

УДК 574

М. Ю. Савельева

Петербургский государственный университет путей сообщения

**НОВЫЕ ДЕТОКСИКАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ
ДЛЯ ТРАНСПОРТНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА**

В статье рассмотрены вопросы защиты окружающей среды от таких загрязнений, как ионы тяжелых металлов и нефтепродукты. Для этих целей предлагается использовать различные строительные материалы, у которых обнаружены детоксикационные свойства.

ионы тяжелых металлов, нефтезагрязнения, защита окружающей среды, поглотительная способность, геозащитные свойства.

Введение

В основе большинства технологий защиты литосферы от различных по природе загрязнителей лежит прием использования активных веществ, которые способны поглощать те или иные загрязнения. Такой прием используется при сорбционной водоочистке или водоподготовке, при очистке промышленных выбросов в атмосферу, при некоторых способах защиты почв от загрязнения. Однако до настоящего времени это были вещества, которые специально создавались для этих целей.

В условиях повышения антропогенной нагрузки на биосферу необходимы исследования, направленные на обнаружение у известных материалов или изделий, например строительных материалов, новых свойств, таких как способность поглощать ионы тяжелых металлов и нефтепродуктов, которые позволят расширить области их применения. В данной работе рассмотрены некоторые детоксикационные свойства строительных материалов силикатной и сульфатной природы.

1 Детоксикация ионов тяжелых металлов продуктами сульфат-кальциевой и силикат-кальциевой природы

В настоящее время благодаря исследованиям, проводимым на кафедре «Инженерная

химия и естествознание» ПГУПС, обнаружены свойства материалов, составляющих основу различных строительных изделий, поглощать ионы тяжелых металлов [1]– [5].

Было выяснено, что детоксикационная способность зависит от таких факторов, как степень измельчения веществ и скорость фильтрации, исходная концентрация ионов тяжелых металлов в растворе, статические или динамические условия, природа веществ.

В таблице 1 представлены данные по определению оптимальной скорости фильтрации и степени измельчения (зернения). Через силикатсодержащие отходы пропускали раствор, содержащий ионы марганца с концентрацией 1 мг/л (10 ПДК), при указанных скоростях и различном зернении, пропуск принимался на уровне ПДК (0,1 мг/л).

Данные таблицы свидетельствуют: чем меньше скорость фильтрации и размер частиц, тем больший объем раствора, содержащего ИТМ, можно пропустить через вещество для его очистки.

Зависимость ёмкости веществ от исходной концентрации связана с механизмом поглощения ИТМ и остаточной концентрацией вещества в растворе. В таблице 2 представлены данные об изменении ёмкости при различных исходных концентрациях ИТМ в растворе.

Данные таблицы показывают: чем ниже исходная концентрация, тем меньше остаточная концентрация ИТМ в растворе, при этом уменьшается ёмкость вещества, что

ТАБЛИЦА 1. Данные по выбору оптимального режима исследования силикатсодержащих отходов

Зернение, мм	Объем пропущенного модельного раствора, л											
	Бетон			Пенобетон			Хлорит-содержащий щебень			Доменный гранулированный шлак		
	Скорость фильтрации, м/ч											
0,114–0,315	25	24	9	31	31	19	9	9	3	21	21	10
0,315–0,630	24	23	7	30	30	17	7	7	3	22	22	9
0,630–1,250	7	7	3	9	9	5	3	2	1	6	5	2

ТАБЛИЦА 2. Зависимость статической ёмкости пеногипса от исходной концентрации раствора, содержащего ионы кадмия

Масса, г	Концентрация раствора Cd(NO ₃) ₂ , моль/л	Исходная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Ёмкость, мг/г
1	10–6	0,042	0,007	0,004
1	10–5	1,620	1,249	0,037
1	10–4	12,786	2,935	0,985
1	10–3	162,817	84,093	7,872
1	10–2	1537,309	989,217	54,809

косвенно свидетельствует о процессе хемосорбции. При выборе веществ для геозащиты от ИТМ необходимо учитывать реальные их концентрации в стоках и почвах и значения предельно-допустимых концентраций.

Высокие концентрации ионов тяжелых металлов свойственны залповым или аварийным сбросам. В реальных рабочих условиях превышение нормативов ПДК происходит в 10–15 раз. Такие значения характерны для поверхностных стоков промплощадок, для стоков от железнодорожного полотна, для стоков после локальных очистных сооружений [6].

Предельно-допустимые концентрации некоторых тяжелых металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования имеют следующие значения: Cd²⁺ – 0,001 мг/л, Cu²⁺ – 1,0 мг/л, Pb²⁺ – 0,03 мг/л, Ba²⁺ – 0,1 мг/л.

