

На правах рукописи

ЯКИМОВА
Наталья Игоревна



**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ С УЧЕТОМ
ИХ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ И ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДЫХ ФАЗ**

Специальность: 25.00.36 – Геоэкология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2005

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 консультант –
доктор технических наук, профессор
СВАТОВСКАЯ Л. Б.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
АЛЕКСЕЕВ А.И.

доктор технических наук, профессор,
КНАТЬКО В.М.

доктор химических наук, профессор
ФРУМИН Г. Т.

Ведущая организация –
Институт геологии и геохимии РАН им. А.Н. Заварицкого

Защита состоится «16» ИЮНЯ.... 2005 г. в 15⁰⁰ час на заседании диссертационного совета Д.212.197.03 в Российском государственном гидрометеорологическом университете по адресу: 195196, Санкт-Петербург, пр. Металлистов д. 3, аудитория406 Б

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета.

Автореферат разослан «16» МАЯ.... 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, профессор



П.П. Бескид

2006-4
9224

2157990

Актуальность работы

Известно, что на сегодня важной проблемой современности является утилизация отходов, загрязняющих водоемы, атмосферный воздух, занимающих большие пространства плодородных земель. Однако, существующие в рамках различных научных направлений технологии утилизации практически не позволяют решить проблему комплексно, они не учитывают с одной стороны региональный уровень решения проблемы, а с другой стороны не предлагают единых универсальных подходов к прогнозированию способности отхода быть сырьем для получения конкретных, востребованных обществом продуктов. В этой связи кажется оправданным положение о том, что фундаментальные подходы позволяют вскрыть резервы отходов и быть основанием создания комплексных технологий утилизации отходов. Вскрытию этих резервов и их использованию для защиты окружающей среды и посвящена данная работа.

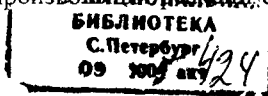
Целью работы явилась разработка теоретических и практических основ создания новых комплексных экозащитных технологий.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Определение методологии оценки природных и техногенных продуктов, позволяющей прогнозировать и развивать природоохранные технологии.
- Разработка и реализация технологий защиты окружающей среды с учетом выбранных параметров.
- Оценка экологической и экономической эффективности новых природоохранных технологий.

Научная новизна

1. Впервые показано, что прогноз и развитие новых технологий утилизации отходов может быть основан на учете резервов систем - энергетическом (термодинамическом) и особенностях электронного строения поверхности твердого отхода. В качестве энергетического резерва предлагается рассматривать отрицательное изменение энергосодержания системы в самопроизвольных реакциях в стандартных условиях - ΔH^0_{298} , при $\Delta G^0_{298} < 0$. В качестве резерва природы поверхности предлагается рассматривать ее донорно-акцепторные свойства, информацию о которых предоставляет индикаторный метод распределения центров адсорбции (РЦА); учет резервов позволил экономить топливо, снизить влияние на экосистемы избыточных концентраций токсичных компонентов отходов и создать новые полезные продукты.
2. Показано, что энергетический (термодинамический) резерв при получении материалов из отходов, в том числе и нефтесодержащих, и природных продуктов на основе самопроизвольных реакций, составляет



от 1200 до 16000 МДж/т продукта; эта энергия в дальнейшем использована вместо энергии топлива при создании природоохранных технологий получения материалов строительного и экозащитного назначения на базе отходов и моющих растворов, не содержащих ПАВ, для очистки нефтезагрязненных металлических поверхностей и утилизации этих растворов;

3. Впервые показано, что резерв особенностей электронного строения поверхности твердого отхода может быть использован для прогноза ее экозащитных свойств, этот резерв вскрывается методом РЦА, который по граничным значениям pK_a в понятиях Бренстедовских и Льюисовских кислот и оснований классифицирует поверхность и показывает способность твердого отхода быть основой природозащитной технологии в зависимости от природы загрязнения. С помощью метода РЦА определены новые экозащитные материалы из отходов и природных материалов для защиты гидросферы, а также были созданы основы утилизации отработанных минеральных масел (ОММ) на твердых подложках, нефтезагрязненных отсевах балластного щебня железнодорожного полотна, промасленной ветоши и др.
4. Показано, что разработанные природоохранные технологии переработки твердых и жидких отходов при внедрении устраняют или существенно снижают вредное воздействие на окружающую среду промышленных, особенно токсичных отходов главным образом за счет образования труднорастворимых веществ, включающих ионы тяжелых металлов (ИТМ), повторного использования в производственных циклах при организации малоотходных производств, исключения хранения отходов на дорогостоящих полигонах; предотвращения экологических ущербов от размещения отходов.

Практическая ценность

1. Использование термодинамического резерва и резерва строения поверхности твердого отхода позволило разработать новые сертифицированные технологии защиты окружающей среды в разных регионах России, направленные на снижение и предотвращение загрязнений, ресурсосбережение, управление отходами внутри предприятий, управление расходом энергоносителей, уменьшение количества выбрасываемых парниковых газов.
2. Разработана комплексная технология, которая включает новое эффективное техническое моющее средство, не содержащее ПАВ, позволяющее вести процесс очистки нефтезагрязненных металлических поверхностей в стандартных условиях и не требующее нагрева, исследованы технологические свойства нового моющего раствора. Разработана технология по его применению на моечных участках, показано, что отработанный моющий раствор совместно с отходами других производств Северо-Запада в виде кислых гальваностокков, отходов

металлургического производства, замасленных древесных опилок и металлической стружки могут быть обезврежены путем самопроизвольных реакций при получении фосфатных, а также обжиговых материалов, отличающихся в итоге улучшенными эксплуатационными свойствами. Анализ водных вытяжек из материалов показал их безопасность - отсутствие токсичных компонентов или нахождение их значений на уровне ПДК; использование разработанной комплексной технологии позволило предложить схемы переработки промышленных отходов предприятиям - ТЧ-20, ВЧ-8, ОАО «Медполимер», ОАО «Метробетон» г. Санкт-Петербург; суммарный предотвращенный экологический ущерб составил 100 млн. руб.

3. Показано, что энергетический резерв природного и техногенного сырья при взаимодействии со связующими составами является основой безобжиговой технологии получения фасадных материалов, имитирующих природный камень и удовлетворяющих требованиям ГОСТ 13996 на керамическую фасадную плитку. Термодинамический резерв глинофосфатной сырьевой смеси, составляющий от 520 и до 795 МДж/т, использован при создании безобжиговых вспученных глиносодержащих материалов для нейтрализации щелочных стоков; использование разработанной технологии позволило предложить схему переработки и утилизации щелочных стоков предприятиям - «Пенобетон 2000», ОПБ «Предпортовая 7» Санкт-Петербург; опытная партия плитки выпущена на предприятии «Образь», показано, что экологическое воздействие при применении безобжиговых способов получения фасадной плитки и фосфатного материала снижено на 31 и 36% соответственно;

4 Разработано новое направление совместной утилизации ОММ и твердых отходов, в том числе промасленной ветоши. Установлено с учетом представлений о природе поверхности твердого отхода, что твердые отходы могут быть утилизированы совместно с ОММ в технологии строительной керамики, являясь одновременно маслоудерживающей подложкой и отошителем для керамического кирпича. Показано, что основой совместной утилизации является полифункциональность поверхности и ее способность адсорбировать загрязнения органической и неорганической природы на соответствующих активных центрах по типу Бренстедовских кислот и оснований. Впервые разработана методика определения маслоудерживающей способности поверхности твердых отходов, в соответствии с которой отходы могут быть расположены в следующий ряд: песок < гранитный отсев < металлургические шлаки. Новая комплексная технология позволяет экономить не возобновляемые природные ресурсы (природный газ, песок и глину), сократить выбросы вредных веществ в атмосферу и способствовать развитию теплосберегающих технологий за счет повышения теплозащитных свойств кирпича. Показано, что новая технология

совместной утилизации отработанного масла на подложке из твердых отходов дает возможность утилизировать 39% отработанного масла в год на ЗСМ «Тюментрансгаз».

5. На основании учета классификационных признаков поверхности твердого отхода по данным метода РЦА предложен новый экозащитный материал – пенобетон, у которого в области pK_a от 7 до 12 прогнозировалась и доказана экспериментально способность поглощения ИТМ, определена его поглотительная способность по ионам марганца и железа. Обнаружена возможность управления экозащитными свойствами твердых тел методом принудительной активации поверхности потоками ускоренных заряженных частиц. Материал рекомендован к применению при проектировании и строительстве кольцевой автодороги г. Санкт-Петербурга как фильтрующий, и после обработки - как отошитель в керамической шихте с одновременным улучшением качества керамики. Предотвращенный экологический ущерб составил 4,9 млн. руб/год.

6. Учет свойств поверхности и энергетических резервов отходов позволил предложить технологию утилизации отсева нефтезагрязненного балластного щебня (НБЩ) с фракцией менее 5 мм в производстве высокопрочного кирпича. Это решение позволяет улучшать экологическую обстановку региона за счет сохранения природных ресурсов (природный газ, песок и глину, природный гранитный камень), дополнительно снижая выбросы SO_2 , при этом ликвидируется проникновение нефтепродуктов в почву и грунтовые воды, а также высвобождаются плодородные почвы. Экологический ущерб снижен на 2 млн руб.

7. Показана возможность предотвращения размещения в окружающей среде более 2 млн. т/год токсичных отходов. Новизна разработки защищена 8 патентами, 8 ТУ, 2 гигиеническими сертификатами.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов физико-химического анализа, рентгенофазового, дифференциально-термического, калориметрического методов, метода РЦА, хорошей сходимостью данных, полученных в лабораторных и промышленных условиях, а также при проведении статистической обработки экспериментальных данных

На защиту выносятся:

- метод использования термодинамического резерва и особенностей электронного строения поверхности твердого отхода для основы прогноза новых природозащитных технологий
- новые технологии защиты окружающей среды в промышленности и на транспорте.
- обоснование экологического эффекта при замене используемого природного сырья на техногенное в технологических цепочках с

получением экологически чистой продукции, экономии энергоносителей, высвобождении земель.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 55-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов СПбГАСУ в 1997 году; научно-технических конференциях «Современные проблемы водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов» 17 - 18 ноября 1998 г. в ПГУПС, «Инженерное обеспечение ресурсосберегающих технологий водопользования для промышленных, коммунальных, сельскохозяйственных производств» 18 - 19 мая 1999 в СПбГТУРП, 25-26 апреля 2000 года «Организация рационального использования поверхностных и подземных вод, экологическое нормирование выбросов на промышленных предприятиях» СПбГТУРП; академических чтениях 10 - 11 апреля 2001 г. «Системы водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов в начале XXI века» ПГУПС; на X конференции 24-25 апреля 2000 «Проблемы сбросов и выбросов загрязняющих веществ, размещение отходов» в ГТУРП; на V - VII Всероссийских конференциях по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах» 2001, 2002 и 2003 года в СПбГПУ; на первой научно-практической конференции студентов и аспирантов ГУАП «Человек в условиях становления рыночной экономики в современном российском обществе: проблемы и перспективы» 29-30 октября 2001 г.; на II Международной конференции «Защитные композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия» 13-14 ноября 2001 г. в ПГУПС; на Международной научной конференции «Биосфера и человек: проблемы взаимодействия» в г. Пензе 2003; на Международной научной конференции «Новые химические технологии: производство и применение» в г. Пензе, 2003; на VI Международной конференции «Экология. Человек. Общество» 14-16 мая 2003г. г. Киев; на II Всероссийском семинаре МАНЭБ с международным участием «Экология автомобильного транспорта: передовой опыт России и стран Европейского союза» 7-9 апреля 2004 г.; на Всероссийском постоянно действующем семинаре «Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф» в Пензе 2004 г.; на академических чтениях 17-18 марта 2004 г «Новые исследования в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов» ПГУПС 2004 г.; на VII - VIII международных научных чтениях МАНЭБ «Белые ночи – 2004, 2005 г.», в СПбГАСУ на юбилейных научных чтениях: «Достижения строительного материаловедения», посвященных 100-летию со дня рождения Петра Ивановича Боженова.

