

References

1. Atlas prirodnyh i tehnogennyh opasnostej v Rossijskoj Federacii / pod red. S. K. Shojgu. – M. : Ipc "Dizajn. Informacija. Kartografija", 2005. – 270 s.
2. En'shina S. A. Vlijanie razrabotki mestorozhdenij strojmaterialov na r. Obi na sostojanie gidrofauny / S. A. En'shina, D. P. Pomeranceva // Jerozija pochv i ruslovyje processy. – 2003. – Vyp. 14. – S. 161–163.
3. Ivanov I. P. Inzhenernaja geodinamika / I. P. Ivanov, Ju. B. Trzhcinskij. – SPb. : Nauka, 2001. – 416 s.
4. Inzhenernaja geologija SSSR. Platformennye regiony Evropejskoj chasti SSSR. – M. : Nedra, 1991. – Kn. 2. – 357 s.
5. Informacionnyj bjulleten' o sostojanii neдр na territorii Rossijskoj Federacii. – M. : GEOINFORMMARK, 2009. – Vyp. 32. – 212 s.
6. Karta obespechennosti Rossii podzemnymi vodami hozjajstvenno-pit'evogo naznachenija masshtab 1 : 5 000 000 / gl. red. V. P. Orlov, Je. K. Burenkov, G. S. Vartanjan. – M., 1994.
7. Transformacija jekologicheskijh funkcij litosfery v jepohu tehnogeneza / pod red. V. T. Trofimova. – M. : Noosfera, 2006. – 720 s.
8. Truhin V. I. Osnovy jekologicheskijh geofiziki / V. I. Truhin, K. V. Pokazeev, V. E. Kunicyn, A. A. Shrejder. – M. : Fizicheskij fakul'tet MGU, 2000. – 292 s.
9. Jekologicheskie funkcii litosfery / V. T. Trofimov, D. G. Ziling, T. A. Baraboshkina [i dr.] ; pod red. V. T. Trofimova. – M. : MGU, 2000. – 432 s.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ШЛАМОВ И ПОЛУЧЕНИЯ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ

Исакулов Байзак Разакович, кандидат технических наук, доцент, Актюбинский университет им. С. Баишева, 030000, Казахстан, г. Актюбе, ул. Бр. Жубановых, 302а, ОО «Актюбинский эколог», e-mail: edu_ausb@mail.kz

Сарсенов Арыстан Мухамбетович, доктор технических наук, профессор, директор научного центра, Актюбинский университет им. С. Баишева, 463000, Казахстан, г. Актюбе, ул. Маресьева, 105, e-mail: sarsenova_madina93@mail.ru

Монотоннажные отходы, некоторые из которых токсичны, практически не утилизируются из-за отсутствия эффективных ресурсо- и природосберегающих способов их детоксикации и вторичного использования. В работе рассматриваются основы новых безотходных технологий детоксикации и комплексного использования отходов.

Ключевые слова: отходы, бетон, очистка вод, арболит.

UTILIZATION SOLID WASTES FOR NEUTRALIZATION TOXIC CINDERS AND OBTAINING BUILDING MATERIALS

Isakulov Bajzak R., C.Sc. in Technic, Senior Lecturer, University of Aktobe of S. Baishev, 302a Br. Zhubanovyh st., OO "The Aktyubinsk ecologist", Aktobe, 030000, Kazakhstan, e-mail: edu_ausb@mail.kz

Sarsenov Arystan M., D.Sc. in Technic, Professor, University of Aktobe of S. Baishev, 105 Maresev st., Aktobe, 463000, Kazakhstan, e-mail: sarsenova_madina93@mail.ru

Monotonnazhnye waste, some of which are toxic, practically utilized because of the lack of efficient resource and environmentally safe ways to detox and re-use. This paper examines the foundations of new waste technologies detoxification and comprehensive utilization of waste.

Key words: waste, concrete, cleaning waters, arbolite.