Исследования детоксикационных свойств можно проводить как в статических (путем перемешивания в фиксированном объеме

жидкости), так и в динамических (путем фильтрации) условиях.

Ёмкость рассчитывалась по формуле Гиббса [7]:

$$a = (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) \cdot V/m,$$

где a – сорбционная ёмкость, мг/г;

$C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ИТМ в модельном растворе, мг/л;

$C_{\text{кон}}$ – конечная концентрация ИТМ в модельном растворе, мг/л;

V – объем раствора, л;

m – масса, г.

С учетом данных таблицы 1 становится очевидно, что ёмкость в динамических условиях будет выше, чем в статических, однако для практического применения веществ более важны данные по динамической ёмкости (табл. 3).

Приведенные данные свидетельствуют, что вещества силикатной и сульфатной природы, а также строительные материалы на их основе могут быть использованы не только

ТАБЛИЦА 3. Результаты исследования геозащитных свойств силикатсодержащих материалов

Название материала	Статическая ёмкость, мг/г					
	Cu (II)	Cd (II)	Fe (III)	Mn (II)	Ni (II)	Cr (III)
Пенобетон	2,20	2,50	2,70	2,30	2,10	2,20
Бетон	1,10	1,20	1,30	1,10	1,00	1,20
Динамическая ёмкость, мг/г						
Пенобетон	2,06	2,12	2,32	2,05	1,90	2,12
Бетон	0,60	0,79	0,45	0,78	0,98	0,98

по своему прямому назначению (для строительства зданий и сооружений), но и для защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов.

2 Детоксикация нефтепродуктов с помощью строительных изделий силикатной природы

В отличие от применения природных сорбентов, при использовании силикатных пористых материалов, например пенобетонов, есть возможность учитывать физико-химические особенности загрязнителя и применять для их поглощения материалы с различными физико-механическими свойствами, например различной плотности.

К преимуществам неавтоклавных пенобетонов как основы для развития ассортимента превентивных средств защиты литосферы можно отнести, во-первых, широкие возможности варьирования эксплуатационных характеристик за счет структурных особенностей и технологических параметров изготовления, во-вторых, возможность использования отходов производств, например золы ТЭЦ, при изготовлении пенобетонов, в-третьих, возможность дальнейшей полезной утилизации использованного пенобетона, например в качестве наполнителя [6].

Пенобетон и изделия на его основе с учетом их структурных особенностей способны обеспечить избирательное поглощение по отношению к нефтепродуктам различной плотности в присутствии воды, кроме того, дают возможность регулировать удержива-

ющую способность материала и его поглотельную ёмкость, которая является одной из определяющих характеристик при оценке эксплуатационных свойств.

Как правило, большинство исследователей проводят оценку поглотительной способности весовым методом, однако стандартизированная методика оценки данной характеристики в отношении нефтепродуктов отсутствует, что затрудняет проведение сравнительной оценки поглотительных свойств различных материалов. Поэтому нами были проведены исследования по выбору оптимальных параметров для изучения поглотительных свойств материалов.

Для исследования был выбран пенобетон плотностью 500 кг/м³, размер образцов составил 10 × 10 мм. Образец взвешивают и при помощи пинцета помещают в стакан ёмкостью 50 мл исследуемого вещества, в качестве которого было выбрано машинное масло (отработанное). Затем образец закрепляют в вертикальном положении для свободного стекания нефтепродукта с его поверхности и через 5 минут производят взвешивание.

Через 30 минут образец взвешивают повторно для определения удерживающей способности.

Расчет поглотительной ёмкости A_c и удерживающей ёмкости A_y производится по формулам:

$$A_c = (m_1 - m_0) : m_0;$$

$$A_y = (m_2 - m_0) : m_0,$$

где m_0 – масса образца, г;

m_1 – масса образца с поглощенным нефтепродуктом после пятиминутного свободного стекания загрязнителя, г;

m_2 – масса образца с поглощенным нефтепродуктом после тридцатиминутного свободного стекания загрязнителя, г.

Время контакта сорбента с жидкостью составляло от 5 до 300 секунд, результаты исследования приведены в таблице 4.

Результаты эксперимента показывают, что увеличение времени контакта свыше 1 минуты нецелесообразно, так как повышения удерживающей способности не происходит.

Было определено оптимальное время стекания загрязнений (результаты представлены в табл. 5), при этом время контакта составляло 1 минуту.

По результатам было принято оптимальное время для стекания загрязнений (4 часа) и при выбранных условиях определены ёмкости образцов при взаимодействии с различными типами загрязнений.

В таблицах 6–8 приведены данные исследований пенобетона плотности 400 при взаимодействии с различными типами загрязнений.

