left\{ \left[\exp\left(-x\sqrt{\frac{\alpha}{\chi}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{0,5x}{\sqrt{\chi t}} - \sqrt{\alpha t}\right) + \exp\left(x\sqrt{\frac{\alpha}{\chi}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{0,5x}{\sqrt{\chi t}} + \sqrt{\alpha t}\right) \right] \right\}^{0,5}, \quad (25)$$

$$I_{y0}(t) = I_{y0\infty} \left[\frac{\exp(-\alpha t)}{\sqrt{\pi \alpha t}} + \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha t}) \right], \quad (26)$$

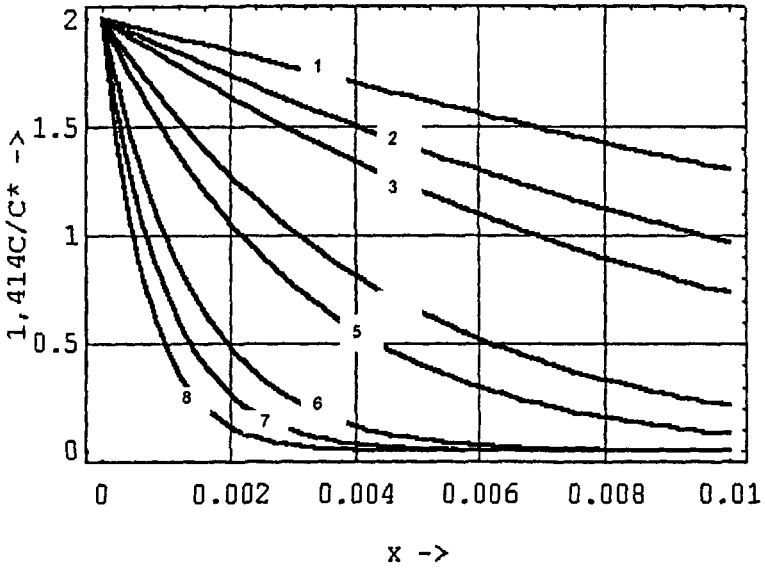
$$I_{y0\infty} = 0,707 \cdot C_B \cdot \sqrt{\gamma \cdot D \cdot K \cdot \Gamma_k}, \quad (27)$$

где C_s — объемная концентрация кислорода в газовой смеси; D — коэффициент диффузии кислорода в пористом материале, м²/с; A — константа скорости сорбции кислорода, 1/с; Γ_k — угловой коэффициент линейного участка зависимости, м³/кг; γ — плотность материала, из которого сформовано изделие, м³/кг.

Зависимости (25), (26), (27) использованы для вычислительного эксперимента, результаты которого представлены на рис. 13.

Анализ результатов вычислительного эксперимента свидетельствует о том, что теоретическая динамика поля концентраций кислорода в слое пористого сорбирующего материала может быть представлена в виде монотонно убывающих кривых, стремящихся с течением времени к стационарному распределению. Расчетные значения средней теоретической скорости поглощения кислорода имеют вид кривых газового «истощения», но в то же время отличаются от них тем, что скорость поглощения кислорода убывает не до нуля, а до значения, заданного соотношением (27).

