На правах рукописи

**Аль-Варис Яхья Абдулвахаб**

**Исследование и разработка способов утилизации силикагелей – экологически опасных отходов процессов подготовки газа к транспорту**

Специальность: 03.00.16 – Экология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Краснодар - 2009

Работа выполнена в Кубанском государственном технологическом университете

Научный руководитель: доктор химических наук, старший

научный сотрудник

Косулина Татьяна Петровна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор

Кунина Полина Семеновна

доктор химических наук, профессор

Буков Николай Николаевич

Ведущая организация: НИПИгазпереработка (г. Краснодар)

Защита состоится 26 марта 2009 года в 1430 на заседании диссертационного совета ДМ 212 100.08 Кубанского государственного технологического университета по адресу: г. Краснодар, ул. Красная, 135, ауд. 94

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного технологического университета по адресу: г. Краснодар, ул. Московская, 2А

Автореферат разослан 26 февраля 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук Попова Г.Г.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы**. Силикагель широко используется на установке подготовки природного газа к транспорту (УПГТ). Промышленный силикагель Sorbead H, WS (Germany) содержит некоторое количество примесей оксидов металлов, которые как активные катализаторы способствуют процессу каталитических реакций при высокотемпературной регенерации сорбента. Известно, что легкие углеводороды полностью выделяются при регенерации силикагеля. Тяжелые углеводороды от С5 и выше более прочно удерживаются силикагелем. При этом происходит их крекинг с образованием ненасыщенных углеводородов, которые превращаются в более сложные органические соединения, снижающие активность поглотителя. Отработанный силикагель – крупнотоннажный отход, содержащий около 5-8 % по массе углеродистых отложений. При наземном складировании отходы образуют пыль, под действием осадков – загрязненные водные стоки. Проблемы негативного влияния на окружающую среду отходов при их хранении без обезвреживания для Краснодарского края и других территорий требуют безотлагательных решений. Однако проблема изучена недостаточно, в научно-технической литературе мало работ, посвященных способам и разработке технологий обезвреживания отработанного силикагеля. В связи с этим исследования состава загрязнений и способов обезвреживания отходов для снижения негативного воздействия на природные экосистемы являются своевременными и актуальными.

**Цель работы.** Исследование технологических отходов процессов адсорбции-десорбции при подготовке газа к транспорту – отработанного силикагеля как источника загрязнения окружающей среды, научное обоснование степени его опасности и разработки способа его обезвреживания, обеспечивающего минимизацию воздействия образовавшихся загрязнений на живую природу.

В соответствии с поставленной целью определены основные задачи научного исследования:

1. Определение состава и количества загрязняющих веществ, образующихся на поверхности силикагелей при подготовке природного газа к транспорту.

2. Научное обоснование экологической опасности отработанного силикагеля, разработка метода определения количества загрязняющих веществ, поступающих из отхода и продукта утилизации в водную среду.

3. Анализ общих тенденций использования отхода как вторичного материального ресурса и определение универсального критерия применимости силикагеля при его обезвреживании.

4. Разработка метода применения отработанного силикагеля для получения экологически безопасных материалов.

5. Разработка рекомендаций для проектирования технологических линий по утилизации отхода.

**Методы исследования** выбирались, исходя из постановок решаемых задач, с учетом особенностей исследуемых объектов и включают: экстракцию отхода органическими растворителями и анализ состава и количества смеси загрязняющих веществ методами тонкослойной и колоночной хроматографии, протонного магнитного резонанса (1Н ЯМР), инфракрасной (ИК) и хромато-масс-спектрометрии, дериватографии, испытание на прочность опытных образцов на сжатие и изгиб. Использовались стандартные и специально разработанные алгоритмы и программы.

**Научная новизна**

1. Впервые предложен научно обоснованный метод выбора растворителей для экстракции загрязняющих силикагель веществ.

2. Разработан метод определения количества загрязнений, мигрирующих в водную среду из отхода и продукта переработки отхода, на ос-

нове тонкослойной хроматографии (ТСХ).

3. Научно обоснован новый способ получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) с отработанным силикагелем в качестве кремнеземсодержащей добавки.

4. Впервые установлены удерживание силикагелем алкилзамещенных бензолов в отходе и бетоне и миграция в водную среду преимущественно более полярных сложных эфиров фталевой кислоты.

**Практическая значимость**

1. Разработаны основы технологии получения бетона с высокой водостойкостью на основе ГЦПВ без применения энергозатратной тепловой обработки.

2. Получены опытные образцы ГЦПВ и водостойкого бетона на линии, которая является основой для проектирования производства бетонов, применяемых в строительстве влажныхпомещений.

3. Обосновано и практически реализовано использование отработанного силикагеля в качестве кремнеземсодержащей добавки при разработке линии по производству бетона.

