

## УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОБЖИГОВЫХ МАТЕРИАЛОВ УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА

Н.А. Бабак, Л.Л. Масленникова

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

*Рецензент Н.С. Попов*

**Ключевые слова и фразы:** вторичные материальные ресурсы; гальванические осадки; глазурный шликер; жаростойкий бетон; керамические изделия; тяжелые металлы; утилизация.

**Аннотация:** Рассмотрено влияние тяжелых металлов на организмы. Предложены методы утилизации гальванических осадков, содержащих тяжелые металлы.

Решением Европейской экономической комиссии ООН в группу наиболее опасных и, следовательно, приоритетных для целей наблюдения, контроля и регулирования тяжелых металлов включены: ртуть, свинец, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт, ванадий, медь, железо, цинк, сурьма, а также типичные металлоиды мышьяк и селен.

Большинство из перечисленных металлов относятся к d-элементам. Наличие вакансий в электронных оболочках d-элементов обуславливает легкость их включения в комплексные соединения, в том числе с биолигандами. Благодаря этому такие металлы, как Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn, Fe, наряду с Zn и Mo входят в состав простетических групп ферментов и некоторых белков. В составе комплексов с биомолекулами они участвуют во многих жизненно важных процессах и реакциях организма. Вместе с тем индивидуальная потребность организмов в тяжелых металлах незначительна, а поступления из внешней среды избыточных количеств этих элементов приводит к токсическим эффектам.

Наиболее характерным и демонстративным примером является ситуация с некоторыми соединениями ртути, впервые проявившаяся в Японии еще в 1960-х гг., а позднее – в Европе и Северной Америке. Речь идет о таком соединении ртути как метилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), считающимся опасным биоцидом. Каким бы путем, и в какой бы форме ртуть ни попадала в воду, происходит ее метилирование микроорганизмами с образованием метилртути, которая является сильным экотоксикантом [7].

---

Бабак Н.А. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная экология», докторант кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС; Масленникова Л.Л. – доктор технических наук, профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС, г. Санкт-Петербург.

Основными антропогенными источниками атомов тяжелых металлов служат предприятия тепло- и электроэнергетики, черной и цветной металлургии, горнодобывающие предприятия, цементные заводы, химические комбинаты, транспорт. Особенно насыщены тяжелыми металлами осадки гальванических производств, которые являются неотъемлемой составляющей большинства предприятий железнодорожного транспорта. Поэтому для железнодорожного транспорта, как и для других отраслей народного хозяйства, является актуальным экологическое обезвреживание гальванических стоков.

Экологическая опасность тяжелых металлов зависит от форм нахождения их соединений в той или иной среде. Наиболее опасны с этой точки зрения легкоподвижные формы – ионы и водорастворимые комплексы. В связи с этим, на взгляд авторов, представляется плодотворным анализ методов захоронения гальванических осадков, при которых происходит связывание тяжелых металлов в прочные водонерастворимые и водонеразлагающиеся образования с целью снижения подвижности тяжелых металлов.

Утилизация гальванических осадков путем их связывания в цементные материалы может быть одним из вариантов ликвидации данных видов отходов, причем, экологически более безопасным, чем вывоз на неспециализированные полигоны или в несанкционированные места складирования. Но и в этом случае нет полной уверенности в безопасности таких технологий, так как со временем возможен выход тяжелых металлов в окружающую среду в связи с коррозией бетона.

Перспективным в этом направлении можно считать введение гальванических осадков в обжиговые технологии. При обжиге образуется достаточное количество расплава и гальванические осадки переходят в мало- или нерастворимые формы с полной консервацией (капсулированием) тяжелых металлов. При этом обеспечивается надежное захоронение тяжелых металлов, а также значительное повышение прочности керамического материала за счет выполнения примесями тяжелых металлов роли гетерогенных катализаторов, способствующих кристаллизации расплава.

Научные исследования [3–5, 8] и опыт работы некоторых предприятий по производству керамических материалов свидетельствуют о том, что введение гальванических осадков (ГО) в шихту позволяет существенно улучшить технологические свойства глинистых масс и качество готовой продукции. Но отсутствие теоретического обоснования и технологического регламента по введению гальванических осадков сдерживает масштабное использование данных побочных продуктов. Кроме этого, нет достаточного анализа санитарно-химической безопасности технологии производства и готовых изделий с добавками гальванических осадков, что немаловажно для промышленного внедрения.

Известно, что одним из способов направленной кристаллизации стеклофазы является введение в состав стекломассы катализаторов кристаллизации с целью получения кристаллического материала с более высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, чем исходное стекло, за счет образования кристаллических фаз. Исходя из химического состава нейтрализованного гальванического осадка, содержащего коллоидные гидроксиды тяжелых металлов, можно утверждать о возможности использования этого отхода для таких целей.

Нами были проведены исследования по добавке небольших количеств (0,5...5 %) ГО в жаростойкие бетоны. При вводе даже небольшого количе-

ства (1 %) ГО прочность на удар жаростойких бетонных блоков с температурой применения до 1000 °С возросла в 2,5–3 раза с увеличением термостойкости в 1,5–2 раза. Опытная партия таких блоков прошла успешные испытания на ЗАО НПО «Керамика». На основе этих экспериментов разработаны технические условия на добавку в жаростойкий бетон, состав которой запатентован [2].