а



б

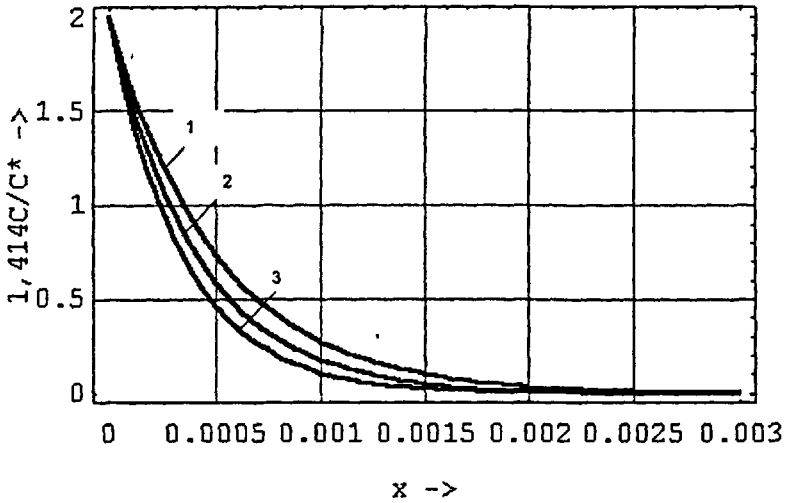


Рис. 13. Графики изменения C, β, q , во времени и пространстве (χ , $\text{м}^2/\text{с}$ соответственно равно: а $t=3600$ с; б $x=0,01$ м; 1 - 10^7 ; 2 - $5 \cdot 10^7$; 3 - 10^6 ; 4 - $5 \cdot 10^6$; 5 - 10^5 ; 6 - $5 \cdot 10^5$; 7 - $5 \cdot 10^4$)

В результате поглощения кислорода поверхностью материалов возникают процессы окисления внутри материала с образованием газообразных продуктов и выделением их в помещение за счет диффузионного переноса.

Математическую модель выделения i -го газа в помещение можно описать уравнением (28) при условиях (29):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = x_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \beta_i q_i, \quad (28)$$

$$C_i(x, 0) = C_i(0, t) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_i \neq 0, \quad (29)$$

где C_i - концентрация i -го газа в пористом материале; x_i , β_i - кинетические коэффициенты диффузионного массообмена в строительном материале; q_i - источник образования газов в результате возможных химических реакций

Решение краевой задачи (28) при условиях (29) имеет вид (30)

$$c(x, t) = \beta_i q_i \left(\left(t + \frac{x^2}{2\chi_i} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{0,5x}{\sqrt{\chi_i t}} \right) - x \sqrt{\frac{t}{\pi\chi_i}} \exp \left(-\frac{x^2}{4\chi_i t} \right) \right). \quad (30)$$

Объем i -го газа $I_{y_{d,i}}$, поступающего в помещение из строительного материала через единичную площадь поверхности его контакта с воздухом, определяется по формуле (31):

$$I_{y_{d,i}}(t) = 2,257 \cdot \gamma \cdot q_i \cdot \sqrt{\frac{D_i t}{m}}, \quad (31)$$

где D_i - эффективный коэффициент диффузии i -го газа в строительном материале.

Зависимости (28), (29), (30), (31) использованы для вычислительного эксперимента, результаты которого представлены на рис. 14.

Анализ результатов вычислительного эксперимента свидетельствует о том, что теоретическая динамика поля концентраций i -го газа в слое пористого сорбирующего материала может быть представлена в виде монотонно убывающих кривых, стремящихся с течением времени к стационарному распределению.

Закономерности динамики поглощения кислорода и газовыделений являются базовыми соотношениями для решения задач воздухообмена в помещении.

Для практических целей автором разработаны методические положения расчета воздухообмена по факторам поглощения кислорода и газовыделения из пористых строительных материалов.

Математическая модель воздухообмена по факторам:

- поглощения кислорода выражения (32) при условии (33):