**Достоверность** полученных результатов и выводов диссертации определяется корректностью поставленных задач, точностью показаний поверенных измерительных приборов, используемых в экспериментальных исследованиях при регистрации параметров работы приборов при взвешивании, титровании, оценке физико-механических параметров образцов.

**Апробация работы**. Основные результаты работы докладывались на международной конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых» в секции «Экология переработки горючих ископаемых», 2006, Санкт-Петербург; ежегодных VI и VII конгрессах нефтегазопромышленников России «Нефтегазопереработка и нефтехимия» в секции «Экология», 2006, 2007, Уфа; Х Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля», 2006, Пенза; IV Всероссийской конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах», секция «Экология и природопользование», 2007, Анапа; 2-й Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии», 2008, Астрахань.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе, 3 статьи в журнале, включенном в список ВАК РФ, две статьи в сборниках «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии» и «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» и 4 тезиса доклада на российских и международных конференциях. Получен патент РФ.

**Объем и структура.** Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 96 наименований, 4 приложения и содержит 11 схем, 32 таблицы, 29 рисунков.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны ее научная новизна, достоверность результатов и их практическая ценность, сведения об апробации работы.

**Глава 1. Исследование проблемы образования и утилизации отработанного силикагеля**

В первой главе дан обзор по литературным источникам и рассмотрены вопросы сорбирования на силикагелях углеводородов и закономерности регенерации сорбента десорбцией поглощенных компонентов газа на установке подготовки газа к транспорту на компрессорных станциях. Также систематизированы способы утилизации отработанного силикагеля независимо от происхождения. В упомянутых областях работали/работают Крячков А. А., Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю., Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М., Кемпбел, Д.М., Ермолаев, А.В., Скосарь Ю.Г., Гюльмисарян Т.Г., Левашев В.А., Кутырев А.Н., Афанасьев А.И., Волженский А. В., Роговой М.И., Стамбулко В.И., Баженов Ю.М., Шахов А.Д. ,Столыпин В.И., Молчанов С.А., КоровяковЛ.Д., Ферронская А.В., Вяхирев В.И., Лифанов Ф.А. В конце главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Автор приносит искреннюю благодарность профессору Черных В.Ф. за научные консультации по ГЦПВ.

**Глава 2. Обоснование необходимости обезвреживания отработанного силикагеля и использования его в качестве вторичного материального ресурса (ВМР)**

Для исследований были отобраны образцы силикагеля Sorbead H, WS (Germany) после эксплуатации его в течение двух лет в адсорберах на УПГТ компрессорной станции и изучены некоторые его физико-химические свойства: водопоглощаемость, термоустойчивость, растворимость загрязнений в воде, pH среды (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика отработанного силикагеля при осушке

газа

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Количество ,т/год | Физико-химическая  характеристика отхода | | | Содержание ЗВ | | Характеристика водной вытяжки | |
| Внешний  вид | Агрегатное  состояние | Водопогло-  щаемость,  % | Экстрагируемые хлороформом вещества, % | Нерастворимые коксовые отложения, % | Концетрация  ЗВ, мг/л | рН |
| 250-  300 | Чёрные  шарики  dср=3мм | твердый | 15,1 | 3,6 | 2,4 | 13,50 | 7,18 |

В водной среде происходит разламывание гранул на несколько частей. Содержание примесей органической природы в отработанном силикагеле определены по потере массы прокаливанием до 620 ºС и дериватографией. Растворимость веществ в органических растворителях и в воде показаны на измельченных в шаровой мельнице образцах.

Исходя из того, что малополярные вещества десорбируются и образуют углеводородный конденсат (рисунок 1), для определения количества загрязняющих силикагель веществ испытаны полярные растворители: хлороформ, ацетон, ацетонитрил (а также четыреххлористый углерод). Установлено, что при непрерывной экстракции в течение четырех часов наиболее эффективным является хлороформ. Полученные смеси №1-№4 при хроматографировании в тонком слое элюентом гексан:четырех-хлористый углерод:уксусная кислота в соотношении 70:30:2 делятся на пластине марки Sorbfil на три группы веществ с Rf = 0,46-0,55 (при УФ облучении светится голубым светом), Rf=0,23-0,10 и 0 (стартовая линия), светящиеся желтым и коричневым светом, соответственно. На примере смеси №1 проведено разделение соединений на колонке с окисью алюминия и выделены три группы веществ 1а-1в (рисунок 1) с выходами 28,15, 41,77 и 30,08 %, что соответствует данным тонкослойной хроматографии (ТСХ). Смеси №2-№4 не исследовали как идентичные смеси №1.

