

ГАЛЬВАНОШЛАМЫ: НЕ ПЕРЕРАБАТЫВАТЬ, А ИСПОЛЬЗОВАТЬ В ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЯХ

Гальваношламы — это отход, не очень многотоннажный, но образующийся практически на любом машиностроительном заводе. К тому же отход токсичный. Проблема избавления предприятий от гальваношламов до сих пор не решена. Автор предлагает использовать этот отход как компонент при производстве цементных смесей.

В начале XIX в. английский ученый М. Фарадей изобрел гальваностегию — отложение с помощью электролиза тонкой пленки одного металла на поверхности какого-либо изделия, изготовленного из другого металла. К середине XX в. гальваностегия стала одной из технологий защиты стальных изделий от коррозии с помощью покрытий из хрома, никеля, кадмия, многих других металлов, а также декоративной отделки различными металлами, включая драгоценные. С помощью гальванических покрытий изделиям придают и такие свойства, как повышенные износостойкость, твердость, более низкий коэффициент трения.

Однако гальваностегия — экологически грязное производство, поскольку при его функционировании образуются сточные воды, содержащие высокотоксичные ионы тех металлов, из которых формировались покрытия. Для того чтобы не допустить попадания этих ионов в природные водоемы, сточные воды обрабатывают чаще всего гидроксидом кальция (гашеной известью). Под его действием ионы переходят в гидроксиды соответствующих металлов — вещества, плохо растворимые в воде.

Поскольку для гальваностегии используют в основном сульфаты металлов, то наряду с гидроксидами металлов под действием извести на сточные воды образуется и малорастворимый сульфат кальция. Поэтому в осадке оказывается и избыток извести, используемой для осаждения, а также часть органических соединений, входивших в состав гальванической ванны (так называют водный раствор определенной соли, металл которой осаждают на изделия). Этот осадок получил название гальванического шлама — гальваношлама (ГШ). Используют и другие осадители ионов, но все они действуют одинаково — переводят ионы цветных металлов в нерастворимые вещества.

Гидроксиды цветных металлов, будучи нерастворимыми в воде, растворяются уже при небольшом ее подкислении, например, происходящем под воздействи-

ем кислотных дождей. Поэтому ГШ нельзя вывозить на открытые полигоны. Отечественными природоохранными документами предписано герметично упаковывать их в полиэтиленовые мешки и хранить «до востребования» на предприятии или вывозить в такой упаковке на специально оборудованные полигоны. И тот и другой варианты требуют от предприятия немалых затрат.

В поисках путей избавления от этого отхода в бывшем СССР были предприняты попытки избавляться от ГШ путем переработки их на свободные металлы или на соли, или оксиды, или гидроксиды металлов. Примером таких попыток является создание Приокского центра по переработке ГШ в г. Нижнем Новгороде, на котором некоторое время пытались получать из этого отхода гидроксиды индивидуальных металлов по аммиачной технологии. Однако эти гидроксиды оказывались намного дороже товарных, а само производство было экологически опасным. Оба этих фактора привели к ликвидации Центра.

Подобный центр по переработке ГШ намеревались создать в Санкт-Петербурге. Его проект был разработан институтом «Гипроникель». Технологии были предусмотрены пирометаллургические. И этот центр тоже оказался нежизнеспособным.

Специальным конструкторно-технологическим бюро «Эрг» (Санкт-Петербург) для г. Кирова была разработана технология переработки ГШ в пигменты и металлические порошки. Однако и эта технология оказалась нерентабельной.

Попытки переработки ГШ в пигменты предпринимались и в других городах России, в частности, в Ярославле, Новочебоксарске, Нижнем Новгороде. Но образующиеся при таких попытках пигменты оказывались очень плохого качества, а их стоимость высокой. Поэтому в настоящее время и это направление переработки ГШ оставлено из-за его тушиковости.

Наконец, было предложено индивидуально выделять из ГШ цветные металлы с помощью электролиза (например, отдельно медь, отдельно цинк). Однако стоимость металлов, получаемых таким способом, оказывалась намного дороже их стоимости на Лондонской бирже.

Наряду с чрезмерной дороговизной вышеупомянутые технологии экологически не безупречны: решая одну проблему, порождают другие, в частности, образование больших объемов сточных вод, пусть и менее опасных.

На основании этих неудачных попыток переработки ГШ, а также учитывая явную тенденцию замены гальваностегии на иные более экологичные способы формирования металлических покрытий (объединяемые термином «сухая гальваника», при реализации которых ГШ не образуются), можно сделать вывод: надо изыскивать другие способы избавления от этого пока еще образующегося отхода, которые не требовали бы больших капитальных затрат на их реализацию и, устраняя одну экологическую проблему, не порождали другие.