В западном Казахстане накоплены и продолжают накапливаться на действующих предприятиях следующие отходы переработки промышленного сырья в виде шламов, сточных вод и твердых веществ [3, 6, 7, 13]:

1) хромосодержащий шлам Актюбинского завода хромовых соединений (АЗХС) следующего среднего состава в (%): Cr O₃ общий – 9,8; Cr O₃ водорастворимый – 3,4; (Cr O₃ – 8,0) Cr₂O₃ кислоторастворимый – 1,6; CaO акт. – 2,37; CaO общ. – 21,4; MgO – 35,7; Fe₂O₃ – 192; Al₂O₃ – 2,85; SiO₂ – 4,8; остальное – вода;

2) бор- и магнийсодержащие сточные воды бывшего АО «Фосфохим» (г. Алга, Актюбинская область), содержащие (мг-экв/л): хлориды – 8,5; сульфат – 29,8; фторид – 0,6; кальций – 14,0; магний – 14,2; оксид калия 7,90 мг/л; оксид фосфора – 55 мг/л; сумма солей – 2,54 %;

3) техническая сера – побочный продукт очистки нефти Жанажольского месторождения с чистой 99,06 %, массовая доля золы – 0,40 %; массовая доля летучих органических веществ – 0,53 %; массовая доля влаги – 0,01 %;

4) пиритные огарки бывшего АО «Фосфохим», состоящие главным образом из смеси оксидов железа (II, III) Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃), с содержанием железа 40–63 %, и примесей серы 1 ÷ 2 %; остальное – оксиды цветных металлов;

5) мелкая фракция (отсевы) бурых углей Момытского месторождения бурых углей Актюбинской области со средней зольностью равной 10 %, и содержанием летучих веществ 20 %. По отношению к горючей массе элементарный состав угля (%) составляет: С – 70,0; Н – 5,5; О – 23,5; N – 1,0; теплотворная способность – 6580 (ккал/кг).

При получении сырьевых смесей для производства бетонов использован принцип взаимной нейтрализации химически вредных веществ, находящихся в промышленных отходах, при окислительно-восстановительных реакциях, комплексообразовании, полимеризации, образовании нерастворимых соединений [1, 3, 4, 6, 7, 9–13, 15, 16]. После этих реакций образуются нетоксичные вещества.

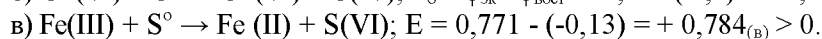
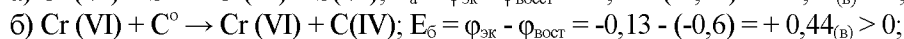
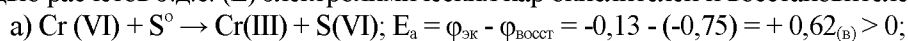
В ряде случаев процессы детоксикации и активации, как показано ниже, приводят к улучшению эксплуатационных и качественных характеристик получаемых строительных материалов. Наиболее токсичными веществами в этих отходах являются соединения хрома и бора [3, 6, 7, 13].

В выбранных нами вышеперечисленных отходах в качестве окислителей выступают хром шестивалентный и железо в степени окисления три (в виде Fe₂O₃), а восстановительными свойствами обладают элементарная сера, отсев бурых углей и железо в степени окисления два (в виде FeO). Бор в виде борной кислоты имеет выраженную способность к комплексообразованию с органическими веществами, имеющими парные оловые (диоловые) гидроксогруппы [13].

Предварительно была проведена термодинамическая оценка вероятности прохождения химических реакций между указанными компонентами про-

мышленных отходов, в шламах с помощью стандартных термодинамических величин и электрохимических потенциалов [7].

Расчеты по реакциям связывания соединений хрома (VI) и железа (III) с помощью расчетов э.д.с. (E) электрохимических пар окислителей и восстановителей:



Анализ вычисленных значений э.д.с. электрохимических систем по нормальным электродным потенциалам показывает, что реакции (а), (б), (в) возможны, т.к. величина э.д.с. $E > 0$ (положительна). Трехвалентное железо способно окислять серу, переходя затем в двухвалентное железо. Сера, являясь многотоннажным отходом сероочистки нефтегазового сырья, является относительно недорогим продуктом [10], что расширяет возможности ее технологического применения в промышленном масштабе.