Для разработки метода определения суммарного количества загрязняющих веществ (ЗВ), вымывающихся в водную среду, нами применена ТСХ на пластинах марки Sorbfil с использованием денситометра Sorbfil ООО «Имид» (г. Краснодар). Водную вытяжку готовили по ГОСТ 26423-85 из 20 г отработанного силикагеля в 5-ти кратном количестве дистиллированной воды. Определение количества органических веществ в водной вытяжке проводили экстракцией хлороформом с получением 0,5 см3 концентрированной пробы. Анализ количества ЗВ в водных вытяжках из отхода проводили в сравнении с количеством ЗВ в стандартной пробе смеси №1 при элюировании смесью 1,4-диоксана, ацетона и аммиака (9:9:2). При этом смесь ЗВ в стандарте и в пробе выходит в виде одного пятна с Rfср .= 0,81. С помощью денситометра определяют в пробе количество ЗВ методом абсолютной калибровки с внешним стандартом (рисунок 2, таблица 2) и затем расчетом по формулам 1 и 2 - концентрацию вещества в воде, которая в среднем составляет 13,50 мг/л, превышая в 270 раз ПДКр.х. (0,05 мг/л) нефтепродуктов.































































Рисунок 1 - Схема исследования отработанного силикагеля



Рисунок 2 – Данные ТСХ по определению количества ЗВ в водных

вытяжках

Таблица 2 - Результаты расчета концентрации ЗВ в водной вытяжке

отхода

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер точки | Стандарт/Проба | Количество ЗВ, мкг | Концентрация ЗВ, мг/л | |
| в хлороформе | в водной  вытяжке |
| 1 | Стандарт | 11,91 | 850,00 | - |
| 2 | Проба | 10,96 |  | 13,70 |
| 3 | Стандарт | 6,80 | 850,00 | - |
| 4 | Проба | 5,32 |  | 13,30 |
| 5 | Стандарт | 2,55 | 850,00 | - |

, мг/л (1)

, мг/л, (2), *где*

*Сп* – концентрация загрязняющих веществ в пробе, мг/л; *Свв* – концентрация загрязняющих веществ в водной вытяжке, мг/л; *mв*– количество вещества на пластинке, мкг; *Vп* – объем пробы на пластинке, мкл; *Vп.и*. – объем исходной пробы, мл;*Vвв* – объем водной вытяжки, мл.

В связи с этим можно говорить об определенной опасности отработанного силикагеля для окружающей среды. Поэтому представляло интерес исследовать химический состав смеси №1. Смесь органических веществ №1 и водные вытяжки из отхода изучены спектральными методами. В ИК спектрах смесей 1а-в наблюдаются: интенсивные полосы при 2926-2872 см-1 валентных колебаний метильных и метиленовых групп, а при 3070-3035, 1612-1604, 1570 см-1 - С=С связей ароматических циклов; полосы в области 1300–1000 см-1 - деформационных и валентных колебаний связи С-О; слабо разрешенные полосы в области 1175-1216 см-1 С-О-С связей. Во фракциях 1б,в наблюдаются валентные колебания карбонильной группы С=О, сопряженной с двойной связью С=С или бензольным циклом при 1712-1690 см-1. Таким образом, фракция 1а – это смесь углеводородов, а фракции 1б,в – карбонилсодержащих соединений.

По данным хромато-масс-спектрометрии смеси №1 рассмотрены 6 наиболее интенсивных пиков веществ Iа-VIа, время выхода которых составляет 4,04, 6,66, 9,56, 11,83, 17,17 и 20,24 мин, соответственно (рисунок 3). Во фракциях 1а-в, выявлены следующие вещества: 1а - два основных пика соединений IVа и VIа; 1б – два основных пика соединений Vа; VIIа (время выхода 22,33 мин, рисунок 3); 1в – содержит не разделенные компоненты с временем выхода более 20 мин. На колонке легкие фракции Ia-IIIa вымылись элюентом, и разделить удалось более тяжелые и полярные - IVa-VIIa. Исследованию подвергались именно эти вещества, так как в водных вытяжках отхода присутствуют в большей мере вещества Vа и VIа (рисунок 3). В водной вытяжке бетона (см. главу 4) выявилось, наряду с веществом Vа, преимущественно вещество VIIIа со временем выхода 23,77 мин (рисунок 3). Тем самым, вещества Ia-Iva удерживаются силикагелем в бетоне. Также основные вещества Iб-Vб рассмотрены в других условиях (рисунок 4).