На международном конгрессе “Sustainable Waste Management and Recycling: Construction Demolition Waste”. Kingston University – London on 14 – 15 September 2004 - Кингстон (Великобритания).

На международном конгрессе в г. Щецине (Польша) 2004.

На российско-нидерландской конференции «Экологический контроль: перспективы сотрудничества» 30 сентября – 1 октября 2004 г

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 66 научных работ, в том числе монографии в издательствах Стройиздат и ПГУПС; статьи в отраслевых и научных журналах по списку ВАК России; публикации в трудах международных конгрессов; получены патенты и санитарно-эпидемиологические заключения, разработаны ТУ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 307 страницах машинописного текста, состоит из введения, 7 глав. общих выводов, 48 приложений, включает 84 таблицы и 74 рисунка, содержит список литературы из 298 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана формулировка проблемы и обоснована ее актуальность.

В первой главе представлен критический анализ по исследуемой проблеме, дана оценка опасности воздействия некоторых отходов промышленных предприятий и железнодорожного транспорта на окружающую среду, определены цели и задачи исследования, представлены методы, методики и объекты исследования.

Во второй главе дано обоснование теоретического направления создания утилизации отходов с учетом резервов твердых отходов – энергетическом и свойств поверхности.

Основная идея работы состоит в использовании резервов отходов, которые затрагивают энергетические свойства веществ во – первых и особенности электронного строения поверхности твердых продуктов во – вторых.

Под энергетическим (термодинамическим) резервом отходов нами рассматривается их энергосодержание, ΔH_{298}^0 . Идея использования энергорезерва в экологии для защиты окружающей среды связана с тем, что энергию из отходов можно извлечь в самопроизвольном процессе, т е процессе при котором $\Delta G_{298}^0 < 0$ и использовать вместо топлива. С другой стороны нефтезагрязнения также могут быть рассмотрены как дополнительный источник энергии в технологиях, обеспечивающих их полное сгорание. Таким образом, энергетический резерв формирующ энергосодержание отходов и нефтезагрязнения, и он может быть испльзован вместо топлива или его части. Впервые проведенный нами анализ более двадцати отходов и некондиционного сырья

Таблица 1 - Энергетические характеристики природных систем и отходов (фрагмент)

Техногенное или природное сырье (основная фаза)	Энергосодержание- ΔH^0_{298} преимущественных фаз, кДж		Класс опасно- сти
	на 1 моль	на 1 т	
1. Глина различных месторождений $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot 2H_2O$ (выемка грунта при подземном строительстве)	5764,68	$15,25 \cdot 10^6$	-
2. Песок SiO_2 (некондиционный)	901,9	$15,03 \cdot 10^6$	-
3. Ортофосфорная кислота (товарный продукт или отход) H_3PO_4	1289,26	$13,16 \cdot 10^6$	I
4. Отход суперфосфатного производства Na_2SiF_6	2849,72	$1,6 \cdot 10^7$	II
5. Доменный шлак C_2AS , β - C_2S , C_3MS_2 , $Ca_2(Al, Mg, Si) \cdot Si_2O_7$	1828,79	$8,8 \cdot 10^6$	IV
6. Отходы пенобетона $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$	1124,38 2375	$5,405 \cdot 10^6$ $3,25 \cdot 10^6$	IV
7. Железосодержащая пыль мартеновского производства FeO , Fe_2O_3 , ZnO , MgO (пигмент РЭД)	821,9	$5,14 \cdot 10^6$	IV
8. Стружки и опилки черных металлов, загрязненные маслом	1499,3	$7,2 \cdot 10^6$	IV
9. Древесные опилки $(C_6H_{10}O_5)_n$, загрязненные нефтепродуктами	1798	$9,26 \cdot 10^6$	III
10. Отходы нефтезагрязненного балластного щебня ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	4238,6	$15,25 \cdot 10^6$	III
11. Смазки технические (литол и подобные) - продукт чистки металлических поверхностей от нефтезагрязнений	456	$1,6 \cdot 10^6$	III
12. Отработанные минеральные масла, не подлежащие регенерации $(C_{20}H_{40-42})$	330,8	$1,2 \cdot 10^6$	III
13. Ветошь промасленная $(C_6H_{10}O_5)_n$. Углеводороды 15% по массе	1798	$5,71 \cdot 10^6$	III

Таблица 2 - Изменение энергосодержания веществ в результате химических реакций с $\Delta G_{298}^0 < 0$

Основная реакция	ΔH_{298}^0 кДж/моль	Предполагаемая утилизация
1	2	3
1) $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{NaF} + \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	-28,4	Как моющее средство
2) $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-196,2	
3) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = 2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$	-2239,3	При получении фосфатных материалов
4) $\text{FeO} + 2/3\text{H}_3\text{PO}_4 + 1/3\text{H}_2\text{O} = 1/3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-394,1	
5) $\text{ZnO} + 2/3\text{H}_3\text{PO}_4 + 1/3\text{H}_2\text{O} = 1/3\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-332,2	
6) $\text{CuO} + 2/3\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-442,4	
7) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-100,9	
8) $\text{C}_3\text{S} + 2,17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{SH}_{1,17}$	-89,0	При получении безобжиговых материалов
9) $\text{C}_2\text{S} + 1,17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_{1,17}$	-21,6	
10) $\text{C}_3\text{A} + 15\text{H} \rightarrow 3/4\text{C}_4\text{AH}_{19} + 1/2\text{AH}$	-356,2	
11) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-890,3	При получении обжиговых материалов с $t \geq 1000^\circ\text{C}$
12) $\text{C}_{20}\text{H}_{42} + 30,5\text{O}_2 = 20\text{CO}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$	-1255	
13) $\text{C}_{21}\text{H}_{44} + 32\text{O}_2 = 21\text{CO}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$	-1305	
14) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-1923	

∞

Северо – Запада и Тюменской области, дает представление об уровне энергосодержания отхода и энергетического резерва по величине стандартной энтальпии на моль вещества и на 1 т (фрагмент показан в таблице 1). В дальнейшем в работе этот резерв используется одновременно для утилизации отходов, сохранения природных ресурсов (сырья и топлива, вместо которых используется отход), высвобождения земель.

В таблице 2 представлен пример перечня реакций, идущих с выделением энергии (столбец 1), расчет изменения энергосодержания системы (столбец 2) и прогнозируемых нами технологий совместной утилизации отходов (столбец 3) – моющих, строительного материаловедения, транспорта.

Так, самопроизвольная реакция 1 на основе отхода кремнефторида натрия, идущая с высвобождением энергии, одновременно выделяет кремнегель, поэтому она прогнозируется как основа моющего средства с высокими сорбирующими свойствами. Самопроизвольные реакции 3 – 7, включающие и ИТМ, одновременно, во – первых, связывают ИТМ в нерастворимые фосфаты; во – вторых, формируют искусственный камень, который обладает конструкционными и функциональными свойствами; в – третьих, также выделяют кремнегель (реакция 3), поэтому мы их рассматриваем как экозащитные. Реакции 8 – 10, относящиеся к получению цементных материалов и идущие с выделением энергии, могут связывать глиносодержащие продукты, формируя безобжиговый строительный материал, а нефтезагрязненные вещества (реакции 11 – 14) при определенных условиях могут быть использованы вместо части топлива. В дальнейшем в работе детально рассмотрены отдельные этапы технологий, которые предлагаются в столбце 3 таблицы 2, их внедрения, экологическая и экономическая эффективность.

Однако энергетический резерв отходов не затрагивает особенность твердого отхода – его поверхность, которая в соответствии с современными представлениями имеет самостоятельное значение, в том числе и для экозащитной способности твердого отхода. Под экозащитной мы понимаем способность поверхности отходов определенной природы, быть использованными как адсорбенты для ИТМ и нефтезагрязнений с последующей утилизацией в материал с улучшенными эксплуатационными свойствами. При рассмотрении резервов поверхности твердых отходов с целью создания экозащитных материалов было учтено следующее.

В 1995 г. д.х.н. Нечиноренко А.П. предложила использовать индикаторный метод для количественной оценки способности твердого тела адсорбировать вещества определенной кислотно-основной природы (рисунок 1). В соответствии с идеей метода, изучая адсорбцию широкого набора индикаторов (pK_a которых лежит в интервале от – 4,4 до + 14,2), можно получить наглядную картину распределения на поверхности

твердого вещества активных центров по их кислотно-основным свойствам, характеризуемым величиной pK_a , и интенсивности свойств, по величине $q(pK_a)$, мкмоль/г.

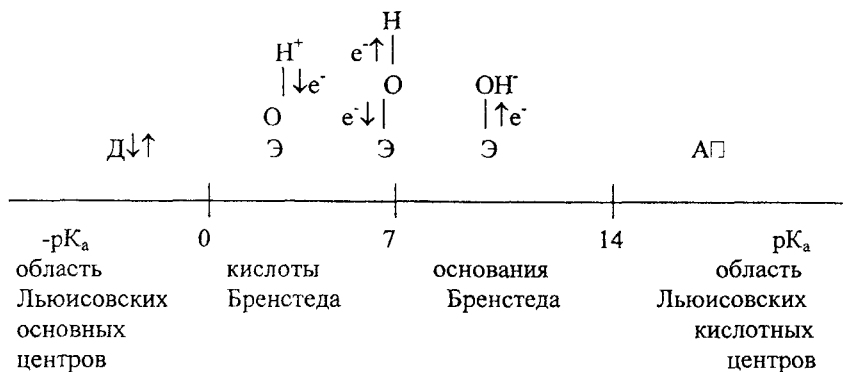


Рисунок 1 - Кислотно-основная схема поверхности твердого вещества

Нами было сделано предположение о взаимосвязи кислотно – основных свойств поверхности и адсорбции загрязняющих веществ разной природы на ней (таблица 3).

Таблица 3 - Прогнозирование экозащитных свойств поверхности твердых отходов по наличию центров адсорбции

Область pK_a	Группа	Тип загрязнения, сорбируемого центром
Льюисовские основные центры -7 - 0	Д↓↑	Электронноакцепторные соединения, образующие донорно-акцепторную связь (амины, органические катионы и др.).
Бренстедовские кислотные центры 0 ÷ 7	H ⁺	Нефтепродукты
Бренстедовские основные центры 7 ÷ 14	ОН	Ионы тяжелых металлов Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ и т.д., образующие гидроксиды.
Льюисовские кислотные центры свыше 14	А□	Электронодонорные соединения, соединения основного характера (различные анионы)

Тогда, если прогноз таблицы 3 справедлив, то на его основе, используя метод РЦА, можно обнаружить экозащитные свойства отходов, под которыми мы понимаем свойства их поверхности обезвреживать токсичные составляющие загрязнений. В представленной работе использованы области pK_a $0 \div 7$ и $7 \div 14$, как области, сорбирующие нефтезагрязнения и ИТМ.

На рисунках 2 и 3 представлены спектры РЦА некоторых отходов, из которых видно, что, например песок не имеет полос поглощения в областях 0-7 и 7-14 (рисунок 2). Поэтому в этой системе оценок он не может быть сорбентом для ИТМ и нефтезагрязнений, что известно и из практики. Действительно, пропускание марганец-содержащего раствора через пески разных месторождений не показало адсорбции и изменения спектра РЦА.