Следует отметить, что хромсодержащие шламы имеют $\text{pH} > 7$ (щелочную реакцию водной вытяжки) [13].

Величины стандартных энтальпий ΔH° и энтропий ΔS° при температуре 298 °K, взятые из литературы [1, 7], даны в таблице.

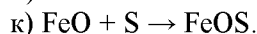
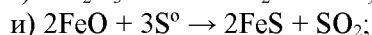
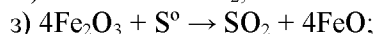
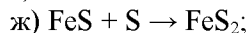
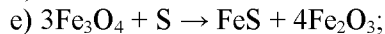
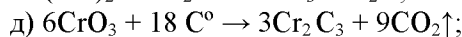
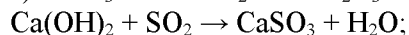
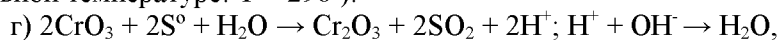
Таблица

Значения стандартных энтальпий ΔH°_{298} и энтропий ΔS°_{298} для веществ, участвующих в реакциях

Вещество	ΔH°_{298} ккал/моль	ΔS°_{298} ккал/град·моль (2-ат)	Вещество	ΔH°_{298} ккал/моль	ΔS°_{298} ккал/град·моль (2-ат)
CrO ₃	-142,1	17,2	Fe ₃ O ₄	-266,5	35,0
CO ₂	-94,0	51,1	FeS	-22,8	16,1
Cr ₂ O ₃	-273,0	19,4	Fe ₂ O ₃	-145,2	21,5
Cr ₂ C ₃	-21,0	–	FeS ₂	-38,8	12,7
SO ₂	-71,0	59,2	FeO	-64,5	13,4

Расчеты изменения термодинамических величин в химических реакциях осуществлялись по формулам: $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{298 (\text{конечных})} - \sum \Delta H^{\circ}_{298 (\text{переходных})}$

При механическом истирании и перемешивании серы и углерода с оксидами хрома и железа в присутствии воды в щелочной среде возможны следующие реакции окисления – восстановления (расчеты по величинам изменения стандартных термодинамических потенциалов проводились при нормальной температуре: $T = 298^{\circ}$):



Расчитанные величины энтальпий приведены ниже с указанием знака тепловых эффектов.

Обозначения реакций: (г), (д), (е), (ж), (з), (и), (к).

Величина ΔH (ккал): -130,8; -706,4; 195,9; -16,0; -38,6; 12,4; 20,8.

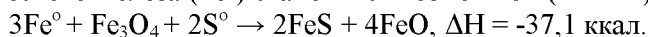
Из сравнения вычисленных значений друг с другом и их знака можно сделать вывод, что реакции (е), (и), (к) в принципе термодинамически невозможны, а остальные могут протекать при обычной температуре. Наиболее вероятны реакции (д) и (г), т.к. имеют наибольшие отрицательные значения ΔH . Следует отметить, что целесообразно проводить реакцию в присутствии воды, тогда ионы водорода в реакции (г) будут связываться в нейтральные молекулы воды в щелочной среде, а диоксид серы в молекулы соли Ca SO_3 .

Кроме того, из таблицы следует, что энтропийный фактор ΔS (кал/град*моль) для этих реакций в конденсированной фазе не будет иметь решающего, определяющего ход реакции значения, т.к. направление процесса определяет тепловой эффект ΔH , имеющий размерность (ккал/моль) и, соответственно, на три порядка большую величину, чем значения энтропии.

Количество отходов брали в весовых соотношениях, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам реакций, а сырьевую смесь слегка увлажняли до консистенции «влажного песка». Продукты реакции визуально отличались по цвету от исходной сырьевой смеси. В процессе обработки отмечалось заметное повышение температуры реакционной среды (около 40 °С).

Мы предположили, что сырьевая масса [12] нагревается за счет химических экзотермических реакций и за счет перехода механической энергии удара в тепловую. По-видимому, при механохимическом измельчении большое значение имеет температурный фактор мгновенного местного нагрева реагентов в момент механического удара.