$$V_{\Pi} \frac{dC_K}{dt} = C_B L_{np} - (S_c A + L_{np}) C_K, \quad (32)$$

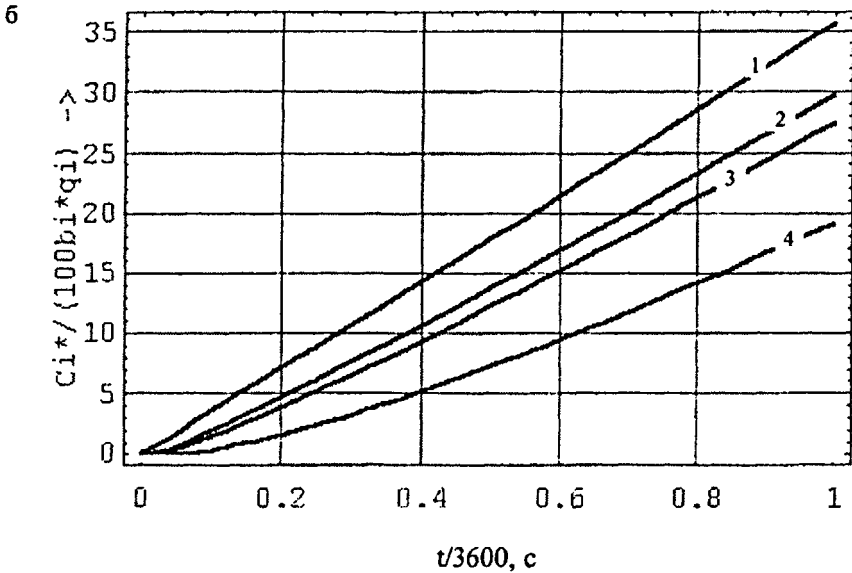
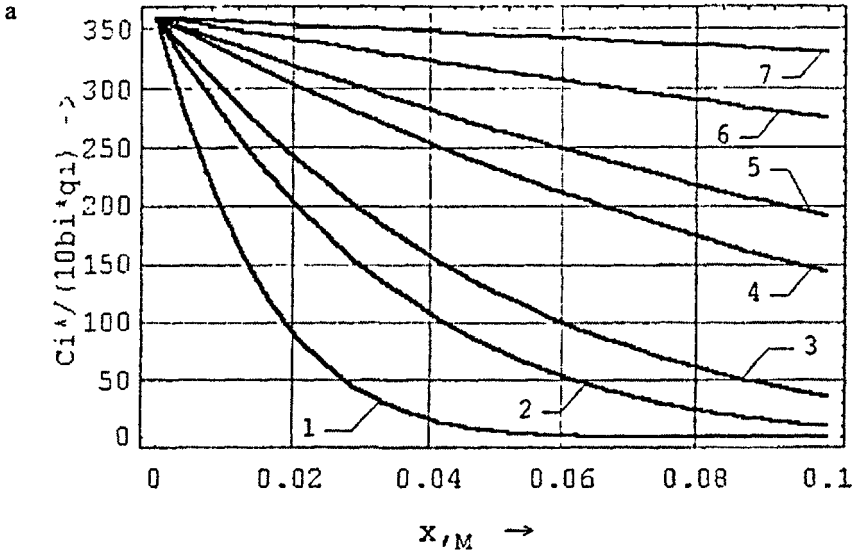


Рис. 14. Графики изменения $C_i/\beta_i q_i$ во времени и пространстве ($\chi_i, \text{м}^2/\text{с}$ соответственно равно: а $t=3600$ с; б $x=0.01$ м; 1 - 10^{-7} ; 2 - $5 \cdot 10^{-7}$; 3 - 10^{-6} ; 4 - $5 \cdot 10^{-6}$; 5 - 10^{-5} ; 6 - $5 \cdot 10^{-5}$; 7 - $5 \cdot 10^{-4}$)

$$C_K(0) = C_B = const; \quad (33)$$

– выделения газа выражения (34) при условии (35):

$$\frac{dC_i}{dt} + (C_i - C_{i0}) \frac{L_{np}}{V_{\Pi}} = \frac{\rho_i S_c B_i}{V_{\Pi}} \sqrt{t}, \quad (34)$$

$$C_i(0) = C_{i0} = const; \quad (35)$$

– поля концентрации кислорода и i -го газа в помещениях выражения (36, 37):

$$C_K(t) = \frac{C_B}{L_{np} + S_c A} \left[L_{np} + S_c A \exp\left(-\frac{L_{np} + S_c A}{V_n} t\right) \right], \quad (36)$$

$$\frac{(C_i - C_{i0}) \sqrt{V_n L_{np i}}}{\rho_i S_c B_i} = \int_0^t \exp(-k_i \tau) \left[\int_0^{\sqrt{k_i \tau}} \exp(\zeta^2) d\zeta \right] d\tau; \quad (37)$$

– формулы по расчету воздухообмена (38, 39):

по кислороду

$$L_{np} = \frac{3600 S_c A \text{ ПДК}}{C_B - \text{ПДК}}; \quad (38)$$

по i -му газу

$$L_i = V_n \left[\frac{V_n (\text{ПДК}_i - C_{i0})}{a \Gamma_{x\rho}^b \rho_i S_c B_i} \right]^{\frac{1}{b-1.5}}. \quad (39)$$

Для инженерных расчетов предлагаются таблицы кратности воздухообмена по фактору поглощения (табл. 8) и фактору выделения (табл. 9).