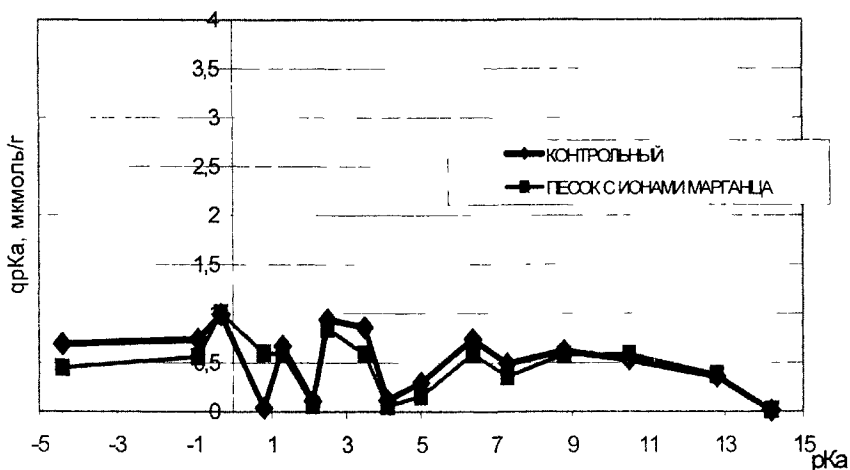


Рисунок 2. - РЦА на поверхности песка исходного и содержащего ионы марганца

В то же время спектр РЦА гранулированного шлака Череповецкого комбината – кривая 2 на рисунке 3 дает информацию о том, что шлак должен сорбировать ИТМ, и опыты показали, что граншлак адсорбирует ИТМ при этом интенсивность спектра в области 7-14 понижается в 3 раза по марганцу и в 12 раз по железу. Но, спектр РЦА (кривая 1 на рисунке 3) информирует о том, что гранитный отсев способен к сорбции нефтезагрязнений, т.к. имеет полосу высокой интенсивности в области 0-7. Те гранитный отсев в этой системе знаний прогнозируется как актуальный сорбент нефтепродуктов, кроме того, гранитный отсев, судя по спектру, способен связывать ИТМ, но в меньшей степени, чем граншлак. При такой

постановке исследования экозащитных свойств поверхности твердых отходов казался интересным вопрос – можно ли усилить эти свойства твердого отхода. Известно, что электронно-лучевая обработка поверхности твердых тел при облучении приводит к получению ее новых свойств.

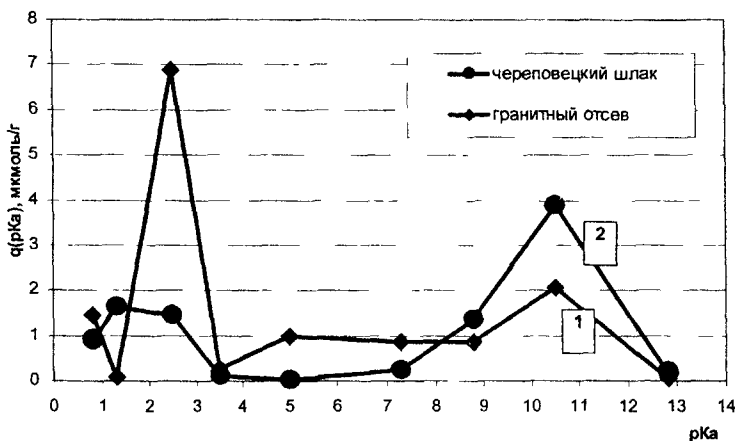


Рисунок 3. - РЦА на поверхности отхода и природного материала гранитного отсева

Нами была использована электронно – лучевая обработка поверхности твердого отхода для того, чтобы увеличить его экозащитные свойства. Исследования выполнены нами на экспериментально-методической базе предприятия «Технологический центр Радиант» в Санкт – Петербурге на установке РТЭ-1В, которая является электронным ускорителем. Обработку исследуемых материалов проводили при значениях параметра поглощенной дозы 50, 100, 200, 500 кГр.

В ходе исследований установлено, что: - поверхностные центры адсорбции на поверхности различных отходов благодаря электронно-лучевой обработке могут быть усилены или искусственно созданы, например воздействие УЭ приводит к появлению сорбционных (экозащитных) свойств у песка за счет появления новых активных центров в соответствующих областях; увеличению экозащитных свойств у граншлака, что подтверждается повышением концентрации активных центров по сравнению с исходным образцом и, как следствие, увеличением поглотительной емкости. При этом выявлена прямая зависимость между сорбционной емкостью и величиной поглощенной дозы. На рисунках 4 и 5 представлены РЦА на поверхности песка контрольного и модифицированного (100 кГр) и РЦА на поверхности шлака контрольного

и модифицированного (500 кгр). Наблюдается явное увеличение интенсивности спектров у песка и шлака в областях pK_a 0 ÷ 7 и pK_a 7 ÷ 14.

В дальнейшем электронные особенности поверхности твердого тела были использованы как основа для создания технологии утилизации отработанных масел, утилизации нефтезагрязненного щебня и создания нейтрализующего материала.

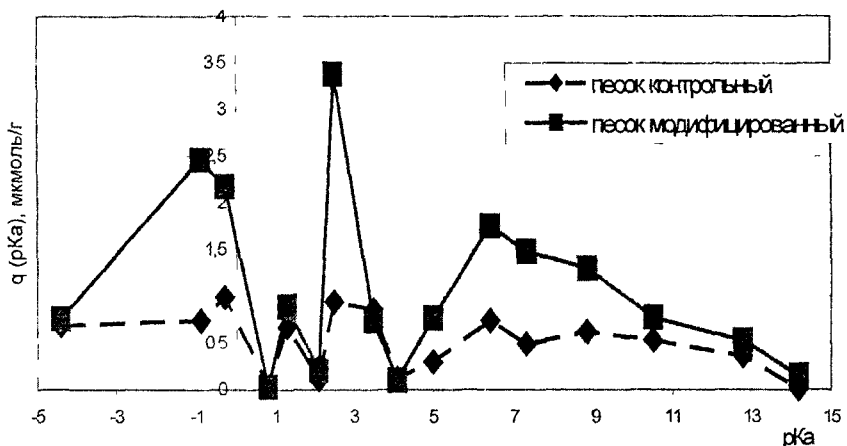


Рисунок 4. - РЦА на поверхности песка контрольного и модифицированного (100 кгр)

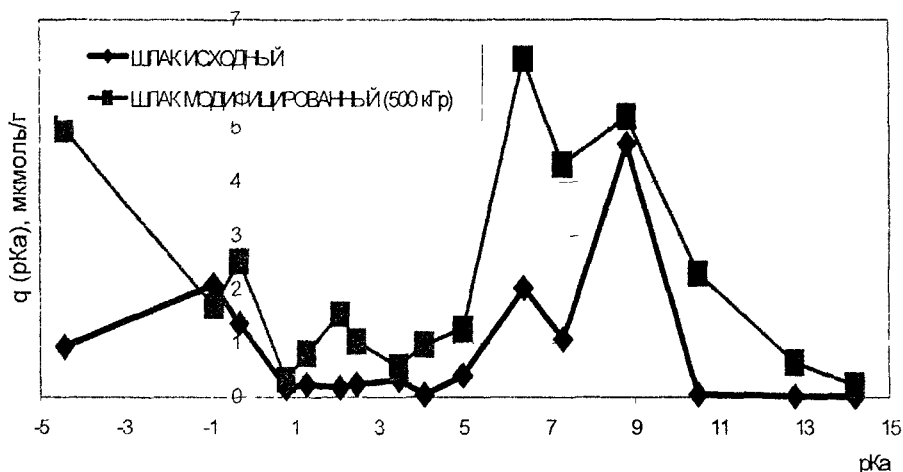


Рисунок 5 - РЦА на поверхности шлака контрольного и модифицированного (500 кгр)

Технологии сертифицированы, прошли опытно – промышленное внедрение, патентование, уменьшили воздействие загрязняющих факторов на окружающую среду и способствовали экономии природных ресурсов.

В третьей главе на основе расчетов термодинамических резервов отходов (таблицы 1, 2) на рисунках 6 - 11 представлена комплексная технология создания моющего средства для отмывки металлических поверхностей на транспорте с утилизацией отработанного моющего раствора. Уже отмечалось, что энергетической основой выбора явилась возможность самопроизвольного протекания реакции с выделением водного кремнезема, способного к адсорбции нефтезагрязнений. Комплексность технологии выражается в возможности дальнейшей утилизации отработанных моющих растворов с получением кондиционных строительных материалов.

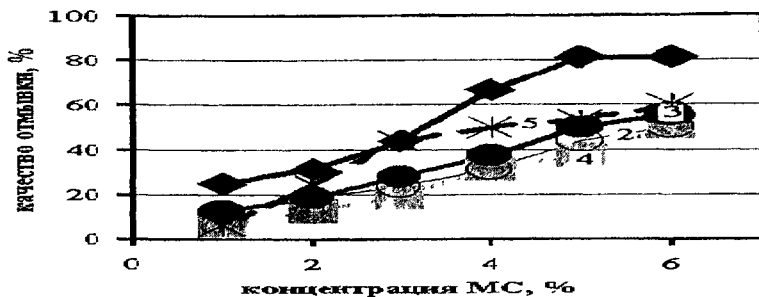
Получено модифицированное моющее средство на основе отхода кремнефторида натрия, названное «Персоль кремнефтористый» (ПКФ).

Доказано, что в сравнении с рядом наиболее применяемых в промышленности моющих средств, ПКФ имеет лучшие технологические показатели (рисунок 6). Достоверность опытных исследований была подтверждена промышленным испытанием «ПКФ» на ряде транспортных объектов. Например, в вагонном депо ТЧ-20 Ленинград - Финляндский Окг ж. д. для контроля были выбраны крышки букс и редукторов, а также колесные пары (рисунок 7). На рисунке 8 представлена технологическая схема очистки деталей, по которой отработанный моющий раствор предлагается полностью использовать при производстве строительных материалов. В таблице 4 представлены показатели эффективности применения моющего средства.

В таблице 5 представлены показатели эффективности защиты окружающей среды при применении нового МС и утилизации отработанного моющего раствора в обжиговой и фосфатной технологии с учетом энергетических резервов отходов.

При разработке технологии создания МС решался вопрос утилизации нефтесодержащих отработанных моющих растворов. Нами впервые для этой цели предложены обжиговые и фосфатные технологии, спрогнозированные на основе энергетического подхода (таблица 2) Полученные образцы строительных кирпичей имеют улучшенные декоративные свойства и их технические характеристики соответствуют ГОСТ. Возможна полная утилизация отработанных растворов в многотоннажном кирпичном производстве. При реализации технологии экономится до 10 % топлива.

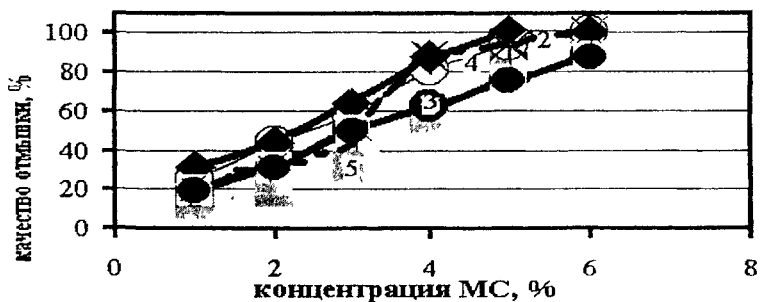
20°C



30°C



50°C



- 1 —◆— ПКФ 2 —○— СОДА КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ
 3 —●— СОДА КАУСТИЧЕСКАЯ 4 —×— ПЕРСОЛЬ
 5 —*— УБОН

Рисунок 6. - Зависимость качества очистки от концентрации моющей раствора

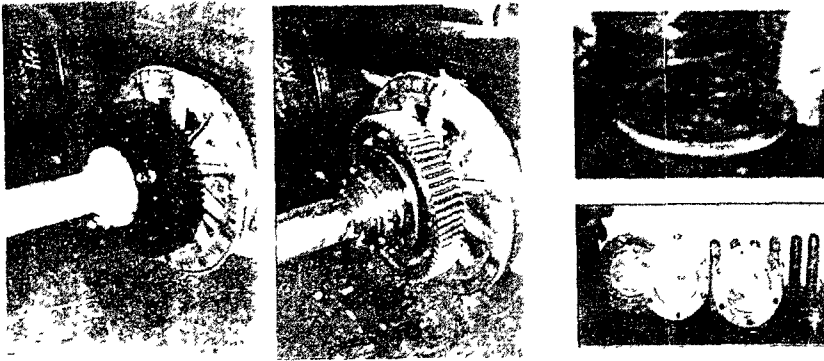


Рисунок 7. - Качество отмывки колесной пары и буга ТЧ-20

1 - машина для мойки, 2 - бак для моющего раствора;
 3 - отстойник для нефтепродуктов; 4, 5 – насос.