По масс-спектрам веществ пиков Ia и IIa можно судить о присутствии непредельных соединений с молекулярными ионами М+ 104 и М+ 124,

 τ, мин

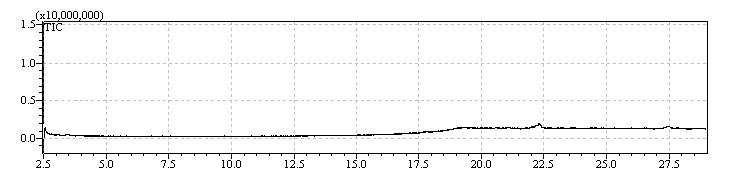
Ia IIa IIIa IVa Va VIa а)

 τ, мин

IVa VIa б)

τ, мин

Va VIIa в)

 τ, мин

г)

 τ, мин

Va VIa д)

τ, мин

Va VIIIa е)

а - смесь №1; б-г - фракции 1а- в; д,е - водные вытяжки из отхода и бетона

Рисунок 3 – Хроматограммы

τ, мин

Iб IIб IIIб IVб Vб

Рисунок 4 - Хроматограмма смеси №1на колонке SPV-5

из которых последний фрагментируется с образованием характеристических ионов с m/z 109, 95, 67, 41, 40. По первоначальной масс-фрагмен-тации соединений Iб, IIб наиболее вероятными структурами являются *изо-*пропилбензол (М+ 120) и *изо-*пропилметилбензол (М+ 134), которые легко фрагментируются с последовательным отрывом радикала CH3**·** и молекул водорода и ацетилена с образованием катионов с m/z 105, 103, 77 и 119, 117, 91 (рисунок 5). Среди изомеров соединения IIб с массой молекулярного иона М+ 134 следует также отметить вероятное соединение – диэтилбензол.



Рисунок 5 - Схема первоначальной масс-фрагментации соединений Iб,IIб

Масс фрагментация под действием электронного удара соединений IIIа, IVа и IIIб, IVб с молекулярными ионами М+ 148 и 162 аналогична алкилзамещенным бензола (рисунок 5). Эти соединения входят в состав смеси 1а, и по ИК спектрам не относятся к карбонилсодержащим веществам. Соединения Vа могут быть сложными эфирами высокомолекулярных спиртов и фталевой кислоты, например, дидоцилфталат с молекулярной массой равной 502. В масс-спектрах в высокой области массовых чисел присутствует для такого рода соединений пик иона [M-27], который легко расщепляется до характеристического иона с m/z 149, дальнейшая масс-фрагментация которого подтверждает его структуру (рисунок 6). Структура соединений Vа подтверждается присутствием полос карбонильных групп в области 1702-1710 см-1  ИК спектра фракции 1б (Rf = 0,23), состоящей из Vа и VIIа (рисунок 3). О наличии углеводородных цепей С12, свидетельствует высокоинтенсивная линия резонанса метиленовых протонов в сильном поле спектра 1Н ЯМР.



Рисунок 6 - Схема масс-фрагментации соединения Vа

Соединения VIa и Vб с молекулярным ионом 294 соответствуют, скорее всего, замещенным фенантрена или антрацена (а также гетероциклическим структурам). Соединение VIIa по масс-спектру находится в согласии со сложными эфирами щавелевой кислоты и спиртов, например, октадецилового и пропилового (М+ 384), что подтверждается поочередным уходом молекул С=О и С2H4 при масс-фрагментации. Структуры веществ во фракциях 1а-в подтверждают данные спектров ЯМР 1Н.

Таким образом, при разделении на окиси алюминия смеси №1 в полученных фракциях 1а-в произошло следующее распределение веществ: 1а – алкилзамещенные бензолы IVа и VIа; 1б - карбонилсодержащие соединения, в том числе сложные эфиры фталевой и щавелевой кислот Vа и

VIIа; 1в – вещества VIIIа, соответствующие эфирам фталевой кислоты.

По данным хромато-масс-спектрометрии ЗВ, мигрирующих в водную среду (рисунок 3д,е), установлено, что из отхода в воду преимущественно переходят вещества Vа и VIа (рисунок 3), а из бетона - соединения Vа и VIIIa, последнее из которых можно отнести к сложным эфирам фталевой кислоты и спиртам с более разветвленным углеродным скелетом.

Образующиеся промежуточные производные непредельных и ароматических соединений Iа, IIа и Iб,IIб подтверждают возможность термокаталитических превращений метана и предельных углеводородов на силикагеле в производные бензола, нафталина, фенантрена, антрацена до углеродистого вещества (рисунок 7).



Рисунок 7 – Схема термокаталитических превращений метана и

углеводородов

Тем самым полициклические соединения разрастаются, формируя углеродистые твердые новообразования на поверхности силикагеля, снижая его адсорбционную емкость. Активность силикагеля как катализатора в превращении углеводородов обусловлена наличием на их поверхности кислотных ОН-групп, связанных как с атомами кремния, так и с входящими в состав силикагеля атомами металлов кристаллической решетки. Кроме отработанного силикагеля в процессе осушки газа образуется жидкая углеводородная фракция (рисунок 1). По результату разгонки конденсата по Энглеру он представляет собой по объему на 96% бензин с примесью (6% об.) керосиновой фракции.