Значительную роль в твердофазных реакциях играют дефекты примесного и нестехиометрического происхождения в кристаллических решетках оксида железа (вюстит) [9, 11, 15, 16]. Известно, в частности, что в вюстите (FeO) обнаружено железо в разных состояниях окисления (0, +2, +3), с различной концентрацией. Поэтому общую валовую формулу вюстита в специальной литературе записывают как $\text{FeO}_{(1 \pm x)}$, где величина x может меняться в пределах 0,05–0,20. Дефектность кристаллической решетки FeO может дополнительно увеличивать ее химическую активность в твердофазных (топохимических) реакциях за счет внедрения атомов и ионов реагирующего вещества в междоузлия решетки вюстита, что уменьшает энергию активации топохимической реакции. Например, скорость спекания обычно увеличивается с ростом отклонения от стехиометрии [9], а энергия активации ползучести кристаллической решетки нестехиометрического оксида уменьшается, по сравнению с нормальным оксидом, на 20 ÷ 25 ккал/моль. К этому следует добавить, что термодинамически невозможная реакция по схеме (е) в присутствии металлического железа (Fe^0) становится возможной ($\Delta H < 0$):



Вышеприведенные доводы свидетельствуют в пользу связывания серы с оксидами железа при механическом воздействии при температурах, близких к нормальным.

По нашему мнению, сырьевые смеси следует утилизировать, добавляя растительные (целлюлозные) отходы для получения легких бетонов-арболитов.

Бор- и хромсодержащие сточные воды целесообразно очищать, используя соединения магния, полученные из отходов переработки хромитовых руд. Соль хлорида магния (бишофит) добывают из природных рассолов региона, а

компоненты растительного сырья берут из отходов целлюлозы (в виде опилок, стружек, тростника, шелухи и т.д.).

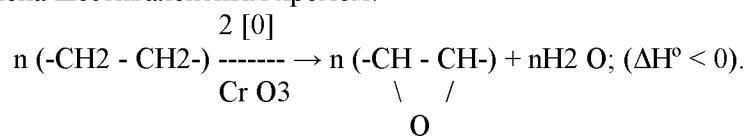
Извлечение H_3BO_3 из природных и сточных вод при большом содержании бора рекомендуется адсорбцией оксидом магния при $55\text{ }^\circ\text{C}$, но остаточное количество бора в растворе после этого еще довольно велико – 12 мг/л, что выше ПДК бора в питьевых водах (0,5 мг/л). Далее MgO целесообразно утилизировать в составе магнезиальных бетонов [6].

Бор в виде H_3BO_3 и хром в виде Cr^{3+} , CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ ионов достаточно эффективно можно сорбировать на мерсеризованных волокнах целлюлозы [3, 4, 13].

Мерсеризация целлюлозы заключается в обработке ее растворами щелочи, в результате чего она приобретает дополнительные (ОН)-группы, что, в свою очередь, придает ей повышенную сорбционную способность к ионам многовалентных элементов (бору, хрому, магнию, кальцию и др.) [4, 13]. Целлюлоза, имеющая в своем составе как эти вещества, так и хлорид магния [11], приобретает повышенную прочность, огнестойкость и устойчивость к биокоррозии (гниению). Ионы указанных элементов настолько прочно связываются с целлюлозой древесины, что обратно из нее не извлекаются (не десорбируются) [13]. Это позволяет утилизировать отработанный сорбент (хром- и борсодержащую мерсеризованную целлюлозу) в составе легких бетонов (арболитов).

Интересно отметить, что хромсодержащий шлам может способствовать увеличению адгезии отходов полиэтилена к бетону. Мировое производство полиэтилена составляет 60 млн т в год и занимает первое место среди других пластмасс. Полиэтилен из бытовых отходов можно использовать при производстве строительных плит, блоков, черепицы и т.п., а также в качестве добавки к другим сырьевым материалам. Для этого обычно осуществляют процессы измельчения, прессования или плавления с последующей экструзией и введением наполнителя.