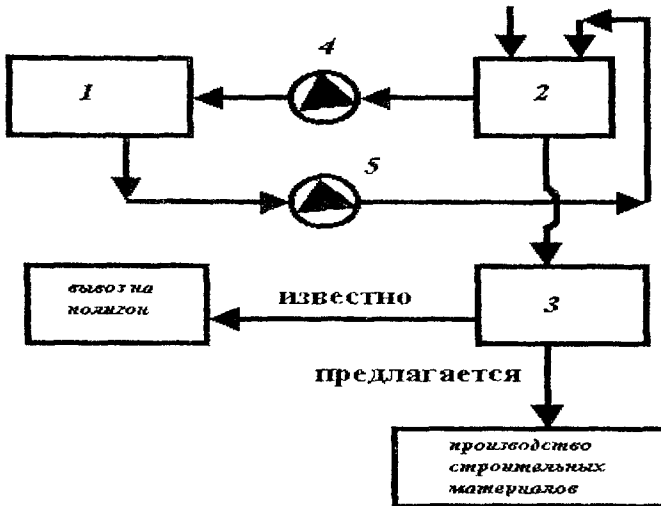


Рисунок 8 - Схема очистки деталей оборудования ТЧ-20

На рисунках 9, 10 приведены анализы водных вытяжек из образцов полученных керамических и фосфатных материалов, которые свидетельствуют о том, что достигнута безопасная утилизация отработанных моющих растворов и других отходов

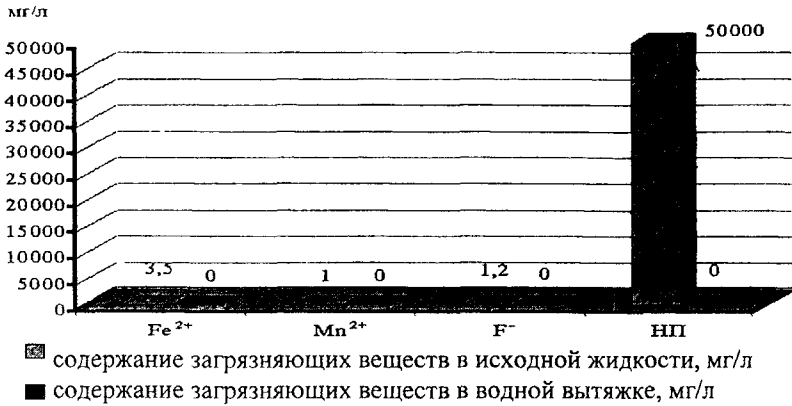


Рисунок 9. - Содержание загрязняющих веществ в водных вытяжках из полученных керамических материалов

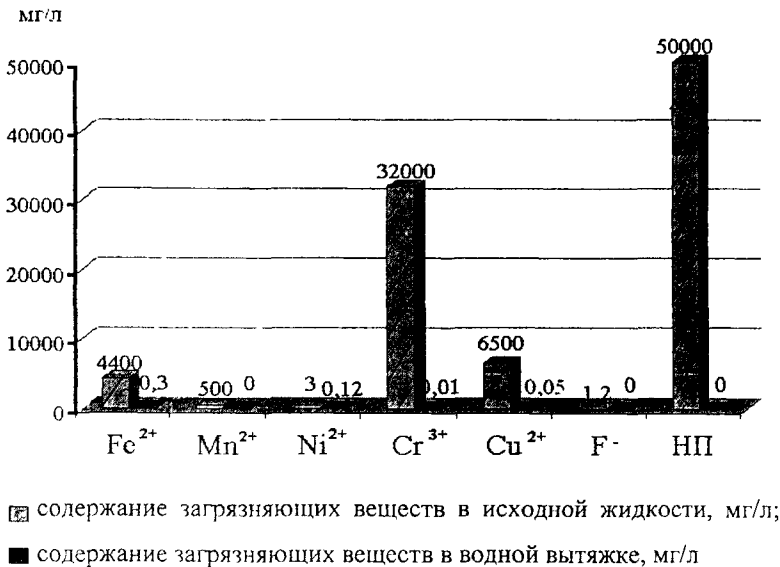


Рисунок 10 - Содержание вредных веществ в водных вытяжках из полученных фосфатных материалов

Таблица 4 - Показатели эффективности защиты окружающей среды на транспорте при применении нового экологически безопасного моющего средства «ПКФ»

Количество утилизируемого отхода	Полученный материал	Преимущества по сравнению с аналогами
Отход суперфосфатного производства - кремнефторид натрия – 20000 т, Класс опасности 2	Экологически безопасное моющее средство «ПКФ» для очистки мегаллических поверхностей транспорта от нефтезагрязнений	Снижение содержания растворенных нефтепродуктов в отработанном моющем растворе на 10 – 15% по сравнению с аналогами; уменьшение температуры моющей смеси до +20 ⁰ С (у аналогов 50 - 80 ⁰ С), вследствие этого экономия электроэнергии

18

Таблица 5 - Экономический эффект от переработки промышленных отходов

Техногенное сырье	Образование т/год	Экономический эффект, руб./год
1. Железосодержащий отход (окалина)	50	19 670
2. РЭД	480	188 850
3. Отход гальванического производства	50 000	26 469 000
4. Отходы чистящих и моющих средств	35	128 702
5. Отход суперфосфатного производства	20 000	73 543 971
6. Металлическая стружка от обработки колесных пар, загрязненная нефтепродуктами	30 000	11 803
7. Опилки древесные, загрязненные нефтепродуктами	20	73 544
СУММАРНЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ		100 435 540

Известно, что ИТМ на сегодняшний день называют супертоксикантами особенно для гидросферы, поэтому защита от них приобретает особое значение. Ранее говорилось о возможности связывания ИТМ в фосфаты при химических реакциях.

В четвертой главе, в рамках метода РЦА, предпринята попытка решить эту же задачу, предлагая новые дешевые доступные отходы, которые были бы эффективны от ИТМ. Эти отходы в системе метода РЦА должны иметь высокую активность в области спектра 7 – 14. Проведенные в работе исследования показали, что наиболее подходящими для этой цели явились отходы пенобетона. На рисунке 11 - 14 представлены спектры РЦА отходов пенобетона различной плотности.

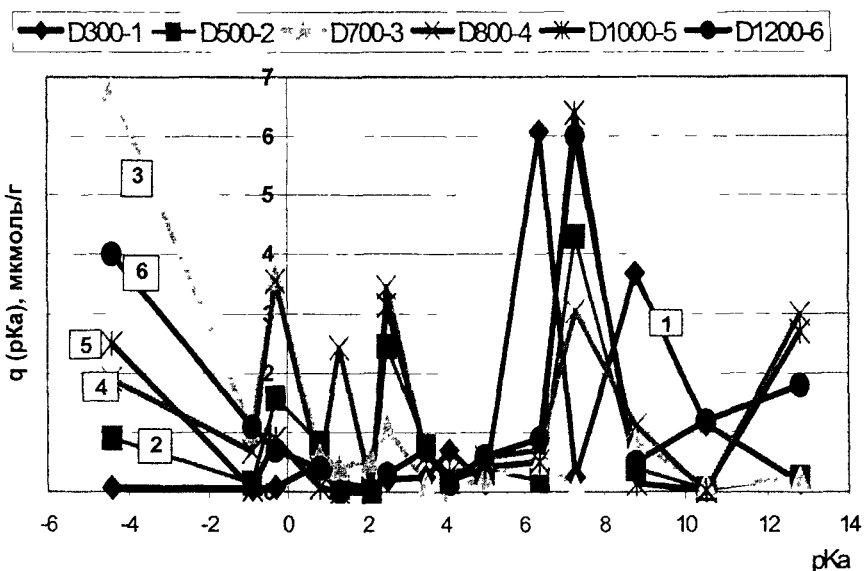


Рисунок 11. - РЦА на поверхности пенобетона разной плотности

Видно, что все модификации отхода являются активными экозащитными материалами, имеющими высокие пики, в том числе в областях pK_a примерно 7 – 14. Исследовалось барьерное действие отходов пенобетона по отношению к ИТМ.

Например, на поверхности образца пенобетона с исходной плотностью 300 после пропускания раствора, содержащего ионы марганца и железа, наблюдается уменьшение интенсивности полос спектра (рисунок 12) Привлекает внимание тот факт, что возросли полосы адсорбции в

области $pK_a=2,5$, что говорит о возможности использования отработанного материала, как экозащитного от загрязнителя другой природы.

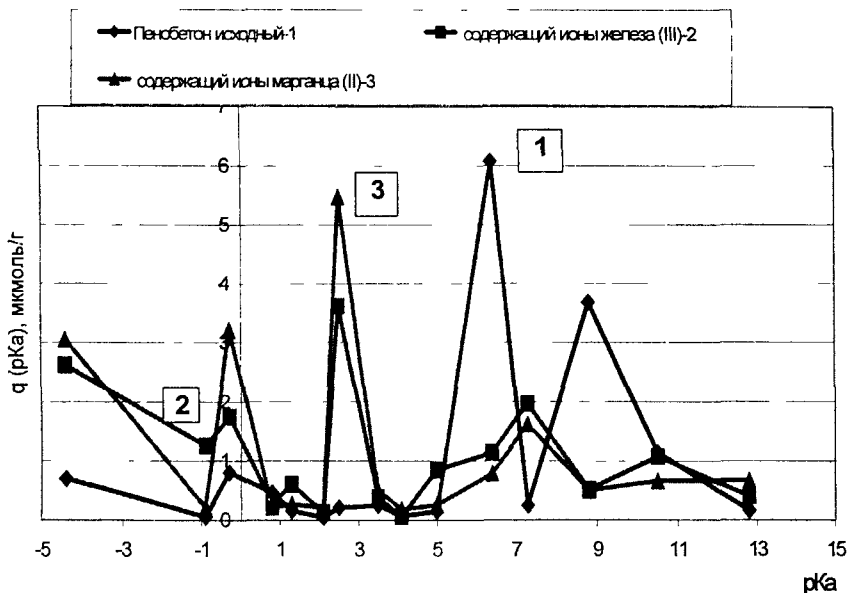


Рисунок 12. - РЦА на поверхности пенобетона $D=300 \text{ кг/м}^3$ до и после фильтрации стока с ионами железа и марганца

Поглотительная емкость пенобетона разной плотности представлена в таблице 6.

Таблица 6 - Поглоительная емкость пенобетона разной плотности

Плотность пенобетона, кг/м^3	300	500	700
емкость по Fe (III), мг/г	0,70	0,55	0,22
емкость по Mn (II), мг/г	2,70	2,40	1,50

Для подтверждения вывода о том, что поверхность можно активизировать УЭ, нами была обработана поверхность пенобетона. На рисунке 13 - 14 видно усиление полос в области 7 – 14. При этом емкость по ИТМ возросла в 4 раза.