Полученный бензин (более 60% конденсата) содержит легколетучие углеводороды. ИК спектры бензина и кубового остатка, имеющие полосы в области 3000-3100 см-1, свидетельствуют о наличии ароматических углеводородов в них, что также подтверждает каталитическое превращение углеводородов в ароматические производные (рисунок 7).

**Глава 3. Расчет класса опасности отработанного силикагеля**

При расчете класса опасности отхода УПГТ учтены выявленные нами загрязняющие силикагель вещества, а именно, *изо-*пропил- (Iб), диэтил- (IIб), *п*-метил-*трет*-бутил- (IIIа,б) , *п*-ди-*изо-*пропилбензолом (IVа,б) и дидодецилфталатом (Vа). Отход отнесен к третьему классу - умеренно опасному, что должно найти подтверждение биотестированием. Наибольший вклад вносят основные компоненты отхода: оксид кремния и углерод. Согласно Приказу МПР №511 от 15 июня 2001 года степень вредного воздействия на окружающую среду – средняя, а период восстановления экологической системы не менее 10 лет. В связи с этим обращение с таким видом отхода должно быть направлено на его обезвреживание и утилизацию.

**Глава 4. Получение ГЦПВ и бетона на его основе с использованием отхода**

Учитывая физико-химические свойства силикагеля в виде кремнеземсодержащего отхода, представляло интерес разработать рецептуру гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ), получить и исследовать свойства бетонов на его основе. ГЦПВ представляют собой композиции, состоящие из гипсового вяжущего (полугидрата сульфата кальция), портландцемента и пуццолановой (гидравлической) добавки. Эти смешанные вяжущие материалы отличаются от чистых гипсовых вяжущих материалов способностью к гидравлическому твердению и повышенной водостойкостью, что объясняется химическим взаимодействием активной минеральной добавки с гидроокисью кальция с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов.

В качестве кислых гидравлических добавок используют обычно такие материалы, как трепел, опоки, диатомит, активные вулканические породы и некоторые золы, содержащие активный кремнезем. Эти добавки, взятые в определенных соотношениях, во всех случаях предотвращают сульфоалюминатное разрушение гипсовых образцов на комбинированных вяжущих. Следует отметить, что не во всех регионах страны имеются сырьевые материалы, пригодные для получения ГЦПВ. Можно предположить, что добавка силикагеля, являющегося аморфным кремнеземом, будет оказывать такое же действие, как и применяемые кремнеземсодержащие добавки. Поэтому изучение возможности использования отработанного силикагеля в качестве гидравлической добавки в ГЦПВ оправданно, так как применение его решает и проблему сырья, и создания устойчивой экологически безопасной обстановки в окружающей природной среде утилизацией крупнотоннажного отхода установки осушки газа.

Характеристики силикагеля соответствуют свойствам пуццолановых добавок, применение которых улучшает свойства бетонов за счет такой их функции как снижение в водном растворе концентрации гидрокиси кальция до таких пределов, когда эттрингит возникает преимущественно в водной среде и способствует упрочнению образующейся структуры цементного камня. Это свойство впервые нами определено в растворах смесей цемента, отработанного силикагеля и полуводного гипса через 2, 3, 7, 14, 28 дней. Установлено, что и чистый, и отработанный силикагели вступают в реакцию с оксидом кальция в составе цемента и образуют нерастворимый в воде силикат кальция, из-за чего снижается концентрация гидроксильных групп от рН 12,30 до 7,30-7,87 и расход 0,01N раствора соляной кислоты на титрование щелочного раствора (таблица 3).

Таблица 3 - Изменение количества Са(ОН)2 в смесях цемента, гипса и силикагеля в воде

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Время эксперимента,  t, сут. | Объем HCl 0,01 N, пошедший на титрование раствора, Vср, см3  и pH раствора | | | | | |
| отход УПГТ | | силикагель | | без силикагеля | |
| Vср | pH | Vср. | pH | Vср. | pH |
| 2 | 1,30 | 12,31 | 1,10 | 12,30 | 3,43 | 12,90 |
| 3 | 1,25 | 12,20 | 1,05 | 12,20 | 3,40 | 12,88 |
| 7 | 0,93 | 11,38 | 0,64 | 10,00 | 3,25 | 12,81 |
| 14 | 0,73 | 9,63 | 0,48 | 9,00 | 3,12 | 12,75 |
| 28 | 0,55 | 7,87 | 0,36 | 7,30 | 3,03 | 12,50 |

Применимость силикагеля доказана получением опытных образцов при соотношении компонентов: портландцемент, строительный гипс и силикагель - 27,8, 55,5 и 16,7 %, соответственно. Часть образцов изготавливали с применением чистого силикагеля, а часть на отработанном силикагеле. Для замедления процесса схватывания гипсового вяжущего добавляли замедлитель – 2 % лимонную кислоту или 35 % водный раствор суперпластификатора С-3, при этом последний дополнительно уменьшает количество воды затворения при одной и той же подвижности смеси. Для увеличения коэффициента водостойкости добавляют карбонаты щелочных металлов, которые взаимодействуют с гидроокисью кальция, снижая его количество. Причем эта реакция протекает в ранние сроки, сразу после затворения вяжущего с водой, а в более поздние сроки с гидроокисью кальция начинает взаимодействовать силикагель, что значительно повышает коэффициент водостойкости образцов 10 и 11 (таблицы 4, 5).