Нами предлагается способ химической модификации поверхности полиэтилена путем механохимической обработки с добавлением хромсодержащего шлама без плавления пластмассы, т.е. при обычной температуре, что является более энергетически выгодным. Термодинамический расчет по стандартным потенциалам [7, 8] подтверждает возможность реакции окисления полиэтилена шестивалентным хромом:



Фрагмент полученной окиси этилена как полярной группы значительно увеличивает адгезию полиэтилена к цементному камню [7] – более чем в два раза, т.к. полярные полимеры с большим числом активных функциональных групп в макромолекулах становятся веществом, подобным клеям [7].

К этому следует добавить [14], что после смешивания высушенного хромсодержащего шлама с измельченными отходами полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида в отношении 3 : 1 : 1 : 1, последующего плавления, пластификации и формования получают различные изделия строительного назначения.

По нашим данным, полученным эмпирическим путем, механохимическая обработка увеличивает прочность образца бетона, при прочих равных условиях, в 1,5–1,7 раза.

Выводы

1. Показана возможность взаимной нейтрализации токсичных промышленных отходов Западного Казахстана при их совместной механохимической обработке.
2. Отработанные целлюлозные сорбенты после их применения для очистки хром- и борсодержащих вод предложено использовать в составе сырьевой смеси для получения арболитобетонов.
3. Показана возможность совместной одновременной утилизации хромсодержащих шламов и отходов пластмасс с получением изделий строительного назначения.

Список литературы

1. Агеев В. Г. *Металлургические расчеты* / В. Г. Агеев, Я. Я. Михин. – М. : Металлургия, 1982. – 207 с.
2. Арсенцев В. А. *Арболит: производство и применение* / В. А. Арсенцев, А. С. Щербаков, Н. К. Якунин. – М. : Стройиздат, 1977. – С. 63–65.
3. Базарбаева С. М. *Комплексная переработка и утилизация промышленных отходов Западного Казахстана (на примере основных производств Актюбинской и Атырауской областей)* : автореф. дис. ... д-ра наук / С. М. Базарбаева. – Шымкент, 2010. – 37 с.
4. Вольф Л. А. *Волокна с особыми свойствами* / Л. А. Вольф [и др.]. – М. : Химия, 1980. – 240 с.
5. Грушко Я. М. *Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах : справочник* / Я. М. Грушко. – Л. : Химия, 1979. – 169 с.
6. Каскин К. К. *Комплексное использование сырья и отходов при переработке хромитовых руд : аналит. обзор* / К. К. Каскин, А. М. Сарсенов. – Актюбе, 2003. – 20 с.
7. *Краткая химическая энциклопедия*. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т. I–V.
8. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии* / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 456 с.
9. Мень А. Н. *Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов* / А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров. – М. : Химия, 1973. – 224 с.
10. *Оптовые цены на химреактивы и препараты (прейскурант № 05–11045)*. – М., 1984. – 517 с.
11. Павлов Н. Н. *Неорганическая химия* / Н. Н. Павлов. – М. : Высшая школа, 1986. – 336 с.
12. Пат. RU2276119 Российская Федерация «Сырьевая смесь для изготовления строительных конструкций и изделий». С приоритетом от 16.01.2004.
13. Сарсенов А. *Экологическая безопасность и ресурсосбережение при переработке хромитовых и боратовых руд Западного Казахстана* / А. Сарсенов. – Алматы : Изд-во ВШ РК, 2000. – 343 с.
14. Торочешников Н. С. *Техника защиты окружающей среды* / Н. С. Торочешников [и др.]. – М. : Химия, 1981. – 368 с.
15. Федоров Н. Ф. *Лабораторный практикум по физической химии силикатов* / Н. Ф. Федоров, Т. А. Туник. – Л. : Изд-во Ленинград. ун-та, 1987. – 188 с.
16. Юбельт Р. *Определитель горных пород* / Р. Юбельт, П. Шрайтер ; пер. с нем. Л. Г. Фельдман. – М. : Мир, 1987. – 237 с.