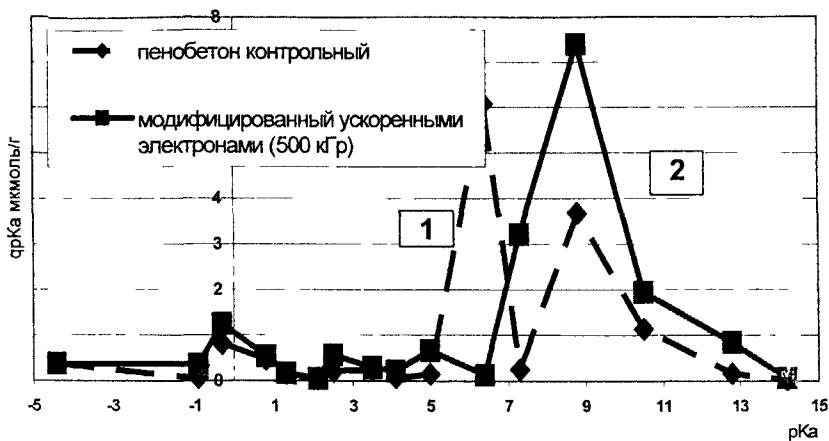


Рисунок 13. - РЦА на поверхности пенобетона D 300 контрольного и модифицированного (500 кГр)

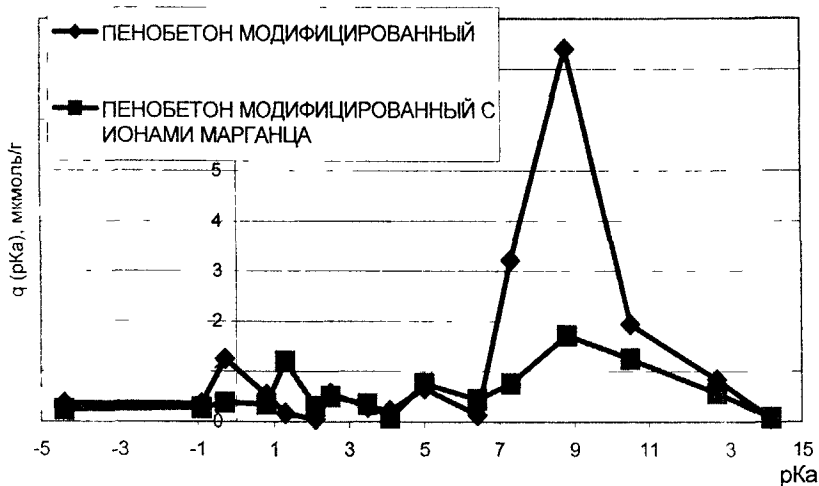


Рисунок 14 - РЦА на поверхности модифицированного пенобетона D 300 (500 кГр) до и после фильтрации стока, содержащего ионы марганца

Поглотительная емкость материалов, модифицированных ускоренными электронами, представлена в таблице 7

Таблица 7 - Поглощительная емкость материалов, модифицированных ускоренными электронами, мг/г

Материал	Поглощенная доза, кГр			
	0	50	200	500
Песок	0	0,08	0,125	0,148
Пенобетон	1,4	3,7	4,12	4,25
Шлак	0,7	0,77	0,78	0,9

В таблице 8 представлены показатели эффективности защиты гидросферы за счет применения новых фильтрующих экозащитных материалов.

Таблица 8 - Показатели эффективности защиты гидросферы за счет применения новых экозащитных материалов

Утилизируемый отход	Применение / утилизация отработанного фильтрующего материала	Внедрение	Предотвращенный ущерб при очистке стоков
1. Отходы пенобетона 2. Доменный гранулированный шлак 3. Некондиционный песок.	Экозащитный (фильтрующий) материал / Отощитель при производстве строительных материалов	Составлено 3 ТУ; получен гигиенический сертификат; сорбент рекомендован для очистки ливневого стока при строительстве КАД Санкт-Петербурга	1 млн. м ³ /год с концентрацией $C(Mn^{2+}) = 1$ мг/л составит 4,9 млн. руб.

В пятой главе в продолжение работ представлены технологии получения безобжиговой фасадной плитки и нейтрализующего материала в соответствии с прогнозом таблицы 2.

В настоящее время керамическая плитка как строительный материал очень востребована, но производится она только по обжиговой технологии. Впервые предлагается технология получения фасадной безобжиговой плитки, имитирующей керамику или природный камень, на основе комплексной глиноотходосодержащей вяжущей смеси. Для создания данной технологии первостепенное значение имеет самопроизвольность протекания реакций и учет энергетических резервов, представленных в последней графе таблицы 9. Кинетика тепловыделения вяжущей смеси показана на рисунке 15.

Таблица 9 - Энергетические резервы глиносодержащих систем разного состава

№ пп	Состав образцов глиносодержащих смесей, мас. %				Добавка, мас. %		Значение ΔH , кДж/т
	Цемент	П/порошок	Песок	Вода	РЭД	С-3	
1	19,0	19,0	38,0	19,0	5,0	-	-67 600
2	21,0	21,0	42,0	13,4	2,5	1,0	-73 400
3	12,9	12,9	60,2	11,4	2,6	-	-45 100
4	15,0	15,0	53,0	14,5	2,5	-	-52 500
5	14,2	10,8	58,3	14,2	2,5	-	-49 700
6	12,7	20,0	52,6	12,7	2,5	-	-44 500

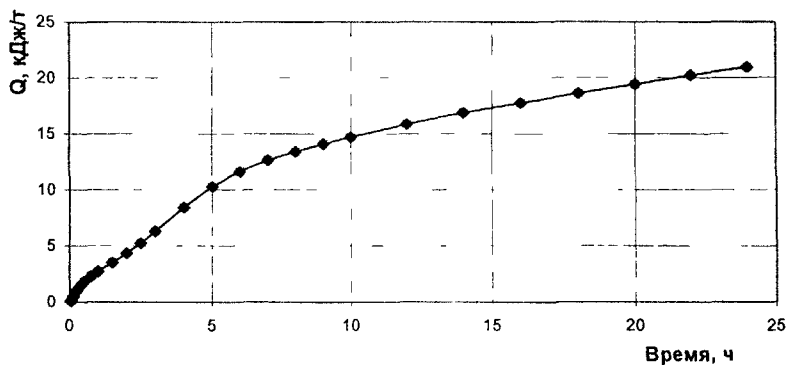


Рисунок 15. - Тепловыделение вяжущей смеси при получении безобжиговой плитки

Безобжиговая технология была создана и физико – механические характеристики материалов оптимальных составов представлены в таблице 10.

Для оценки уменьшения воздействия на окружающую среду техногенного объекта после перехода от обжиговой технологии получения керамической плитки на безобжиговую технологию предложена методика на основе идей Воробьева О.Г., и с учетом данных Моисеенковой Т.А. и Мазура И.И. показано, что экологическое воздействие при применении безобжиговых способов получения фасадной плитки и фосфатного материала снижено на 36 и 31% соответственно (таблица 11).

Таблица 10 - Физико-механические характеристики безобжиговых фасадных плиток оптимальных составов (фрагмент)

Состав образцов, %	ρ , г/см ³	Прочность на изгиб, МПа				Прочность на сжатие, МПа				Водо- погло- щение %	Морозо- стойкость, число циклов	
		ТВО*		НТ**		ТВО		НТ			С ТВО	НТ
		3 сут	7 сут	28 сут	56 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут	56 сут.			
1. Цемент М 400 - 19 Пресспорошок - 19 Песок - 38 РЭД - 5 Вода - 19	2,05	1,9	3,0	3,8	4,65	7,44	14,8	15,4	28,4	6,7	50	60
2 Цемент М 550 - 12,9 Пресспорошок - 12,9 Песок - 60,2 РЭД - 2,6 Вода - 11,4	2,13	4,0	5,1	4,8	6,79	15,4	16,9	17,6	31,2	4,6	100	100
3 Цемент М 550 - 21 Пресспорошок - 21 Песок 42 РЭД - 2,5 Вода 13,4 Добавка С-3 - 0,1 (0,7% от цемента)	2,33	5,1	7,2	6,7	7,1	20,2	22,8	21,2	33,8	3,5	>100	>100

*ТВО - термоважностная обработка,

**НТ - нормальное твердение

Таблица 11 - Пример расчета экологического воздействия при выборе технологии производства

Способ производства	L_{11} МДж/т	$L_{1общ}$ МДж/т	L_{21} МДж/т	$L_{2общ}$ МДж/т	$F_{2общ}$ $E_{1общ}$	K_R	$C_{эв}$
Производство фасадной плитки							
Обжиговый	7236	10327					
Безобжиговый			1260	4351			
					0,42	0,64	0,36
Производство глиносодержащих фосфатных материалов							
Обжиговый	1742	2235					
Безобжиговый			600	1093			
					0,49	0,69	0,31

$E_{1г}$, $E_{2г}$ - энергетические затраты на технологию;

$E_{1общ}$, $E_{2общ}$ - общие энергетические затраты предприятия;

K_R - коэффициент изменения экологического воздействия технологии на окружающую среду;

$C_{эв}$ - снижение экологического воздействия при сравнении различных технологий на одном и том же объекте.

При разработке технологии получено 2 патента, выпущена опытная партия безобжиговой плитки на предприятии «Образь».

Идея создания материалов без обжига на основе глины нами была реализована и при создании безобжигового вспученного глиносодержащего материала, напоминающего керамзитовую крошку и имеющего нейтрализующие свойства по отношению к щелочи. Данные по составам нейтрализующего материала также представлены в таблице 12

Таблица 12 - Значения энергетического резерва сырьевой смеси разного состава для производства нейтрализующих материалов

№ пп	Кембрийская глина	Состав образцов смесей, мас.%			Значение ΔH , кДж/т
		«Окалина» (FeO)	Известняк (CaCO ₃)	Фосфорная кислота (H ₃ PO ₄)	
1	28,0	24,0	28,0	20,0	-624 600
2	30,0	20,0	30,0	20,0	-521 400
3	25,0	30,0	25,0	20,0	-794 500
4	30,0	25,0	25,0	20,0	-667 000
5	25,0	25,0	30,0	20,0	-648 900

В этой технологии нами учтено изменение свойств поверхности в рамках предлагаемого нами метода РЦА. Спектр РЦА на рисунке 16

иллюстрирует, как на новом безобжиговом материале происходит нейтрализация ОН групп.

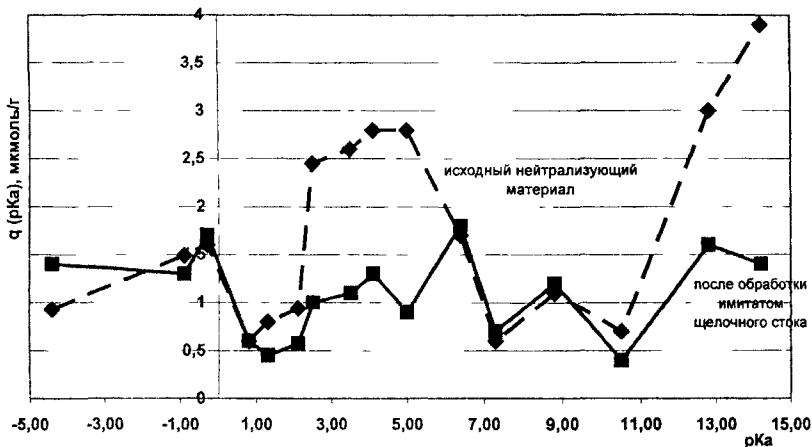


Рисунок 16. - РЦА на поверхности нейтрализующего материала до и после обработки имитатором щелочного стока

Нейтрализующая способность нового материала была использована для обезвреживания пропарочного конденсата с $\text{pH} = 11 - 13$ до нейтральной $\text{pH} = 6 - 7$ на предприятиях по производству ячеистого пенобетона г. Санкт-Петербурга. После нейтрализации конденсат используется в качестве воды затворения бетонной смеси.

Вторым примером использования прогноза экозащитных свойств поверхности в методе РЦА является разработка технологии утилизации ОММ, которых только на предприятии «Тюментрансгаз» образуется до 5000 т, и НБЦ, скапливающегося только в одном депо в количестве 30000т в год (рисунки 17, 18).

В шестой главе представлена созданная для утилизации отходов технология. Как следует из рисунка 3, поверхности некоторых отходов, например шлак, имеют полосы поглощения в области $0 - 7$. С учетом этого обстоятельства предложена новая технология утилизации ОММ, смысл которой состоит в том, что масло предварительно в определенном количестве смешивается с твердым отходом, и эта смесь, так же как и нефтезагрязненный отсев балластного щебня является частью сырьевой шихты при производстве строительной керамики. Данные по определению маслосодерживающей способности исследуемых отходов и песка приведены в таблице 13. При создании технологии был проведен полный анализ всех утилизируемых отходов, определены детали технологий.

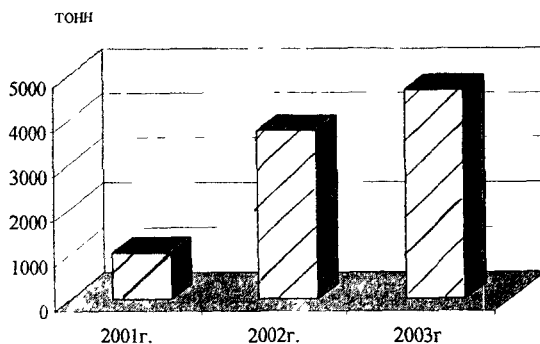


Рисунок 17. - Объемы образования ОММ на предприятии «Тюментрансгаз».