Таблица 4 - Составы гипсоцементно-пуццолановой смеси с

добавками

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № состава | Состав | | | | | | |
| гипс строительный, г | вода, см3 | цемент, г | силикагель, г | отход УПГТ, г | лимонная кислота, см3 | Na2CO3, г |
| 9 | 720 | 340 | 180 | - | - | 3 | 3 |
| 10 | 670 | 340 | 140 | 90 | - | 4 | 3 |
| 11 | 670 | 340 | 140 | - | 90 | 4 | 3 |

Таблица 5 - Свойства гипсоцементно-пуццоланового бетона с

добавками

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № состава | Масса, г | Влажность, % | Средняя плотность влажных, кг/м3 | Средняя плотность сухих, кг/м3 | Предел прочности образцов при сжатии, σсж.,  МПа | | | Предел прочности образцов при изгибе, σизг., МПа | | Коэффициент  Водостойкости через 28 суток |
| влажных | | сухих через 28 сут. | через 2 ч | через 28 сут. |
| через 2 ч | через 28 сут. |
| 9 | 435 | 28 | 1720 | 1344 | 8,2 | 15,0 | 28,4 | 6,30 | 8,00 | 0,53 |
| 10 | 440 | 24 | 1740 | 1403 | 8,1 | 18,2 | 18,8 | 6,34 | 7,50 | 0,97 |
| 11 | 435 | 23 | 1720 | 1395 | 8,0 | 18,2 | 18,4 | 6,14 | 7,50 | 0,99 |

Изготовление опытных образцов осуществлялось последовательным смешением компонентов в активаторе для гидроактивации цемента в присутствии суперпластификатора С-3 или замедлителя, карбоната щелочного металла и воды в течение 2-8 минут со скоростью вращения вала 3000 об/мин. На втором этапе смесь выгружали в смеситель, куда добавляли полуводный гипс и отработанный силикагель, предварительно измельченный до удельной поверхности не менее 3000 см2/г, и перемешивали с получением однородной массы, из которой формовали изделия с последующей расформовкой после их затвердевания. Результаты испытаний показали высокий коэффициент водостойкости (таблица 5).

Термографический анализ отхода и образца бетона характеризует, прежде всего, способность выделять содержащую в нем свободную влагу при температуре 118,4 ºС, кристаллизационную воду при 154 ºС дегидратацией 1,5 молей воды из двуводного гипса СаSO4\*2Н2О и при 175 ºС - 0,5 молей из полуводного гипса. Пик при 730 ºС означает разложение гидросиликата кальция mCaO∙nSiO2·qH2O - продукта взаимодействия гидроокиси кальция с силикагелем, о чем свидетельствует отсутствие эндотермического эффекта при 500-530 ºС. Эффект при 979,4 ºС связан с дегидратацией гидросиликатов кальция, образующихся при гидратации портландцемента: 2(3CaO∙SiO2) + 6H2O = 3CaO 2SiO2 3H2O + 3Ca(OH)2. Повышение температуры разложения органической части в интервале температур 700-760 ºС в бетоне объясняется возможным гидролизом сложных эфиров карбоновых кислот (соединения Vа, VIIа, VIIIа) в щелочной среде с образованием кальциевых солей карбоновых кислот.

Экологическая безопасность бетона установлена проведением анализа подобно тому, как описано для отхода (глава 2). При этом исследовались водные вытяжки из продукта утилизации массой 100 г, как в виде одного куска готового образца-балочки, так и образцов в измельченном состоянии с диаметром частиц от 5 до 0,315 мм. При этом показано, что вымываемость в воду зависит от степени дисперсности продукта (рисунок 8): с уменьшением крупности частицы концентрация ЗВ в водной вытяжке бетона растет. Концентрация ЗВ, мигрирующих в водную среду из опытного образца, составляет в среднем 0,025 мг/л, что в 545 раз ниже по сравнению с концентрацией их в водной вытяжке из отхода. Этот факт указывает на надежное капсулирование ЗВ в процессе твердения ГЦПВ и обезвреживание отхода установки осушки газа.