Небольшой процент гальванических осадков, введенных в кирпич, также благоприятно сказался на его эксплуатационных характеристиках. Ввод 1 % ГО привел к увеличению прочности на изгиб и уменьшению водопотребления.

Нами были также проведены исследования и анализ санитарно-химической безопасности технологии производства и готовых изделий с добавкой ГО, а также выщелачивание из кирпича вредных веществ (**ВВ**) по методике Американского экологического общества. Вынос ВВ в окружающую среду оценивали выщелачиванием дождевой водой с дополнительным вариантом «кислого дождя» (рН = 5).

Проведенные анализы показали, что добавка ГО не приносит дополнительных вредных ингредиентов, ухудшающих качество воды. Установлено, что результаты выщелачивания железа и никеля модельной потовой жидкостью из экспериментальных образцов не отличаются от результатов, полученных для контрольных образцов.

Наряду с нейтрализованными ГО нами были проведены исследования возможности применения в строительном материаловедении кислых гальванических стоков, которые характеризуются особой токсичностью. Кислые стоки из ванн травления стали и снятия хромового покрытия являются отходом от производства гальванических работ и представляют собой водный раствор HCl с ионами Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup> с рН = 0,1...0,2, содержащий ионы Cr<sup>+3</sup> в концентрации ≈ 250 г/л, ионы Fe<sup>+3</sup> ≈ 10 г/л, ионы Cu<sup>+2</sup> ≈ 5 г/л. На наш взгляд представляется целесообразным дополнительный ввод кислых стоков из ванн травления стали и снятия хромового покрытия в глазурный шликер, вместо дорогостоящего пигмента. Использование этих вторичных материальных ресурсов (**ВМР**) позволяет окрасить глазурь в коричневый и зеленый цвета.

На ООО «Петербургская керамика» по нашей рекомендации была выпущена опытная партия керамических изделий. При получении глазурного шликера на основе ГО зеленой и коричневой гаммы использование соответствующего очень дорого пигмента снизилось на 50 %. На основе этих экспериментов разработаны технические условия получения глазурного шликера [1].

Таким образом, мы считаем, что утилизация гальванических отходов таким, хотя и простым, но дорогим способом, как захоронение на полигонах, может быть заменена рациональным их использованием. Экономическая эффективность использования гальванических отходов при производстве керамических изделий очевидна, поскольку снижается себестоимость продукции.

Из всего сказанного выше следует, что экологически опасный гальванический отход при умелом использовании может стать востребованным ВМР, а методы его утилизации – источниками экономии сырья и даже получения прибыли, обеспечивая, к тому же, уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду.

### Список литературы

1. Пат 2191763 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 04 В 41/86, С 03 С 8/16. Глазурный шликер / Зубер Д.Л., Масленникова Л.Л., Сватовская Л.Б., Бабак Н.А., Чибисов Н.П., Жеско Ю.Е., Семенникова И.В. ; заявитель и патентообладатель АООТ «Научно-производственная фирма по внедрению научных и инженерно-технических инноваций ПГУПС. – № 2000126212/03 ; заявл. 18.10.2000 ; опубл. 27.10.2002, Бюл. №30 (II ч.) – С. 258.
2. Пат 2187482 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 04 В 28/26 // С 04 В 11:20. Жаростойкий бетон / Жеско Ю.Е., Масленникова Л.Л., Сватовская Л.Б., Бабак Н.А., Зубер Д.Л., Семенникова И.В. ; заявитель и патентообладатель АООТ «Научно-производственная фирма по внедрению научных и инженерно-технических инноваций ПГУПС. – № 2000126211/03 ; заявл. 18.10.2000 ; опубл. 20.08.2002, Бюл. № 23 (II ч.) – С. 372.
3. Арбузова, Т.Б. Шламовые отходы – сырье для вяжущих / Т.Б. Арбузова // Тр. ин-та ВНИИ цемент. пром-сти. – 1990. – Вып. 99. – С. 95–101.
4. Вербавичус, Е.Б. Утилизация токсичных промышленных отходов при производстве строительной керамики / Е.Б. Вербавичус // Стекло и керамика. – 1989. – № 5. – С. 4–5.
5. Генцлер, И.В. Влияние гальванических осадков на свойства бетонных смесей и бетонов / И.В. Генцлер // Изв. вузов. – Строительство. – 1999. – № 7. – С. 67–70.
6. Генцлер, И.В. Обеспечение экологической безопасности утилизации гальванических осадков при производстве бетонов путем стабилизации отходов / И.В. Генцлер // Изв. вузов. – Строительство. – 1999. – № 6. – С. 43–46.
7. Исидоров, В.А. Экологическая химия / В.А. Исидоров. – СПб. : Химиздат, 2001. – 304 с.
8. Кучерова, Э.А. Введение осадков сточных вод гальванических производств в массы стеновой керамики / Э.А. Кучерова, А.Ю. Паничев // Изв. вузов. – Строительство. – 1992. – № 5, 6. – С. 98–101.

---

### Utilization of Galvanic Sludge in Production of Fired Materials of Improved Quality

**N.A. Babak, L.L. Maslennikova**

*Petersburg State University of Communications, St. Petersburg*

**Key words and phrases:** secondary material resources; galvanic sludge; glaze dross; heat-resistant concrete; stoneware; heavy metals; utilization.

**Abstract:** The paper studies the influence of heavy metals on organisms. Methods of recycling of the galvanic sludge containing heavy metals are offered.

---

© Н.А. Бабак, Л.Л. Масленникова, 2008