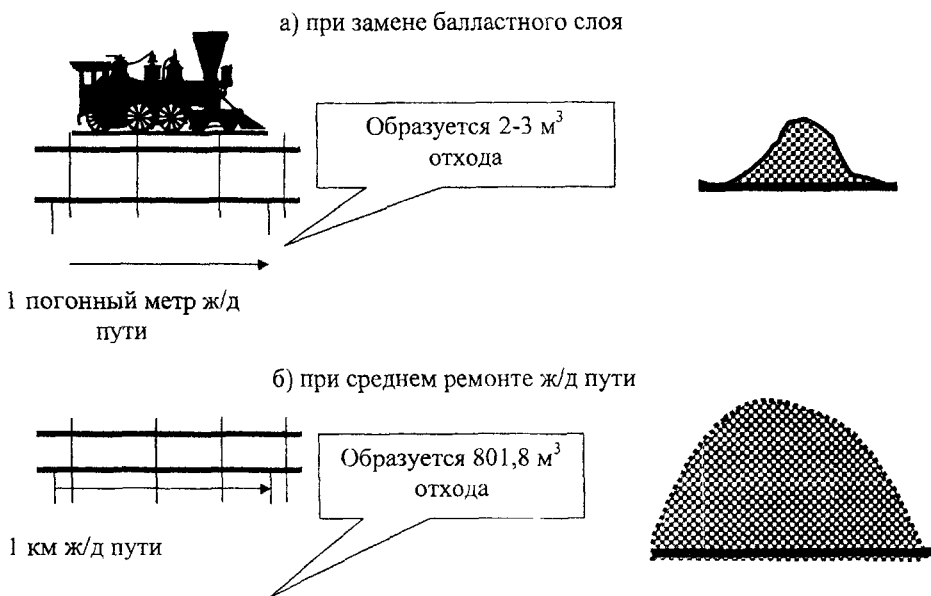


Рисунок 18 - Образование нефтезагрязненных отходов балластного щебня железнодорожного пути

В таблице 14 и на рисунке 19 показана эффективность защиты окружающей среды при транспортировке газа путем совместной утилизации ОММ и твердых отходов.

Таблица 13 - Маслоудерживающая способность исследуемых отходов и песка в суточном возрасте

Наименование отощителя	Соотношение отощит./масло (по массе)	Масса в смеси, г		Количество масла на 100 г отощителя	Масса масла на фильтре, г	Маслоудерживающая способность г/100 г отощителя	
		Отощитель	Масло			В опыте	Средняя
Череповецкий шлак	90:10	144	16	11	0,05	11	18,0
	80:20	128	32	25	7,10	17,9	
	70:30	112	48	42,8	24,75	18,1	
Гранитный отсев	90:10	144	16	11	0,06	11	14,2
	80:20	128	32	25	10,70	14,3	
	70:30	112	48	42,8	28,80	14,1	
Песок	90:10	144	16	11	2,50	8,5	8,6
	80:20	128	32	25	16,30	8,7	
	70:30	112	48	42,8	34,35	8,5	

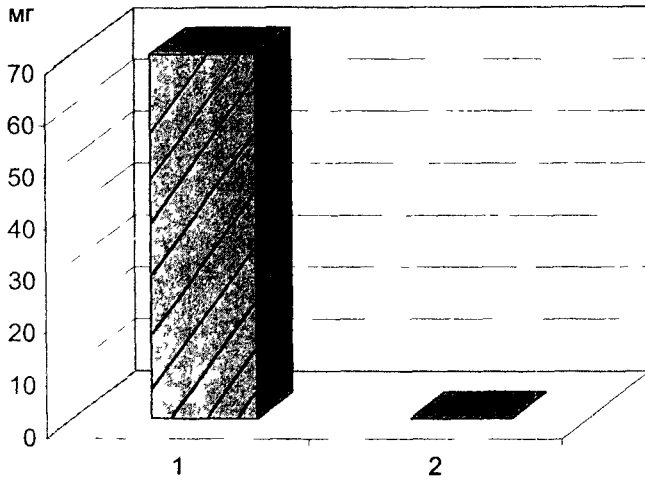
28

Таблица 14 - Показатели эффективности при совместной утилизации ОММ и твердых отходов в строительной керамике

Количество утилизируемого отхода в год	Класс опасности	Полученный материал	Сохраненные природные ресурсы на 1 т кирпича	Снижение выбросов SO ₂	Предотвращенная плата за размещение отхода в год
ОММ- 1800 тонн, Череповецкий	3	Кирпич с улучшенными теплозащитными свойствами	Глина-100 кг, песок -100 кг, природный газ - 25 м ³	10%	7,5 млн. руб.
шлак-18000 тонн	4				

а) Обезвреживание ОММ

1- содержание ОММ в кирпиче до обжига, 2 --после обжига.



б) Обезвреживание ИТМ

■ содержание тяжелых металлов в кирпиче до обжига

■ содержание ионов тяжелых металлов в водной вытяжке после обжига

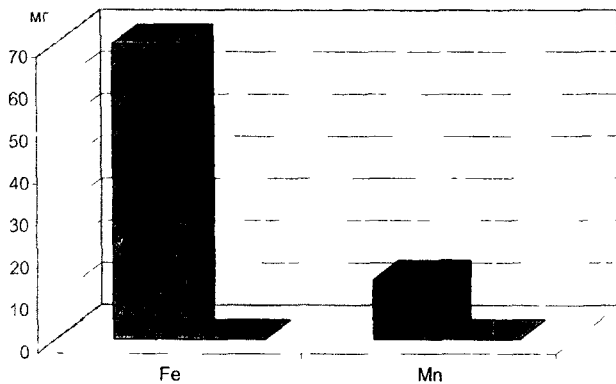


Рисунок 19 - Обезвреживание загрязнений при обжиге кирпича.

На ЗСМ «Тюментрансгаз» выпущена опытно-промышленная партия кирпича в количестве 2000 шт.

Данные рисунка 20 и таблицы 15 иллюстрируют пример обезвреживания еще одного отхода - промасленной ветоши.

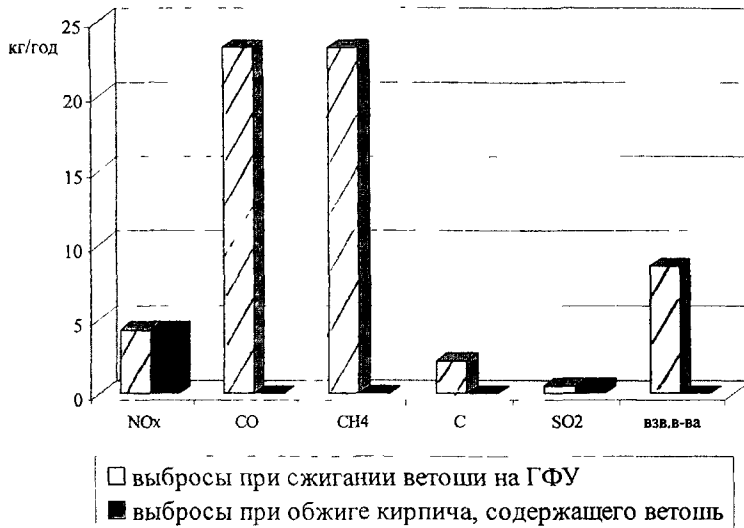


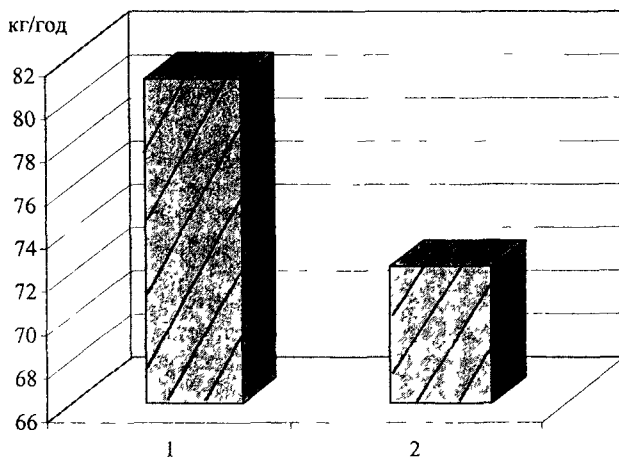
Рисунок 20. - Сравнительная характеристика снижения выбросов вредных веществ при утилизации промасленной ветоши в кирпичном производстве.

Таблица 15 - Показатели экологической эффективности утилизации отхода «промасленная ветошь» в производстве керамического кирпича

Количество утилизируемого отхода	Класс опасности	Полученный материал	Сохраненные природные ресурсы на 1 т кирпича	Предотвращенная плата за размещение отхода
Промасленная ветошь – 49 т	4	Кирпич с улучшенными теплозащитными свойствами	Глина-20 кг, природный газ – 8 м ³	30 тыс. руб.

Полученные промышленные образцы соответствовали требованиям ГОСТа. На рисунке 21 и в таблице 16 представлены данные по эффективности защиты окружающей среды на железнодорожном транспорте за счет утилизации отсева НБЦ

На ЗСМ «Тюментрансгаз» была выпущена опытно-промышленная партия кирпича в количестве 7500 шт. с отощителем из отхода НБЦ железнодорожного полотна. В таблице 17 представлены показатели снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду на ж/д транспорте и при транспортировке газа.



- 1- кирпич с отощителем в виде песка,
 2- кирпич с отощителем в виде отсева НБЦ.

Рисунок 21. - Выбросы оксида серы при обжиге кирпича

Таблица 16 - Показатели эффективности утилизации отходов на ж/д транспорте за счет утилизации отсева НБЦ

Количество утилизируемого отхода	Класс опасности	Полученный материал	Сохраненные природные ресурсы на 1 т кирпича	Снижение выбросов SO ₂	Предотвращенная плата за размещение отхода
Отсев НБЦ – 18000 т	4	Кирпич лицевой повышенной прочности	Глина- 100 кг, песок – 100 кг, природный газ – 20 м ³	12%	16,2 млн. руб.

Таблица 17 - Показатели снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду на железнодорожном транспорте и при транспортировке газа

Утилизируемый техногенный отход	Образование т/год	Количество утилизируемого отхода т/год	Предотвращенный экологический ущерб руб./т отхода
ОММ	4 680	1 800	263,8
Череповецкий гранулированный шлак	100 000	18 000	81,8
Ветошь промасленная	49	49	204,08
НБЦ	86 400	18 000	77,78

Седьмая глава посвящена обоснованию экологического и экономического эффекта при замене природного сырья на отходы в технологических цепочках с получением экологически чистой продукции, экономии энергоносителей, высвобождении земель.

Общие выводы:

1 Показано, что прогноз и развитие новых технологий утилизации отходов может быть основан на учете резервов систем - энергетическом (термодинамическом) и особенностях электронного строения поверхности твердого отхода. В качестве энергетического резерва предлагается рассматривать отрицательное изменение энергосодержания системы в самопроизвольных реакциях в стандартных условиях – ΔH_{298}^0 , при $\Delta G_{298}^0 < 0$. В качестве резерва природы поверхности предлагается рассматривать ее донорно-акцепторные свойства, информацию о которых предоставляет индикаторный метод распределения центров адсорбции (РЦА) Использование термодинамического резерва и резерва строения поверхности твердого отхода позволило разработать новые сертифицированные технологии защиты окружающей среды в разных регионах России.

2 Показано, что энергетический (термодинамический) резерв при получении материалов из отходов и природных продуктов на основе самопроизвольных реакций составляет от 1200 до 16000 МДж/т продукта; эта энергия использована вместо энергии топлива при создании безобжиговых технологий получения материалов строительного и

экозащитного назначения на базе отходов, мощных растворов не содержащих ПАВ для очистки нефтезагрязненных металлических поверхностей и их утилизации, а также при получении строительной керамики со сниженным расходом топлива.

3. Впервые показано, что резерв особенностей электронного строения поверхности твердого отхода может быть использован для прогноза ее экозащитных свойств. Этот резерв вскрывается методом РЦА, который по граничным значениям pK_a в понятиях Бренstedовских и Льюисовских кислот и оснований классифицирует поверхность и показывает способность твердого отхода быть основой природозащитной технологии в зависимости от природы загрязнения. С помощью метода РЦА, впервые предложенного для защиты окружающей среды, определены новые экозащитные материалы из отходов и природных материалов для защиты гидросферы, и были созданы основы утилизации ОММ на твердых подложках, утилизации нефтезагрязненных отсеков балластного щебня железнодорожного полотна, промасленной ветоши и некоторых других отходов.