References

1. Ageev V. G. *Metallurgicheskie raschety* / V. G. Ageev, Ja. Ja. Mihin. – M. : Metallurgija, 1982. – 207 s.

2. Arsencev V. A. Arbolit: proizvodstvo i primenenie / V. A. Arsencev, A. S. Werbakov, N. K. Jakunin. – M. : Strojizdat, 1977. – S. 63–65.
3. Bazarbaeva S. M. Kompleksnaja pererabotka i utilizacija promyshlennyh othodov Zapadnogo Kazahstana (na primere osnovnyh proizvodstv Aktjubinskoj i Atyrauskoj oblasti) : avtoref. dis. ... d-ra nauk / S. M. Bazarbaeva. – Shymkent, 2010. – 37 s.
4. Vol'f L. A. Volokna s osobymi svojstvami / L. A. Vol'f [i dr.]. – M. : Himija, 1980. – 240 s.
5. Grushko Ja. M. Vrednye neorganicheskie soedinenija v promyshlennyh stochnyh vodah : spravochnik / Ja. M. Grushko. – L. : Himija, 1979. – 169 s.
6. Kaskin K. K. Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ja i othodov pri pererabotke hromitovyh rud : analit. obzor / K. K. Kaskin, A. M. Sarsenov. – Aktobe, 2003. – 20 s.
7. Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. – M. : Sovetskaja jenciklopedija, 1988. – Т. I–V.
8. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoj himii / Ju. Ju. Lur'e. – M. : Himija, 1979. – 456 s.
9. Men' A. N. Fiziko-himicheskie svojstva nestehiometricheskikh oksidov / A. N. Men', Ju. P. Vorob'ev, G. I. Chufarov. – M. : Himija, 1973. – 224 s.
10. Optovye ceny na himreaktivy i preparaty (prejskurant № 05–11045). – M., 1984. – 517 s.
11. Pavlov N. N. Neorganicheskaja himija / N. N. Pavlov. – M. : Vysshaja shkola, 1986. – 336 s.
12. Pat. RU2276119 Rossijskaja Federacija "Syr'evaja smes' dlja izgotovlenija stroitel'nyh konstrukcij i izdelij". S prioritetom ot 16.01.2004.
13. Sarsenov A. Jekologicheskaja bezopasnost' i resursosberezhenie pri pererabotke hromitovyh i boratovyh rud Zapadnogo Kazahstana / A. Sarsenov. – Almaty : Izd-vo VSh RK, 2000. – 343 s.
14. Torocheshnikov N. S. Tehnika zavity okruzhajuwej sredy / N. S. Torocheshnikov [i dr.]. – M. : Himija, 1981. – 368 s.
15. Fedorov N. F. Laboratornyj praktikum po fizicheskoj himii silikatov / N. F. Fedorov, T. A. Tunik. – L. : Izd-vo Leningrad. un-ta, 1987. – 188 s.
16. Jubel't R. Opredelitel' gornyh porod / R. Jubel't, P. Shrajter ; per. s nem. L. G. Fel'dman. – M. : Mir, 1987. – 237 s.

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОВОДКИ
ПОИСКОВЫХ СКВАЖИН, ВСКРЫТИЯ ПРОДУКТИВНОГО ПЛАСТА,
ИСПЫТАНИЯ В ПРОЦЕССЕ БУРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СОЛЯНОКУПОЛЬНОЙ
ТЕКТониКИ (НА ПРИМЕРЕ ЦЕНТРАЛЬНО-АСТРАХАНСКОГО
ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ)**

*Фирсов Александр Васильевич, заместитель начальника геологического
отдела, ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть», 414000, г. Астрахань,
ул. Адмиралтейская, 1/2, e-mail: Alexandr.Firsov@lukoil.com*

Статья посвящена применению сейсмических электроразведочных, промышленно-геофизических и гидродинамических исследований для строительства сложных скважин в условиях высокого содержания сероводорода.

Ключевые слова: сейсморазведка, электроразведка, проводка скважины, осложения, солянокупольная тектоника, сероводород.