Таблица 8

Результаты кратности воздухообмена по притоку для различных помещений по фактору поглощения кислорода при использовании отделочных материалов из отходов горной промышленности

№ п/п	Вид помещения	Значение произведения $10^3 \cdot S_c A$, $\text{м}^3/\text{ч}$	Расчетная кратность воздухообмена, $1/\text{ч}$	Нормативная кратность воздухообмена, $1/\text{ч}$
1	Жилая комната	6,64	5,14	4,0
2	Офис	1,90	1,47	2,5
3	Учебная аудитория	2,37	1,81	6,0
4	Кухня	4,47	3,67	3,0
9	Приемная	3,79	2,94	-
Расчеты выполнены для следующих исходных данных: $C_K=20,93\%$; ПДК=20%.				

Таблица 9

Результаты расчета кратности воздухообмена по притоку для различных помещений по фактору выделения токсичных примесей при использовании отделочных материалов из отходов горной промышленности

№ п/п	Вид помещения	Значение произведения $10^5 \cdot S_c V_n$, м ³ /ч	Расчетная кратность воздухообмена, 1/ч	Нормативная кратность воздухообмена, 1/ч
1	Жилая комната	3,21	4,07	4,0
2	Офис	2,14	1,48	2,5
3	Учебная аудитория	2,49	2,15	6,0
4	Кухня	2,78	2,84	3,0
9	Приемная	2,16	1,50	-

Расчеты выполнены для следующих исходных данных:
 $V_n = 1 \text{ м}^3$; ПДК_г = $20 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$; $C_{г0} = 0$; $a = 9,97$; $b = 1,1$; $T_{хр} = 100\text{ч}$; $\rho_г = 1,2 \text{ кг/м}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

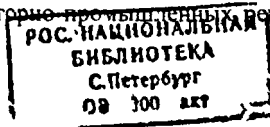
На основании выполненных экспериментальных и теоретических исследований установлены новые и уточнены существующие закономерности комплексного использования отходов горной промышленности в стройиндустрии, разработаны научно-теоретические положения, которые позволили обосновать экологические рациональные технологические регламенты производства строительных материалов из горно-промышленных отходов, снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, разработать методику расчета газообмена и критериальной оценки экологичности строительных изделий по аэрологическому фактору, что имеет важное значение для горной промышленности и экономики России.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Региональную систему природопользования, если рассматривать ее как единую развивающуюся путем самоорганизации открытую систему, целесообразно представить в виде модели. При этом модель предлагает феноменологическое, макроскопическое описание явлений воздействия на среду обитания человека, где суммарный эффект всех факторов нашел свое выражение в кооперативном нелинейном механизме развития.

2. Техногенная деятельность, связанная с использованием минеральных ресурсов, изменяет состояние геоэкологической системы, что, в свою очередь, нарушает рекреационные способности природы, приводит к возникновению нарушений требуемого баланса обменных процессов, определяющих состояние экологического равновесия, поэтому экологически рациональные технологии производства строительных материалов из промышленных отходов требуется совершенствовать и развивать.

3. Установлено, что одним из наиболее приоритетных направлений использования производственных отходов в горно-промышленных регионах яв-



ляются разработка научно обоснованных технологических регламентов по переработке отходов горной промышленности в различные строительные материалы.

4. Разработаны классификационные признаки общей классификации отходов горного производства и смежных отраслей промышленности и эколого-технологические признаки для использования их в стройиндустрии. Определено, что удельная активность отходов ТЭС, горно-металлургических и химико-технологических предприятий Тульской области, которые могут использоваться для производства строительных материалов, является случайной величиной, для которой приемлема гипотеза о нормальном законе распределения, а зафиксированные значения изменялись от 101 до 713 Бк/кг, при этом оценка математического ожидания составила 305,1 Бк/кг.