Рисунок 8 - Зависимость концентрации ЗВ в воде от диаметра

частицы бетона

**Глава 5. Практическая реализация результатов исследования**

Для практической реализации результатов исследования разработана линия, включающая активацию цементной составляющей вяжущего при минимальных энергозатратах и способствующая расширению ассортимента выпускаемой продукции, использованию отходов производства, совмещению процесса получения вяжущего и изделий из него (рисунок 9). Линия включает следующее оборудование: 1 – бункер цемента, 2 - емкость для подачи воды, 3 - питатель цемента, 4 - устройство для подачи воды, 5- активатор, 6 - опоры, 7 - обечайки, 8 - тензодатчики, 9 - приводной вал, 10 -диск, 11 - электродвигатель, 12 - смеситель, 13 - питатель гипса, 14 - питатель отработанного силикагеля, 15 - бункер гипса, 16 - бункер отработанного силикагеля, 17, 18 - посты формования и расформовки изделий.

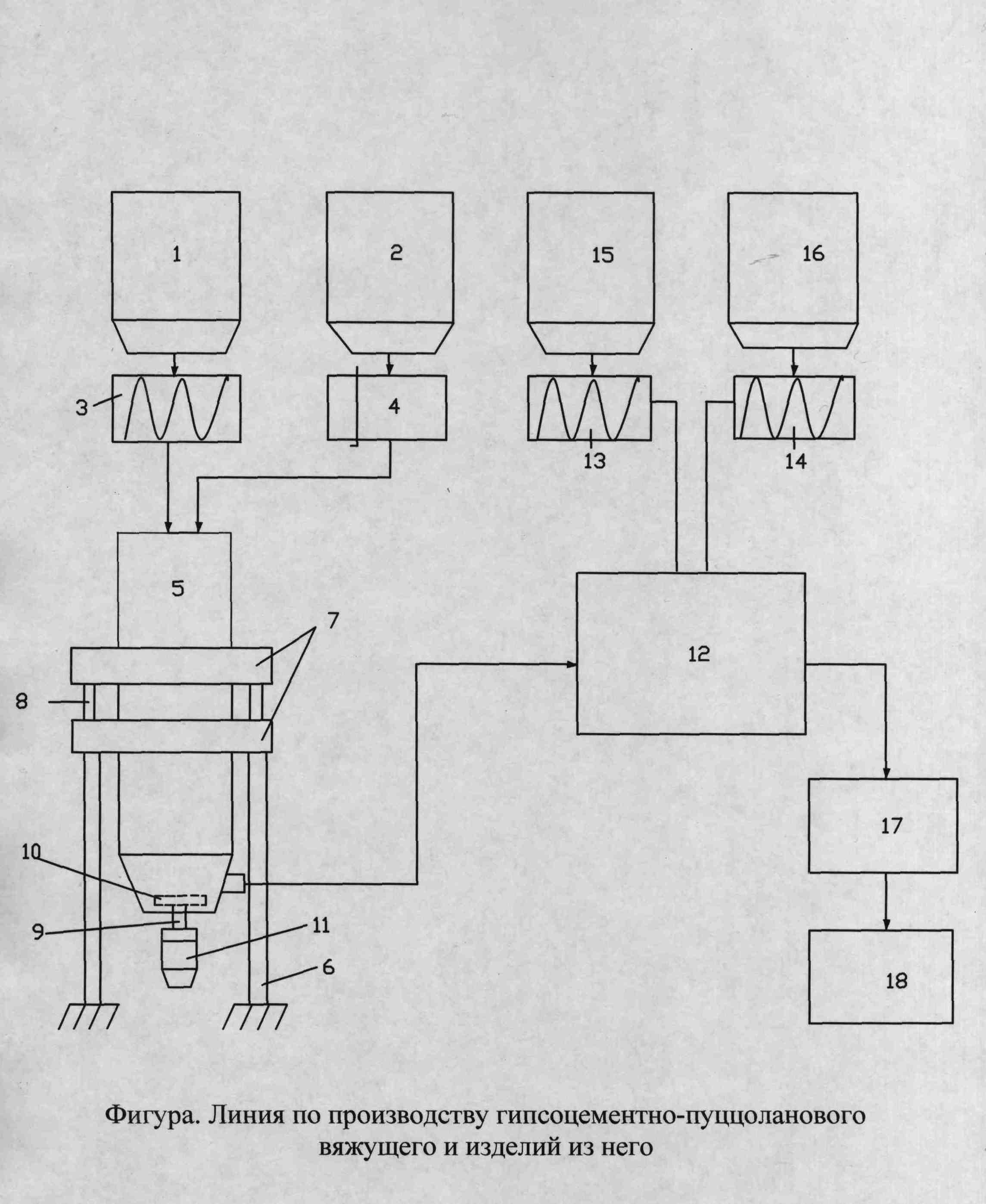


Рисунок 9 - Линия по производству бетона на основе ГЦПВ

В итоге найден новый путь применения отработанного силикагеля – отхода установки подготовки газа к транспорту в качестве ВМР – гидравлической добавки в ГЦПВ для получения водостойкого экологически безопасного бетона, применяемого во влажных помещениях.

