

УЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ СОЗДАНИИ ЭКОЗАЩИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Л.Б. Сватовская, Е.И. Макарова,
М. Абу-Хасан, С.В. Сулейманова

ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения», г. Санкт-Петербург

Рецензент С.И. Дворецкий

Ключевые слова и фразы: окружающая среда; резервы отходов; твердый продукт; утилизация отходов.

Аннотация: Показано, что прогноз и развитие новых технологий утилизации отходов может быть основан на учете энергетического (термодинамического) резерва системы 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.

Введение

Важнейшей 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 общест-

Сватовская Л.Б. – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС; Макарова Е.И. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС; Абу-Хасан М. – доктор технических наук, профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС; Сулейманова С.В. – аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС, г. Санкт-Петербург.

вом продуктов. В этой связи кажется оправданным положение о том, что фундаментальные подходы позволяют вскрыть резервы отходов и быть основанием создания комплексных технологий утилизации отходов.

Теоретический анализ

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

Под энергетическим (термодинамическим) резервом отходов предлагается рассматривать их энергосодержание, ΔH_{298}^0 . Идея использования энергорезерва для защиты окружающей среды связана с тем, что энергию из отходов можно извлечь в самопроизвольном процессе, то есть 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 формируют энергосодержание отходов и нефтезагрязнения, и он может быть использован вместо топлива или его части. Проведенный анализ отходов и некондиционного сырья 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 (табл. 1).

Таблица 1

Энергетические характеристики природных систем и отходов

Техногенное или природное сырье (основная фаза)	Энергосодержание ΔH_{298}^0 преимущественных фаз, кДж		Класс опасности
	на 1 моль	на 1 т	
Глина различных месторождений $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot 2H_2O$ (выемка грунта при подземном строительстве)	5764,68	$15,25 \cdot 10^6$	–
Песок SiO_2 (некондиционный)	901,9	$15,03 \cdot 10^6$	–
Ортофосфорная кислота (товарный продукт или отход) H_3PO_4	1289,26	$13,16 \cdot 10^6$	I
Отход суперфосфатного производства Na_2SiF_6	2849,72	$1,6 \cdot 10^7$	II
Железосодержащая пыль мартеновского производства FeO, Fe_2O_3, ZnO, MgO (пигмент РЭД)	821,9	$5,14 \cdot 10^6$	IV
Стружки и опилки черных металлов, загрязненные маслом	1499,3	$7,2 \cdot 10^6$	IV
Отходы нефтезагрязненного балластного щебня ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	4238,6	$15,25 \cdot 10^6$	III
Смазки технические (литол и подобные) – продукт чистки металлических поверхностей от нефтезагрязнений	456	$1,6 \cdot 10^6$	III

Таблица 2

**Изменение энергосодержания веществ в результате
химических реакций с $\Delta G^0_{298} < 0$**

Основная реакция	ΔH^0_{298} , 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	При получении безобжиговых материалов
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	
9) $\text{C}_2\text{S} + 1,17\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{SH}_{1,17}$	-21,6	
10) $\text{C}_3\text{A} + 15\text{H} \rightarrow 3/4\text{C}_4\text{A} \cdot \text{H}_{19} + 1/2\text{AH}$	-356,2	При получении обжиговых материалов с $t \geq 1000^\circ\text{C}$
11) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-890,3	
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	

Этот резерв возможно использовать одновременно для утилизации отходов, сохранения природных ресурсов (сырья и топлива, вместо которых используется отход) и для высвобождения земель.

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

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, во-первых, связывают ионы тяжелых металлов (ИТМ) в нерастворимые фосфаты; во-вторых, формируют искусственный камень, который обладает конструкционными и функциональными свойствами; в-третьих, также выделяют кремнегель (реакция 3), поэтому их можно рассматривать 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.

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.

В 1995 г. д-р хим. наук А.П. Нечипоренко предложила использовать индикаторный метод для количественной оценки способности твердого тела адсорбировать вещества определенной кислотно-основной природы. 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.

Было сделано предположение о взаимосвязи кислотно-основных свойств поверхности и адсорбции загрязняющих веществ разной природы на ней (табл. 3).

Тогда, если прогноз табл. 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 дальнейшем нами использованы области pK_a 0–7 и 7–14, как области, сорбирующие нефтезагрязнения и ИТМ.

Исследования показали, что песок не имеет полос поглощения в областях 0–7 и 7–14. Поэтому в этой системе оценок он не может быть сорбентом для ИТМ и нефтезагрязнений, что известно и из практики. Действительно, пропускание марганецсодержащего раствора через пески разных месторождений не показало адсорбции и изменения спектра распределения центров адсорбции (РЦА).