5. Выявлены характерные особенности динамики образования отходов горно-металлургических, химико-технологических, теплоэнергетических предприятий и установлено, что распределение средних значений физико-химических и технологических свойств отходов при их складировании на поверхности земли изменяется за время хранения до некоторого фиксированного значения, равного $\rho_{ic} \exp(-\lambda\tau)$, а далее материал может терять свои потребительские свойства, что формально выражается значением плотности, стремящейся к нулевому значению.

6. Установлено, что одно из наиболее существенных отличий горно-промышленных отходов от традиционного сырья для производства строительных материалов является высокая степень изменчивости их химического и минерального состава, физико-химических и технологических свойств; вторым отличием является присутствие в составе промышленных отходов минералов и элементов примесей, не характерных для традиционного минерального сырья.

7. Выявлено, что эколого-математический анализ информации о вторичных ресурсах основывается на базовых принципах математического моделирования физических процессов, а выработка управляющих воздействий при реализации различных технологий переработки отходов или принятие решений о строительстве тех или иных технологических узлов должны осуществляться с учетом реальных связей между всеми контролируемыми факторами.

8. Оптимизация процесса переработки отходов и получения из них строительных материалов может быть формально сведена к задаче математического программирования. Условие неубывания целевой функции, характеризующей энергоёмкость технологий переработки отходов, свидетельствует о том, что ее минимум может быть обеспечен только при минимуме всех функций $f_i(x^{(v)})$, входящих в ее состав. С практической точки зрения целесообразно таким образом преобразовать эти компоненты, чтобы было возможно свести задачу оптимизации к задаче линейного программирования.

9. Доказано, что кинетические закономерности образования отходов описываются дифференциальными уравнениями первого порядка, в которых в общем случае переменными являются значения энергоёмкости технологических операций и время, а параметры этих математических моделей можно оценить нелинейным методом наименьших квадратов.

10. Результаты теоретического анализа и данные вычислительного эксперимента свидетельствуют о том, что детерминированная математическая модель стационарного процесса образования и локализации газообразных, жидких и твердых отходов, ограниченного конкуренцией за материальный ресурс, имеет достаточно высокий уровень адекватности (корреляционное отношение для пылегазовых выбросов на территории Тульской области более 0,9).

11. Выполнен анализ атмосферного мониторинга и методов оценки загрязнения атмосферного воздуха. Установлены аналитические физико-математические показатели расчета применительно к нормативной базе и определены информационно-технологические принципы его построения.

12. Взаимодействие газов с веществом бетона в процессе ократирования происходит за счет проникновения газов в пористую структуру бетона и диффузионного переноса газовых молекул в микропорах и по внутренним поверхностям твердого скелета.

13. Для значений коэффициента эффективной диффузии 10^{-7} - 10^{-6} м²/с и отношения начальной скорости сорбции газов веществом бетона к константе Генри 10^{-4} - 5.1 O^{-2} 1/с нестационарные одномерные поля концентраций и диффузионные потоки газов, используемых при ократировании, представляют собой монотонно убывающие функции, которые стремятся к некоторому асимптотическому значению.

14. Обоснованным и целесообразным является использование методов интегральной газовой динамики для расчета валовых выбросов газов ократирования в атмосферу. Адекватность полученных результатов подтверждается положительными результатами внедрения и промышленной апробации на предприятиях стройиндустрии горно-промышленного комплекса Тульской области.

15. Нестационарные одномерные поля концентрации кислорода, проникающего в пористую структуру строительного материала, и концентраций газов, образующихся в данной пористой среде, описываются уравнениями в частных производных параболического типа со стоком, пропорциональным концентрации кислорода в твердой фазе.

16. В помещениях, отделанных материалами из отходов горной промышленности, имеющими пористую структуру, для расчета воздухообмена по факторам поглощения кислорода и выделения газообразных продуктов химических реакций, физически обоснованным и практически целесообразным является использование методов интегральной газовой динамики. При этом прогнозные значения кратности воздухообмена изменяются от 1,48 до 5,14.

17. Разработаны технологические принципы использования горно-промышленных отходов в малоотходных технологиях производства строительных материалов с применением целенаправленного синтеза из двух или нескольких легко смешивающихся отходов в результате самопроизвольного химического процесса, протекающего между компонентами отходов, в результате чего можно образовывать нетоксичный конечный продукт, играющий роль ценной добавки или сырья для производства строительных материалов.