**Основные выводы**

1. На основании исследования отработанного силикагеля как крупнотоннажного отхода при подготовке газа к транспорту получены данные о физико-химических свойствах отхода: водопоглощаемость, растворимость загрязняющих силикагель веществ и отложений в воде и органических растворителях, термоустойчивость.

2. Определено присутствие в отходе до 3,6 % сложной смеси экологически опасных органических веществ, извлеченных методом непрерывной экстракции хлороформом.

3. На основании исследования состава смеси экстрактов методом тонкослойной, колоночной, газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии предложены наиболее вероятные структуры веществ по данным 1Н ЯМР, ИК и масс-спектров в составе сложной смеси загрязнений силикагеля. С учетом выявленных вредных веществ в составе проведен расчет и установлен 3 класс опасности отхода, что обуславливает его экологическую опасность для окружающей среды.

4. Разработан метод определения количества загрязняющих силикагель веществ поступающих в окружающую природную среду из отхода и продукта его обезвреживания под воздействием атмосферной влаги, на основе ТСХ. Установлено надежное капсулирование вредных веществ при твердении бетона.

5. Разработан способ обезвреживания отработанного силикагеля экологически безопасным путем, используя его в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего в качестве гидравлической добавки. Получены опытные образцы бетона с высокими показателями прочности и коэффициентом водостойкости (К = 0,98), что позволяет использовать такие бетоны не только в сухих, но и во влажных условиях.

6. Предложены основы технологии получения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, изготовления бетона и строительных конструкций, отвечающих экологическим требованиям.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Косулина Т.П. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 1. Состав загрязнений, образующихся на силикагеле при подготовке природного газа к транспорту / Т. П. Косулина, Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2008. - №1. - С. 16-20.
2. Аль-Варис Я.А. Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов / Я.А. Аль-Варис, В.Ф. Черных, Т.П. Косулина, Т.А. Солнцева // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. - №1. – С. 31-37.
3. Косулина Т.П. О структуре загрязнений и классе опасности отработанного силикагеля – отхода газопереработки / Т.П. Косулина, Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева, А.С.Левашов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.- 2009. - №2. - С. 33-38.
4. Аль-Варис Я.А. Утилизация отработанного силикагеля твёрдого отхода, образующегося при осушке газа на КС / Я.А. Аль-Варис, Т.П. Косулина, О.Г. Волощук, Ю.П. Ясьян, В.Ф. Черных // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Материалы конференции. - Санкт-Петербург, 2006. - С. 273.
5. Косулина Т.П. Продукты утилизации отработанного силикагеля, образующегося при осушке природного газа, с получением строительных материалов / Т.П. Косулина, Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева, Ю.П. Ясьян, В.Ф. Черных // Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля: Сборник статей Х международной научно-практической конференции. - Пенза, 2006. - С. 3-5.
6. Аль-Варис Я.А. Новые технологии утилизации отработанного силикагеля, образующегося при осушке природного газа, с получением строительных материалов / Я.А. Аль-Варис, Т.П. Косулина, В.Ф. Черных // Нефтегазопереработка и нефтехимия-2006: Материалы международной конференции. - Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2006. - С. 248-249.
7. Косулина Т. П. Исследование состава загрязнений в отработанном силикагеле при осушке газа / Т.П. Косулина, Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева, Т.А. // Нефтегазопереработка и нефтехимия - 2007: Материалы международной конференции. - Уфа, 2007. - С. 379-380.
8. Аль-Варис Я.А. Получение экологически чистых материалов на основе отработанного силикагеля / Я.А. Аль-Варис, Т.П. Косулина, Т.А. Солнцева, В.Ф. Черных // Труды IV Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов. Т. 1. «Экология и природопользование». - Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. - С. 138-139.
9. Аль-Варис Я.А. Определение концентрации загрязняющих силикагель веществ методом ТСХ с использованием современных информационных технологий / Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева, Т.В. Винникова, О.М. Левченко, Т.П. Косулина // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: Материалы 2-й Международной конференции. - Астрахань, 2008. - С.125-128.
10. Пат. 74102. Линия по производству гипсоцементно-пуццоланового вяжущего / В.Ф. Черных, Т.П. Косулина, Я.А. Аль-Варис, Т.А. Солнцева, Е.И. Ермаков, Е.В. Шестакова. - №2008107463/22, Заявлено 28.02.08; Опубл. 20.06.08.