Нам представляется, что отвечающими таким требованиям могут стать утилизационные способы, то есть использование ГШ без их обработки там, где они окажутся «к месту». И такие способы к настоящему времени уже разработаны, продолжают попытки найти новые.

Теоретическими предпосылками, которые были положены в основу данного исследования, явились следующие положения:

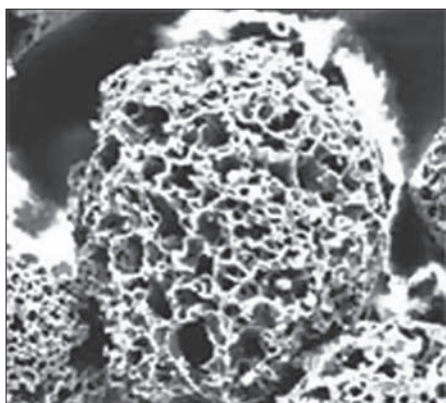
- решение одной экологической задачи не должно порождать создание других, например, образование пыли, сточных вод;
- не должна возникать потребность в затратах на капитальное строительство или дорогое и дефицитное оборудование;
- выбранная сфера использования должна быть надежным могиликом для ионов цветных металлов, из которого ни кислотные дожди, ни другие возможные воздействия не могут их извлечь.

Нам представляется, что получение изделий из смесей портландцемента с традиционными компонентами и ГШ является как раз той сферой использования последних, которая полностью удовлетворяет всем экологическим и экономическим требованиям.

Основываясь на изложенных представлениях, мы провели исследование влияния ГШ, образующихся на предприятиях Нижнего Новгорода, на свойства цементно-песчаных смесей.

Для исследований был использован портландцемент марки М400Д0, произведенный на Алексеевском цементном заводе, и песок стандартный для испытаний цементов (ГОСТ 6139-91).

Ионный состав ГШ, который использовался в экспериментах, был таков (% в пересчете на сухое вещество): Ca^{2+} ...25, Fe^{3+} ...5, Cu^{2+} ...1, Zn^{2+} ...1, Cr^{3+} ...1, Mn^{2+} ...0,01, Cd^{2+} ...0,05, Pb^{2+} ...0,1. На ГШ именно такого состава Нижегородский областной центр санэпиднадзора выдал разрешение для ис-



пользования в составе кладочных цементных растворов, то есть цементных материалов, предназначенных для скрепления кирпичей.

При проведении экспериментов в качестве функций отклика на введение ГШ определяли подвижность смесей, кинетику набора прочности при сжатии и растяжении, потерю затвердевшим цементным камнем ионов цветных металлов при продолжительном контакте с водой и влияние водных вытяжек на жизнедеятельность дафний.

В качестве эталона для сравнения был взят раствор марки 75, изготовленный на том же оборудовании и из тех же материалов. Состав эталонной смеси (масс./ч.): цемент — 100, песок — 600, вода — 110. Для сравнения приготовили такой же состав, но в него ввели 10 масс./ч ГШ.

Твердение образцов в течение 7 суток проходило при 100%-й относительной влажности воздуха и температуре 18–22 °С, а затем на воздухе и в помещении лаборатории (относительная влажность воздуха 60–80%, температура — та же).

Из смесей обоих составов были изготовлены образцы-цилиндры диаметром 300 мм и высотой 25 мм. Предел прочности при сжатии (ППС) определен путем раздавливания цилиндров силой, действующей по высоте, а предел прочности при растяжении (ППР) — силой, направленной по образующей цилиндра. Способ основан на том, что в любой точке, расположенной на диаметре цилиндра, при нагружении по диаметру возникают лишь растягивающие напряжения.

Расчет ППР производится по формуле: $ППР = 2P / \pi d t$, где P — разрушающая нагрузка, d — диаметр цилиндра, t — толщина.

В таблице 1 представлены полученные результаты.

Табл. 1. Влияние ГШ на механические свойства

Вид смеси	Предел прочности, МПа, через время, сутки		
	при сжатии		при растяжении
	14	28	
Эталонная	3,9	4,2	1,2
С ГШ	7,2	8,6	1,3

Результаты, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что ГШ несколько повышает как ППС, так и ППР.

Для исследования вымываемости ионов цветных металлов из цементных смесей осколки от разрушенных при механических испытаниях цилиндров превращали в крупку с размерами частиц 1–3 мм. Один грамм такой крупки помещали в стакан, в который было налито 50 мл дистиллированной воды.