Были проведены исследования по определению ёмкости пенобетонов различных плотностей с маслами: компрессорным, промышленным, турбинным – и мазутом. Удерживающая ёмкость материалов составила от 0,6 до 1,5 г/г. Было определено, что при увеличении пористости материала (уменьшении плотности) ёмкость материалов увеличивается за счет более интенсивного капиллярного подсоса.

Для дополнительного обоснования времени контакта пенобетона с нефтепродуктом и времени свободного стекания жидкости с поверхности образца были проведены исследования кинетики поглощения пенобетоном нефтепродуктов. Для этого образцы одной плотности помещали в нефтепродукт на различное время и затем взвешивали после пятиминутного стекания, при этом фиксировалась разница в приросте массы образца Δm (рис. 1).

Поглотительная способность капиллярно-пористой структуры максимально реализуется на первой стадии процесса практически в течение первых нескольких секунд контакта образцов с нефтепродуктами и с

ТАБЛИЦА 4. Выбор времени контакта

Время контакта, с	m_1 , г (время стекания 5 мин)	m_2 , г (время стекания 30 мин)	Поглотительная ёмкость A_c , г/г	Удерживающая ёмкость A_y , г/г
5	15,2	15,2	0,23	0,23
10	14,7	14,7	0,37	0,37
30	14,5	14,4	0,34	0,33
60	16,6	16,4	0,46	0,44
300	16,5	16,4	0,45	0,41

ТАБЛИЦА 5. Определение оптимального времени стекания

Время стекания, ч	m_1 , г	m_2 , г	Сорбционная ёмкость A_c , г/г	Удерживающая ёмкость A_y , г/г
0,5	14,1	13,8	0,31	0,28
1,0	15,7	15,3	0,33	0,30
4,0	15,1	14,9	0,42	0,41
6,0	13,3	13,0	0,40	0,39
24,0	15,5	15,1	0,41	0,40

ТАБЛИЦА 6. Ёмкость пенобетона плотности 400 кг/м³ при контакте с мазутом марки М-100

m_1 , Г	m_2 , Г	Поглотительная ёмкость A_c , г/г	Удерживающая ёмкость A_y , г/г
12,7	12,3	0,74	0,68
15,2	14,6	0,75	0,68
12,4	11,7	0,72	0,63
15,6	15,1	0,73	0,67
17,1	15,6	0,78	0,65

ТАБЛИЦА 7. Ёмкость пенобетона плотности 400 кг/м³ при контакте с компрессорным маслом

m_1 , Г	m_2 , Г	Сорбционная ёмкость A_c , г/г	Удерживающая ёмкость A_y , г/г
18,7	18,3	1,05	1,01
17,2	16,8	0,98	0,93
17,0	16,5	0,98	0,92
16,4	16,3	0,91	0,90
15,6	15,3	0,99	0,96

ТАБЛИЦА 8. Ёмкость пенобетона плотности 400 кг/м³ при контакте с индустриальным маслом

m_1 , Г	m_2 , Г	Сорбционная ёмкость A_c , г/г	Удерживающая ёмкость A_y , г/г
15,5	15,2	0,78	0,75
15,7	15,6	0,74	0,73
19,0	18,6	0,76	0,72
17,5	17,0	0,73	0,68
18,3	17,1	0,85	0,72

увеличением времени выдерживания образца в испытательной среде практически не изменяется. Это связано с тем, что в этот момент происходит интенсивное механическое заполнение широких пор в структуре образца. Эта стадия процесса является определяющей для оценки поглотительной способности.

Из литературных источников известно [2], что на поглотительную ёмкость оказывает влияние температурный фактор. По-

нижение температуры окружающей среды ухудшает эксплуатационные свойства и снижает поглотительную ёмкость веществ. Россия отличается сложными климатическими условиями, на большей части ее территории, где добывают, перерабатывают и перевозят нефтепродукты, низкие температуры держатся более пяти месяцев в году. Именно поэтому нами были проведены исследования кинетики поглощения нефтепродуктов при температуре минус 18 °С (рис. 2).

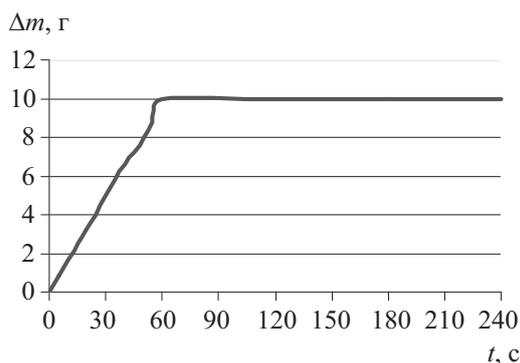


Рис. 1. Кинетика поглощения дизельного масла при температуре 25 °С

Характер полученных зависимостей свидетельствует о том, что поглотительные свойства пенобетонов с понижением температуры окружающей среды практически не изменяются. Но температурный фактор влияет на скорость процесса поглощения. При отрицательных температурах скорость процесса замедляется. Максимальное насыщение пенобетона нефтепродуктом при плюс 25 °С достигается за одну минуту, а при минус 18 °С – в течение двух с половиной минут. Это изменение кинетики процесса связано с влиянием температуры на вязкость загрязнителя, что следует учитывать на практике при работе в условиях низких температур и для разработки рекомендаций по их применению в качестве технических средств защиты лито- и гидросферы.