В то же время спектр РЦА гранулированного шлака Череповецкого комбината 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. Гранитный отсев способен к сорбции нефтезагрязнений, так как имеет полосу высокой интенсивности в области 0–7. То есть гранитный отсев в этой системе прогнозируется как активный сорбент нефтепродуктов, кроме того, гранитный отсев, судя по спектру, способен связывать ИТМ,

Таблица 3

Прогнозирование экозащитных свойств поверхности твердых отходов по наличию центров адсорбции

Область pK_a	Группа	Тип загрязнения, сорбируемого центром
Льюисовские основные центры $-7-0$	$D\downarrow\uparrow$	Электронноакцепторные соединения, образующие донорно-акцепторную связь (амины, органические катионы и др.)
Бренстедовские кислотные центры $0-7$	H^+	Нефтепродукты
Бренстедовские основные центры $7-14$	OH^-	Ионы тяжелых металлов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и т.д., образующие гидроксиды
Льюисовские кислотные центры свыше 14	$A\Box$	Электронно-донорные соединения, соединения основного характера (различные анионы)

но в меньшей степени, чем граншлак. При такой постановке исследования экозащитных свойств поверхности твердых отходов оказался интересным вопрос – можно ли усилить эти свойства твердого отхода.

Для увеличения экозащитных свойств была использована электронно-лучевая обработка поверхности твердого отхода. Исследования выполнены 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 поглощательной емкости. При этом выявлена прямая зависимость между сорбционной емкостью и величиной поглощенной дозы. Анализ РЦА на поверхности песка контрольного и модифицированного (100 кГр) и РЦА на поверхности шлака контрольного и модифицированного (500 кГр) выявил увеличение интенсивности спектров у песка и шлака в областях pK_a 0–7 и pK_a 7–14.

Полученные результаты

На основе расчетов термодинамических резервов отходов (см. табл. 1, 2) предложена комплексная технология создания моющего средства для отмывки металлических поверхностей на транспорте с последующей 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.

На основе отхода кремнефторида натрия получено модифицированное моющее средство, названное «ПКФ».

Исследования показали, что в сравнении с рядом наиболее применяемых в промышленности моющих средств, ПКФ имеет лучшие технологические показатели. Достоверность опытных исследований была подтверждена промышленным испытанием ПКФ на ряде транспортных объектов. Отработанный моющий раствор предлагается полностью использовать при производстве строительных материалов. В табл. 4 представлены показатели эффективности применения моющего средства (МС).

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

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 металлических 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 °С (у аналогов 50...80 °С), вследствие этого экономия электроэнергии

Таблица 5

Экономический эффект от переработки промышленных отходов

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

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 (см. табл. 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.

Анализ водных вытяжек из образцов полученных керамических и фосфатных материалов свидетельствует о том, что достигнута безопасная утилизация отработанных моющих растворов и других отходов.

Выводы

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, моющих растворов, не содержащих ПАВ для очистки нефтезагрязненных металлических поверхностей и их утилизации, а также при получении строительной керамики со сниженным расходом топлива.

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.

Список литературы

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

2. Термодинамические и электронные аспекты свойств композиционных материалов для строительства и экозащиты / Л.Б. Сватовская [и др.] // под научн. ред. Л.Б. Сватовской. – СПб. : ОАО «Изд-во Стройиздат СПб», 2004. – 176 с.

Accounting of Substances Energy Properties and Peculiarities of Electronic Structure of Solid Products Surface in Production of Environment Protection Technologies

**L.B. Svatovskaya, E.I. Makarova,
M. Abu-Khasan, S.V. Suleimanova**

*St. Petersburg State University of Ways of Communication,
St. Petersburg*

Key words and phrases: environment; waste reserves; solid product; waste utilization.

Abstract: The paper deals with forecasting and development of advanced technologies for waste utilization, which can be based on accounting of energy (thermo-dynamic) reserve of the system and peculiarities of electronic structure of solid waste surface. Negative shift of the system energy content in spontaneous reactions for standard conditions ΔH_{298}^0 , при $\Delta G_{298}^0 < 0$ is offered as energy reserve. As nature reserve it is proposed to study its donor-acceptor properties which can be revealed by indication method of adsorption centers location.

© Л.Б. Сватовская, Е.И. Макарова,
М. Абу-Хасан, С.В. Сулейманова, 2008