Поскольку в настоящее время наиболее убедительным критерием качества воды считается дафниевый тест, то вода, находившаяся в контакте с крупкой в течение семи дней, была проверена этим методом. Был получен неожиданный результат: дафнии, помещенные в воду, которая находилась в контакте с крупкой, полученной из цементного камня, не содержащего ГШ, погибли. В воде, которая контактировала с крупкой, полученной из цементного камня, содержащего ГШ, дафнии жили. Этот парадоксальный результат мы объяснили тем, что из камня, не содержащего ГШ, вымываются ионы шестивалентного хрома, которые есть в отечественном портландцементе.

При добавлении к цементу ГШ происходит восстановление этого хрома до трехвалентного (биологически неактивного) состояния за счет тех органических веществ, которые, как отмечено выше, есть в шламе, а также за счет тех остаточных количеств восстановителей шестивалентного хрома, которые использовались для обработки сточных вод, вытекавших из ванн хромирования.

Исследование влияния ГШ на подвижность цементных смесей показало, что они увеличивают водопотребность, что тоже оказалось неожиданным. Нам представлялось, что известь и органические вещества, имеющиеся в ГШ, должны быть пластификаторами, т. е. разжижителями цементных смесей.

Причину такого воздействия ГШ нам представляется возможным объяснить высокой гигроскопичностью частиц гидроксидов металлов, образующих этот отход. По-видимому, попадая в цементную смесь, они наращивают гидратную оболочку за счет воды затворения.

Чтобы не вводить дополнительные количества воды, мы изучили влияние на цементные смеси с ГШ традиционных пластификаторов — лигносульфоната технического и суперпластификатора С-3. Установлено, что и на эти смеси они влияют так же, как на смеси без ГШ.

Параллельно с нами изучение влияния ГШ на изделия из портландцемента проводят и другие исследователи. Так, работами, проведенными в Новосибирской архитектурно-строительной академии, показано, что из цементных смесей с ГШ мо-

гут быть изготовлены многие виды изделий, и установлено, что надежность фиксации ионов цветных металлов в них становится еще более высокой после поверхностной обработки кремнийорганическими гидрофобизирующими жидкостями [1, 2].

О многочисленных примерах эффективного использования ГШ в цементных смесях сообщается и в работах Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук [3].

ГШ можно вводить не только в смеси на основе портландцемента, но и в шлакощелочные вяжущие. Так, доказано, что даже при содержании ГШ в количестве 15% такие металлы, как хром, медь, цинк, стронций, олово, кобальт, из изделий на основе этих вяжущих не вымываются, т. е. обеспечивается их 100%-е связывание [4].

Для оценки надежности связывания металлов были использованы такие высокочувствительные методы, как атомно-эмиссионный, атомно-адсорбционный и нейтронно-активационный анализы. На этом основании Госсанэпиднадзором было выдано разрешение на применение изделий из шлакощелочных вяжущих в жилищном и гражданском строительстве и даже для сооружения резервуаров, в которых может храниться питьевая вода. Следует также подчеркнуть, что ГШ к шлакощелочным вяжущим добавляются в том виде, в каком они образуются и без всякой подсушки.

Нам представляется, что это направление использования ГШ очень перспективно. Во-первых, потому, что скрупулезно доказана безопасность изделий из бетонов на основе данных вяжущих. Во-вторых, потому, что эти вяжущие являются более дешевыми, чем портландцемент, и могут быть приготовлены на том объекте, где образуются ГШ.

В. А. ВОЙТОВИЧ, к. т. н., доцент Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета, зам. ген. директора по науке Нижегородского регионального центра наноиндустрии.
Фото «Техноресурспроект»

Литература

1. Генцер И. В. «Обеспечение экологической безопасности утилизации гальванических шламов путем стабилизации отходов». // «Известия вузов. Строительство и архитектура», № 6, с. 43–46, 1999 г.
2. Генцер И. В. «Влияние гальванических осадков на свойства бетонных смесей и бетонов». // «Известия вузов. Строительство и архитектура», №7, с. 67–70, 1996 г.
3. Зубарева Г. И. «Утилизация шламов гальванических производств». // «Химическая промышленность», №5, с. 296–298, 1999 г.
4. Скручинская Ж. В., Кривенко П. В., Лавриненко Л. В. и др. «Утилизация гальваношламов на производстве шлакощелочных вяжущих». // «Цемент», №5–6, с. 37–39, 1993 г.