18. Разработаны ресурсосберегающие, малоотходные технологические регламенты получения строительных материалов на основе отходов горной

промышленности Тульской области и проведены промышленные внедрения разработанных строительных материалов на заводах города Тулы и Тульской области, показана их эколого-экономическая эффективность.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих основных работах автора:

1. Рябов Г. Г., Козырин Н. А. Минералообразование при автоклавном твердении шлакощелочного вяжущего // Геохимия. - 1977. - № 12. - С. 21 - 23.
2. Рябов Г. Г., Куранов В. П., Горбачева М. И. Использование феррованадиевых шлаков в производстве силикатного кирпича // Строительная индустрия. - 1977. - № 9. - С. 18 - 20.
3. А.с. 563390 СССР, С 04 В 7/14. Вяжущее / Г. Г. Рябов и др (СССР). Оpubл. 07.04.77. Бюл. № 24.
4. А.с. 609732 СССР, С 04 В 7/14. Вяжущее / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 05.06.78. Бюл. № 21.
5. Рябов Г. Г. Влияние щелочи на прочность и процессы минералообразования шлаковых вяжущих автоклавного твердения // Строительство и архитектура.- 1978.-№ 8.-С. 73-78.
6. А.с. 667521 СССР, С 04 В 19/04, 7/14. Вяжущее / Г. Г. Рябов (СССР). Оpubл. 15.06.79. Бюл. № 22.
7. Глуховский В. Д., Рябов Г. Г. Применение автоклавных шлакощелочных материалов в строительном производстве. - М.: МПСМ, 1979. - С. 28.
8. А.с. 713844 СССР, С 04 В 19/04. Кислотоупорная композиция / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 05.02.80. Бюл. № 5.
9. А.с. 717000 СССР, С 04 В 7/14. Сырьевая смесь для изготовления автоклавных изделий / Г. Г. Рябов и др (СССР). Оpubл. 25.02.80. Бюл. № 7.
10. А.с. 858296 СССР, С 04 В 7/14. Вяжущее / Г. Г. Рябов и др (СССР). Оpubл. 21.04.81.
11. Рябов Г. Г., Уруев В. М. Физико-механические свойства бетона на основе доменных шлаков // Автомобильные дороги. - 1981. - № 7. - С. 12-14.
12. А.с. 916483 СССР, С 04 В 23/00. Бетонная смесь / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 30.03.82. Бюл. № 12.
13. А.с. 966073 СССР, С 04 В 23/00. Бетонная смесь / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 15.10.82. Бюл. № 38.
14. А.с. 1152947 СССР, С 04 В 28/08. Способ приготовления бетонной смеси / Г. Г. Рябов и др (СССР). Оpubл. 30.04.85. Бюл. № 16.
15. А.с. 1276651 СССР, 4 С 04 В 33/00. Керамическая масса / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 15.12.86. Бюл. № 46.
16. А.с. 1301810 СССР, 4 С 04 В 28/14. Композиция для изготовления теплоизоляционного материала/Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 07.04.87. Бюл. № 13.
17. А.с. 1466184 СССР, 4 С 04 В 7/14. Вяжущее / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 27.02.87.
18. А.с. 1433929 СССР, 4 С 04 В 20/00. Способ получения сырьевой смеси для теплоизоляционного гранулированного материала / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 30.10.88. Бюл. № 40.

19. А.с. 1527202 СССР, 4 С 03 С 25/02. Состав покрытия стекловолокна для армирования изделий на цементном или гипсопущцелановом вяжущем / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 07.12.89. Бюл. № 45.

20. А.с. 1535858 СССР, 5 С 04 В 11/00, 28/14. Гипсобетонная смесь / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 15.01.90. Бюл. № 2.

21. Рябов Г. Г., Захаренко А. Е., Хвостенков С. И., Штукатуров Ю. Ф. Стеновые строительные материалы на основе отходов промышленных производств // Автоклавные силикатные материалы и местные вяжущие. Вып. 5.-М., 1990.-С. 8-10.

22. А.с. 1731751 СССР, С 04 В 11/00. Сырьевая смесь для изготовления стеновых материалов / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 07.05.92. Бюл. № 17.