4. Показано, что разработанные природоохранные технологии переработки твердых и жидких отходов при внедрении устраняют или существенно снижают вредное воздействие на окружающую среду промышленных, особенно токсичных отходов за счет образования труднорастворимых веществ, включающих ИТМ, за счет повторного использования в производственных циклах при организации малоотходных производств, исключения хранения отходов на дорогостоящих полигонах; предотвращения экологических ущербов от размещения отходов в окружающей среде и на полигонах.

5. Разработана комплексная технология, которая включает новое эффективное техническое моющее средство, не содержащее ПАВ, позволяющее вести процесс очистки нефтезагрязненных металлических поверхностей в стандартных условиях без дополнительного нагрева, и исследованы технологические свойства нового моющего раствора. Показано, что отработанный моющий раствор совместно с отходами других производств Северо-Запада в виде кислых гальваносток, отходов металлургического производства, замасленных древесных опилок и металлической стружки может быть обезврежен путем самопроизвольных реакций при получении фосфатных, а также обжиговых материалов, отличающихся улучшенными эксплуатационными свойствами. Анализ водных вытяжек материалов показал их безопасность - отсутствие токсичных компонентов или нахождение их значений на уровне ПДК, использование комплексной технологии позволило предложить схемы переработки промышленных отходов предприятиям - ТЧ-20, ВЧ-8 (АО «Медполимер», ОАО «Метробетон» г. Санкт-Петербург; суммарный предотвращенный экологический ущерб составил 100 млн. руб.

6. Показано, что энергетический резерв природного и техногенного сырья при взаимодействии со связующими составами является основой безобжиговой технологии получения фасадных материалов, имитирующих природный камень и удовлетворяющих требованиям стандарта керамическую фасадную плитку. Опытная партия плитки выпущена на предприятии «Образь», при этом экологическое воздействие при применении безобжигового способа получения фасадной плитки и фосфатного материала снижено на 31 и 36%. Термодинамический резерв глинофосфатной сырьевой смеси, составляющий от 520 и до 795 МДж/т материала, использован при создании безобжиговых вспученных глиносодержащих материалов для нейтрализации щелочных стоков; использование разработанной технологии позволило предложить схему переработки и утилизации щелочных стоков предприятиям - «Пенобетон 2000», ОПБ «Предпортовая 7» г. Санкт-Петербург.

7. Разработано новое направление совместной утилизации ОММ и твердых отходов, в том числе промасленной ветоши. Установлено с учетом представлений о природе твердых фаз, что твердые отходы могут быть утилизированы совместно с ОММ в технологии строительной керамики, являясь одновременно маслоудерживающей подложкой и отощителем для керамического кирпича. Показано, что основой совместной утилизации является полифункциональность поверхности и ее способность адсорбировать загрязнения органической и неорганической природы на соответствующих активных центрах по типу Бренstedовских кислот и оснований. Впервые разработана методика определения маслоудерживающей способности поверхности твердых отходов, в соответствии с которой отходы могут быть расположены в следующий ряд: песок < гранитный отсев < металлургические шлаки. Новая комплексная технология позволяет экономить не возобновляемые природные ресурсы (природный газ, песок и глину), сократить выбросы вредных веществ в атмосферу и способствовать развитию теплосберегающих технологий за счет повышения теплозащитных свойств кирпича. Показано, что новая технология совместной утилизации отработанного масла на подложке из твердых отходов дает возможность утилизировать 39% отработанного масла в год на ЗСМ ООО «Тюментрансгаз», г. Югорск

8. На основании учета классификационных признаков поверхности твердого отхода по данным метода РЦА предложен новый экозащитный материал – пенобетон, у которого в области pK_a от 7 до 12 прогнозировалась и доказана экспериментально способность поглощения ИТМ, определена его поглотительная способность по ионам марганца и железа. Обнаружена возможность управления экозащитными свойствами твердых тел методом принудительной активации поверхности потоками ускоренных заряженных частиц. Материал рекомендован к применению

при проектировании и строительстве кольцевой автодороги г. Санкт-Петербурга. Предотвращенный экологический ущерб составил 4,5 млн. руб./год.

9. Учет свойств поверхности и энергетических резервов позволил предложить технологию утилизации отсева НБЩ с фракцией менее 5 мм в производстве высокопрочного кирпича. Это решение позволяет улучшать экологическую обстановку региона за счет сохранения природных ресурсов (природный газ, песок и глину, природный гранитный камень), дополнительно снижая выбросы SO_2 на 12%; при этом ликвидируется проникновение нефтепродуктов в почву и грунтовые воды, а также высвобождаются почвы. Экологический ущерб снижен на 2 млн. руб.

10. Рассчитано, что внедрение разработанных технологий предотвращает размещение в окружающей среде более 2 млн. т/год токсичных отходов; общий экономический эффект за счет снижения платы за загрязнение окружающей среды составляет более 100 млн. руб./год, новизна разработки защищена 8 патентами, 8 ТУ, 2 гигиеническими сертификатами.

Рассматриваемые в диссертационной работе вопросы изложены в 66 публикациях. Основные работы представлены ниже:

Монографии

1. Л.Б. Сватовская, Л.Л. Масленникова, Н.И. Якимова и др. Фундаментальные подходы к созданию новых комплексных природозащитных технологий очистки биосферы. СПб.: ПГУПС, 2003. – 50 с.

2. Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, М.Н. Латугова, Н.И. Якимова и др., Термодинамические и электронные аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты (под научн. ред. Л.Б.Сватовской). Санкт Петербург: ОАО «Издательство Стройиздат СПб», 2004. – 176 с.

3. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Дзираева Е.А. и др. Принципы создания моющих растворов на транспорте и их утилизация // раздел 3.9. в монографии: Денисов В.Н., Рогалев В.А. Проблемы экологизации автомобильного транспорта – СПб.: МАНЭБ, 2004, - 272 –276 с.

4. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Смирнова Т.В., Макарова Е.И. Разработка новых комплексных технологий защиты окружающей среды на транспорте. СПб.: ПГУПС, 2005. 71 с

Статьи в изданиях по списку ВАК

5. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Шершнева М.В., Байдарашвили М.М. Применение индикаторного метода – новое перспективное направление для выбора компонентов экозащитных систем для транспорта Наука и техника транспорта № 2 2004 с.12 – 17.

6. Масленникова Л.Л., Якимова Н.И., Сватовская Л.Б. Использование отходов транспорта для создания строительных материалов нового поколения. Наука и техника транспорта № 1 2005 с. 38 - 43.
7. Пылаев И.П., Якимова Н.И. Система реологических параметров для описания подвижности физически нелинейных сред. / Обозрение прикладной и промышленной математики. Т.10, вып. 3. М., - 2003.- 728 – 729 с.
8. Якимова Н.И., Пылаев И.П. Энергетическое обеспечение природных циклов круговорота веществ / Обозрение прикладной и промышленной математики. Т. 11, вып. 3. М., - 2004.- 664 – 665 с.
9. Svatovskaya L.B., Yakimova N.I., Dziraeva E.A. end ets. New complex ecotechnology for oil – demolished waste / “Sustainable Waste Management and Recycling: Construction Demolition Waste”. Kingston University – London on 14 – 15 September 2004. – p. 199.
10. Svatovskaya L.B., Yakimova N.I. end ets. Foam Concrete Construction Demolished Waste / “Sustainable Waste Management and Recycling: Construction Demolition Waste”. Kingston University – London on 14 – 15 September 2004. – p. 333.
11. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Макарова Е.И., Дзираева Е.А. Некоторые принципы создания новых моющих средств и способы утилизации нефтезагрязненных моющих растворов // OCHRONA CZLOWIEKA W MORSKIM STRODOWISKU PRACY / V MIEDZINARODNOWA RONFERENCJA. – SZCZECIN, 2004. - 185 – 201.

Патенты

12. № 2205161. Сырьевая смесь для изготовления пористого строительного материала.
13. № 2232146. Глинофосфатный материал.
14. № 2232147. Глинофосфатный материал.
15. № 2243952 Сырьевая смесь.
16. № 2247770 «Моющее средство для очистки металлической поверхности»;
17. Способ переработки нефтезагрязненного балластного щебня. Решение о выдаче патента на изобретение от 02.02.2005 г.
18. Глинофосфатный материал. Положительное решение от 01.03.2005.
19. Глинофосфатный материал. Положительное решение от 24.01.2005.

Статьи

20. Якимова Н.И. Метод РЦА – новое прогрессивное направление исследования свойств поверхности твердого отхода при прогнозировании применения сорбентов для очистки биосферы. // Труды молодых ученых, аспирантов и докторантов. Под ред. д-ра техн. наук В В Сапожникова Вып 5 – СПб.: ПГУПС, 2001 г, - 84 – 87 с.

21. Якимова Н.И. Системный анализ в экологии. Границы применения и перспективы // Труды СПбГПУ. Фундам. исследования в тех. университетах: Материалы VI Всеросс. конф. по проблемам науки и высшей школы. 6-7 июня 2002 года, СПб. Т. 1. СПб.. 2002. - 251 – 252 с.
22. Якимова Н.И. Энтропийная характеристика экосистем // Биосфера и человек: проблемы взаимодействия: сборник материалов Международной научной конференции. – Пенза, 2003. - 186 – 188 с.
23. Якимова Н.И. Энтропия в экологических системах // Труды СПбГПУ. Фундаментальные исследования в тех. университетах: Материалы VII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. 20-21 июня 2003 года, Санкт-Петербург. - СПб.: СПбГПУ, 2003 – 286 – 287 с.
24. Якимова Н.И., Сергеев В.В., Папурин Н.М. Применение углеродных сорбентов нового поколения для очистки питьевой и сточной воды (промышленной и ливневой)/«Вода и экология. Проблемы и решения» № 1 / 1999 г - С-Пб: Издательство ЗАО «Водопроект – Гипрокоммунводоканал. Санкт-Петербург», 1999 – 58 – 59 с.
25. Якимова Н.И., Федоров Н.Ф., Колосенцев С.Д. и др. Адсорбция нефтепродуктов и ПАВ из водной среды на азотсодержащих активированных углях // Материалы к научно-практической конференции «Организация рационального использования поверхностных и подземных вод, экологическое нормирование выбросов на промышленных предприятиях» 25-26 апреля 2000 года - С-Пб: Издательство ВНИИЖА, 2000. – 7 – 12 с.
26. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Тарасов А.В. и др. Оценка адсорбционной способности поверхности твердого отхода методом распределения центров адсорбции. / Сб. научн. трудов «Современные естественнонаучные основы в материаловедении и экологии», ПГУПС; Под ред. д-ра техн. наук, профессора Л.Б. Сватовской - СПб, 2000. - с. 65 - 69
27. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Шершнева М.В. и др. Новые методы прогнозирования сорбционной способности поверхности твердых тел при охране водных ресурсов // Системы водоснабжения, водоотведения и охраны водных ресурсов в начале XXI века // Материалы академических чтений 10 - 11 апр 2001 г - С-Пб: Издательство ПГУПС, 2001. – 76 – 80 с.
28. Якимова Н.И., Байдарашвили М.М., Марков А.И. др. Методы прогнозирования сорбционных свойств фильтрующих материалов техногенного происхождения // Проблемы сбросов и выбросов загрязняющих веществ, размещение отходов. Материалы X научно-практической конференции 24 - 25 апреля 2001: ГТУРП - С-Пб Издательство ВНИИЖА, 2000 - 112 – 113 с.
29. Якимова Н.И., Корсаков В.Г., Сычев М.М. Новое в исследованиях сорбционных свойств поверхности твердых тел // Новое в химии и

технологии силикатных и строительных материалов. Сб. научн. тр. ЦЕЛСИМ; Под общей редакцией д.т.н., профессора З.А. Естемесова, вып. 1. – Алматы, ЦЕЛСИМ, 2001. - с. 43 – 52.

30. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Васильева И.В. и др. Фундаментальные основы строения твердого отхода в решении экологических проблем // Труды СПбГПУ. Фундаментальные исследования в технических университетах: Материалы V Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. 8-9 июня 2001 года, С-Пб: Изд - во СПбГПУ, 2001. – 170 – 172 с.

31. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Шершнева М.В. и др. Новое в методах прогнозирования сорбционной способности поверхности твердых тел при охране водных ресурсов // Высшее профессиональное заочное образование на железнодорожном транспорте: настоящее и будущее: Сб. научн. тр. по материалам международной конференции: МПС России. - М., 2001 г. - с. 387 - 390.

32. Масленникова Л.Л., Абу-Хасан Махмуд, Якимова Н.И. и др. Получение безобжиговых глиносодержащих декоративных изделий на основе цемента // Сухие строительные смеси и новые технологии в строительстве № 1 (2) 2003, СПб, с. 17 - 18

33. Якимова Н.И., Макарова Е.И. Моющие средства для очистки поверхностей загрязненных жидкими углеводородами // Новые химические технологии: производство и применение: сборник материалов Международной научной конференции - Пенза, 2003. - 135 – 137 с.

34. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И. Методика оценки экологического воздействия // Сборник материалов VI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология. Человек Общество» (14-16 мая 2003 г. г. Киев) Составитель Кухарев С.А., 2003. – 259 – 260 с

35. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Макарова Е.И., Кривокульская А. Комплексное использование транспортных отходов при получении композиционных материалов разной природы // Экология автомобильного транспорта: передовой опыт России и стран Еввропейского союза: Сборник трудов II Всероссийского научно- практического семинара с международным участием 7-9 апреля 2004 г., Санкт-Петербург Под редакцией д.т.н В.Н. Денисова –МАНЭБ, СПб, 2004. - с.110-112.

36. Якимова Н.И., Макарова Е.И., Бенза Е.В. Комплексная технология утилизации отходов транспорта. // Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф: Сборник материалов Всероссийского постоянно действующего научно-технического семинара. – Пенза, 2004. - 112 – 114 с

37. Сватовская Л.Б., Якимова Н.И., Шершнева М.В. и др. Учет термодинамических и электронных уровней строения твердого отхода в экозащитных свойствах материалов / Достижения строительного

материаловедения: сборник научных статей, посвященных 100-летию со дня рождения Петра Ивановича Боженова, Санкт-Петербург. «ООО«Издательство ОМ-Пресс», 2004г. – 29 – 32 с.

38. Якимова Н.И., Макарова Е.И., Дзираева Е.А. Комплексное использование транспортных отходов при получении композиционных материалов разной природы. // Вестник ПГУПС. Под ред. д-ра техн. наук В.В. Сапожникова. Вып. 2. - СПб, ПГУПС, 2004 г, - 158 – 161 с.

39. Е.А. Хорошавина, Н.И. Якимова, Л.Л. Масленникова и др. Новая технология утилизации отработанных минеральных масел // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы докладов Международной научно - технической конференции (Минск, 24 – 26 ноября 2004 г.). - Мн.: БГТУ, 2004. - с. 152 - 154.

Технические условия

40. ТУ 0330 – 001 – 01115840 - 2001. «Сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов»

41. ТУ 0330 – 002 – 01115840 - 2001 «Сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на основе пенобетона». Санитарно-эпидемиологическое заключение № 78 01 03.003.П.009887.12.01 от 20.12.2001г.

42. ТУ 0330 – 003 – 01115840 - 2001 «Сорбент для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на основе шлака»

43. ТУ 2322 – 005 – 49990652 - 2004 «Пигмент для подглазурных красок и окрашивания керамического черепка».

44. ТУ 13-0260215-003-2004. «Плиты фосфатно-стружечные».

45. ТУ 2389 -001- 01115840 –2003 «Техническое моющее средство порошкообразное «ПКФ» Санитарно-эпидемиологическое заключение № 78.01.06.238.Т.007858.03.04 от 12.03.2004г.

46. ТУ 5716 – 007 – 49990652 - 2003 «Состав композиционный отходосодержащий».

47. ТУ 5711 – 001 – 03984267 - 2004 «Отощитель для производства керамического кирпича на основе отсева балластного щебня».

Подписано к печати 13.05.05 г

Печ. л. - 2,4

Печать – ризография. Бумага для множит. апп

Формат 60x84

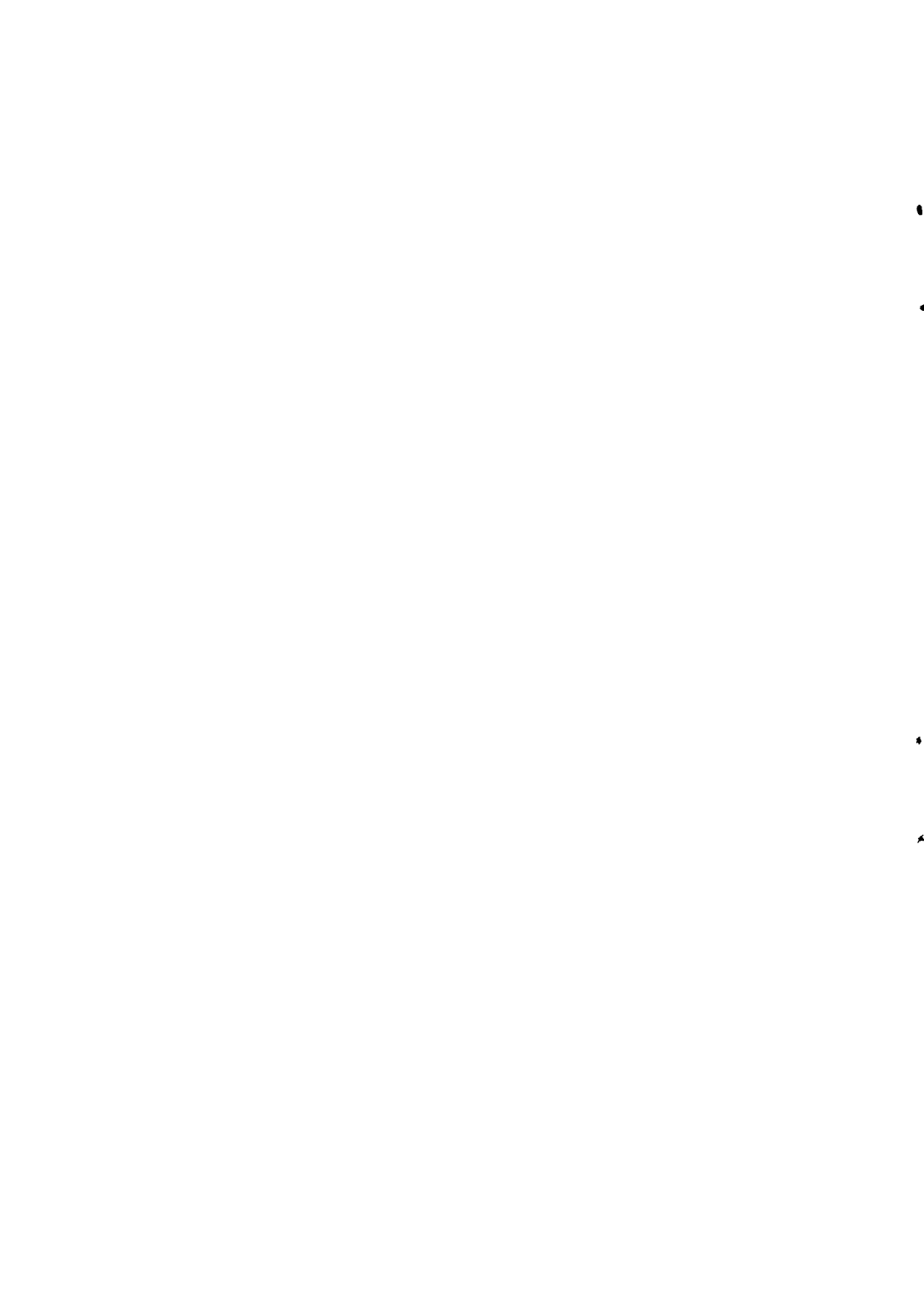
1\16

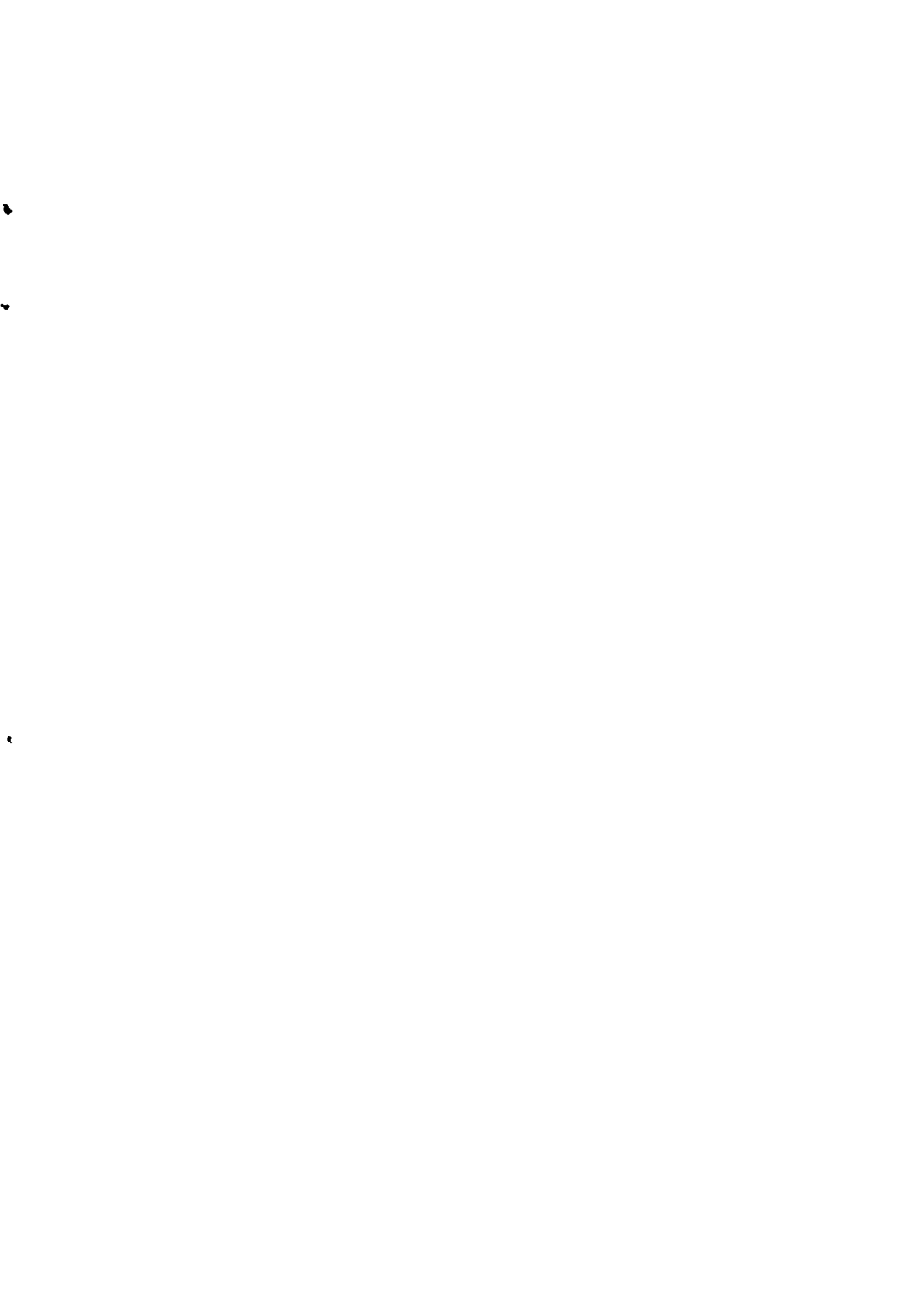
Тираж 150 экз.

Заказ № 573

СР ПГУПС

190031, С-Петербург, Московский пр. 9





№ 10594

РНБ Русский фонд

2006-4

9227