Таким образом, в отличие от природных сорбентов, пенобетон и материалы на его основе благодаря специфике своей структуры, возможности управления его физико-механическими свойствами, дешевизне и доступности является перспективной основой для создания нового поколения современных технических средств и технологий защиты окружающей среды от загрязнения ее нефтепродуктами.

Применение ассортимента новых превентивных средств и ресурсосберегающей технологии защиты может практически помочь в реализации концепции защиты окружающей среды в рамках одного из приоритетных направлений развития науки, технологии и техники в РФ, а именно «Экология и ресур-

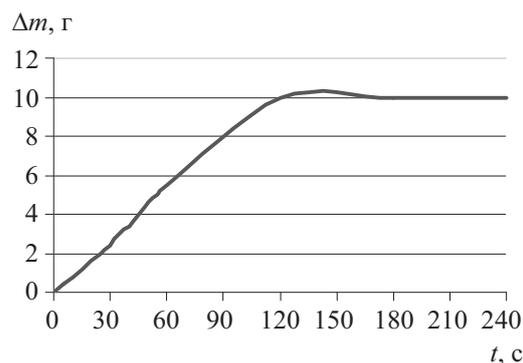


Рис. 2. Кинетика поглощения дизельного масла при температуре минус 18 °С

сосбережение», и ослабить негативное влияние на окружающую среду нефтегазового и транспортного комплексов.

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют, что такие пористые строительные материалы силикатной природы, как пенобетон, являются перспективными для создания превентивных технологий защиты почв и техногенных грунтов от распространения нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов при строительстве или реконструкции промышленных объектов различного назначения.

Библиографический список

1. Патент № 2152360 Российская Федерация МКИ6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ очистки сточных вод от ионов металлов / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Панин А. В., Тарасов А. В., Смирнова Т. В., Смирнов А. В.; патентозаявитель и патентообладатель ПГУПС. – № 98116012; заявл. 24.08.98; опубл. 10.07.2000, Бюл. № 34. – 2004.
2. Патент № 2283815 Российская Федерация МКИ6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Тенирядко А. А., Масленникова Л. Л.; патентозаявитель и патентообладатель ПГУПС. – № 2283815; за-

явл. 28.02.2005 ; опубл. 20.09.2006, Бюл. № 18. – 2002.

3. **Патент** № 2327647 Российская Федерация МКИ6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ очистки сточных вод от ионов меди / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Соловьева К. Ю., Смирнова Т. А., Пузанова Ю. Е. ; патентозаявитель и патентообладатель ПГУПС. – № 2007112570/15 ; заявл. 04.04.2007 ; опубл. 27.06.2008, Бюл. № 18. – 2008.

4. **Патент** № 2360732 Российская Федерация МКИ6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Пузанова Ю. Е. ; патентозаявитель и патентообладатель ПГУПС. – № 2008122306/15 ; заявл. 03.06.2008 ; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 19. – 2009.

5. **Патент** № 2367611. Способ очистки сточных вод / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Пузанова Ю. Е. ; патентозаявитель и патентообладатель ПГУПС. – № 2008102185/15 ; заявл.

21.01.2008 ; опубл. 20.09.2009, Бюл. № 19. – 2009.

6. **Утилизация** отходов ТЭЦ при получении нового строительного материала / А. М. Сычева, М. В. Шершнева, Ю. Е. Пузанова, В. Н. Сурков // Экология и промышленность России. – 2009. – № 5. – С. 50–52.

7. **Использование** продуктов разрушения тяжелых бетонов для повышения прочности грунтов и снижения их пучинистости / М. В. Шершнева, Ю. Е. Пузанова // Естественные и технические науки. – 2008. – № 3 (35). – С. 274–276.

8. **Концепция** защиты водных объектов от негативного воздействия поверхностного стока с селитебных территорий / О. Р. Ильясов. – Екатеринбург : УрГУПС, 2003. – 19 с.

9. **Инженерно-химические решения** по ликвидации нефтезагрязнений на ж.-д. транспорте / Л. Б. Сватовская, М. Н. Латутова, Л. Г. Лукина. – СПб. : ПГУПС, 2009. – 20 с.