23. А.с. 1779676 СССР, С 04 В 28/26. Состав для изготовления защитного покрытия / Г. Г. Рябов и др. (СССР). Оpubл. 07.12.92. Бюл. № 45.

24. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Рябов Р. Г. Комплексная переработка малоиспользуемых и токсичных отходов для получения сырья строительных материалов // Известия ТулГУ. Экология и безопасность жизнедеятельности. - Тула: ТулГУ, 1996. - С. 171 - 173.

25. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Рябов Р. Г. Рациональные пути утилизации в промышленности строительных материалов отходов производств // Известия ТулГУ. Экология и безопасность жизнедеятельности. - Тула: ТулГУ, 1996.-С. 160-163.

26. Качурин Н. М., Рябов Г. Г. Пути повышения надежности охраны окружающей среды при утилизации отходов в промышленности строительных материалов // Наука и экологическое образование. Практика и перспективы: Сборник статей первой Международной конференции. - Тула: ТулГУ, 1997. - С. 255-261.

27. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Рябов Р. Г. Пути утилизации местных железосодержащих отходов доменного производства // Наука и экологическое образование. Практика и перспективы: Сборник статей первой Международной конференции. - Тула: ТулГУ, 1997. - С. 273 - 270.

28. Патент РФ 2099302 6 С 04 В 26/02, 28/00. Состав строительного раствора / Н. М. Качурин, Г. Г. Рябов и др. Оpubл. 20.12.97. Бюл. № 35.

29. Патент РФ 2099307 6 С 04 В 33/00. Керамическая масса для облицовочных изделий / Н. М. Качурин, Г. Г. Рябов и др. Оpubл. 20.12.97. Бюл. № 35.

30. Рябов Г. Г., Качурин Н. М., Рябов Р. Г. Пути использования шлаковых отходов и обработки хрусталя в промышленности строительных материалов // Природные ресурсы стран СНГ. Пятый Международный горногеологический форум.-СПб.: 1997.-С. 127-128.

31. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Рябов Р. Г. Ресурсосбережение в промышленности строительных материалов // Поиск, оценка и рациональное использование природных ресурсов: Вторая Международная конференция по проблемам экологии и безопасности жизнедеятельности. - Тула: ТулГУ, 1998.-С. 98-102.

32. Патент РФ 2103235 6 С 04 В 28/08,28/10, 40/02. Способ изготовления изделий / Н. М. Качурин, Г. Г. Рябов и др. Оpubл. 27.01.98. Бюл. № 3.

33. Патент РФ 2114091 6 С 04 В 40/00,20/02. Способ изготовления бетонных изделий / Н. М. Качурин, Г. Г. Рябов и др. Оpubл. 27.06.98. Бюл. № 18.

34. Патент РФ 2118624 6 С 04 В 28/04, 28/08. Формовочная вяжущая смесь / Качурин Н. М., Рябов Г. Г. и др. Оpubл. 10.09.98. Бюл. № 25.

35. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Сычев А. И. Расчет валовых выбросов газообразных загрязнителей при ократировании бетона // Техника машиностроения. - 1999. - № 4. - С. 103- 104.

36. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Сычев А. И. Экологически рациональная технология производства бетонных изделий из отходов горно-металлургических и химических предприятий // Техника машиностроения. - 1999. - № 4. - С. 100-102.

37. Патент РФ 2132811 6 В 65 D 88/64. Бункер для сыпучих материалов / Г. Г. Рябов и др. Оpubл. 10.07.99. Бюл. № 19.

38. Горбачева М. И., Рябов Г. Г. Вспученный вермикулитовый песок - нетрадиционная добавка для фасадной керамики // Стекло и керамика. - 2000. - № 7 - С. 29-30.

39. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Кузьмин С. Д. Экологические аспекты технологии производства бетонных изделий из отходов горно-металлургических и химических предприятий // Научные чтения. «Белые ночи 2000»: Международный экологический симпозиум. - Санкт-Петербург, 2000. - С. 463 - 466.

40. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Кузьмин С. Д. Газообмен строительных материалов из отходов производства с воздухом // Высокие технологии в экологии: Третья международная научно-практическая конференция. - Воронеж, 2000. - С. 131-135.

41. Качурин Н. М., Рябов Г. Г., Кузьмин С. Д. Загрязнение воздуха при производстве и эксплуатации строительных материалов// Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: Международный экологический конгресс. - Санкт-Петербург, 2000. - С. 460 - 463.

42. Рябов Г. Г. К вопросу оптимизации процесса получения строительных материалов из отходов производства // Известия ТулГУ. Экономические и социально-экологические проблемы природопользования. Вып. 1. - Москва-Тула: ТулГУ, 2000. - С. 287 - 290.

43. Рябов Г. Г. Пути рационального использования отходов, образующихся при производстве аммиака // Известия ТулГУ. Экономические и социально-экологические проблемы природопользования. Вып. 1. — Москва-Тула: ТулГУ, 2000. - С. 290 - 291.

44. Рябов Г. Г. Расчет валовых выбросов газов ократирования бетона в тропосферу // Известия ТулГУ. Экономические и социально-экологические проблемы природопользования. Вып. 1. - Москва-Тула: ТулГУ, 2000. - С. 291 - 294.

45. Соколов Э. М., Качурин Н. М., Рябов Г. Г. Геоэкологические принципы использования вторичных ресурсов. - Москва - Тула: Изд-во «Гриф и К⁰», 2000. - 360 с.

46. Рябов Г. Г. К вопросу экологической безопасности помещений по газообменному фактору // Известия ТулГУ. Рациональное природопользование. - Москва-Тула: ТулГУ, 2001. С. 180- 183.

47. Рябов Г. Г. Расчет воздухообмена по фактору поглощения кислорода в строительных материалах // Известия ТулГУ. Технология, механика и долговечность строительных материалов, конструкций и сооружений. Вып. 3. — Тула: ТулГУ, 2002. - С. 163-166.

48. Рябов Г. Г. Строительные материалы на основе отходов Тульской области // Известия ТулГУ. Технология, механика и долговечность строительных материалов, конструкций и сооружений. Вып. 3. -Тула: ТулГУ, 2002. - С.159 -163.

49. Рябов Г. Г. Детерминированная математическая модель стационарного образования отходов // Известия ТулГУ. Строительные материалы, конструкции и сооружения. Вып. 5. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 57 - 63.

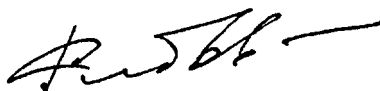
50. Рябов Г. Г. Динамика распределения физико-химических свойств отходов на полигонах и в отвалах // Известия ТулГУ. Экология и безопасность жизнедеятельности. Вып. 6. - Тула: «Гриф и К°»: ТулГУ, 2003. - С. 267 - 271.

51. Рябов Г. Г. Математическое описание диффузии примесей в атмосфере воздуха, контактирующего с поверхностью строительных конструкций // Известия ТулГУ. Строительство и архитектура. Вып. 5. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 168 -172.

52. Рябов Г. Г. Радиологическая характеристика отходов, используемых в строительных материалах // Известия ТулГУ. Экология и безопасность жизнедеятельности. Вып. 6. - Тула: «Гриф и К'»: ТулГУ, 2003. - С. 271 - 277.

53. Рябов Г. Г. Системный анализ и математическое моделирование экологически безопасного производства строительных материалов из промышленных отходов // Известия ТулГУ. Строительные материалы, конструкции и сооружения. Вып. 5. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 63 - 66.

54. Рябов Г. Г. Физико-химические процессы взаимодействия газов с твердой фазой строительных материалов при их фильтрационном и диффузионном переносе // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики: 1-я Международная конференция по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики. Том 2. - Тула: ТулГУ, 2003. - С. 243 - 246.



Подписано в печать **26.02**. Формат бумаги 60*84 1/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 2,3.

Уч. изл. л. 2,0.

Тираж 100 экз. Заказ **123**

Тулльский государственный университет. 300600, г. Тула, пр. Ленина, 92.

Отпечатано в Издательстве Тульского государственного университета. 300600, г. Тула, ул Болдина, 151.

■ - 5 5 8 4