

УДК 504.5:691.537

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПОЛНЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ШЛАМОМ

© 2013 О.Г. Селиванов, В.Ю. Чухланов, Н.В. Селиванова, В.А. Михайлов,
О.В. Савельев

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

Поступила в редакцию 17.09.2013

Выполнена оценка токсичности новых полимерных строительных покрытий, полученных с использованием отходов промышленных производств.

Ключевые слова: полимерные строительные покрытия, промышленные отходы, гальваношламы, наполнители, тяжелые металлы, токсичность

Для Владимирской области одной из наиболее актуальных проблем является обеспечение экологической безопасности при обращении с отходами производства и потребления. Бессистемный подход к решению этой проблемы приводит:

- к увеличению земельных площадей, занятых местами размещения отходов;
- к загрязнению подземных и поверхностных вод, атмосферного воздуха продуктами разложения отходов;
- к росту потенциальной опасности загрязнения окружающей среды токсичными отходами производства.

Приоритетным направлением в обеспечении экологически безопасного обращения с отходами на территории Владимирской области остается сокращение объемов несанкционированного размещения особо опасных промышленных отходов через их вовлечение в повторное использование в качестве вторичного сырья. Это позволит сократить нагрузку на действующие объекты по захоронению отходов и, как

следствие, на окружающую среду. В настоящее время на территории Владимирской области накопилось большое количество отходов предприятий машиностроительного комплекса – гальванических шламов (ГШ). Часть этих отходов размещена на территории самих предприятий, а часть – на полигонах по захоронению промышленных отходов. Так, на конец 2011 г. во Владимирской области в Александровском районе сохранялось 7,4 т ГШ, в Муромском районе – 30 т ГШ, в Кольчугинском районе – 182 т ГШ, Вязниковском районе – 100,4 т ГШ. [1]. Существует реальная угроза вторичного загрязнения окружающей среды, поэтому разработка процессов утилизации ГШ является актуальной задачей.

В различных информационных источниках рассматриваются технологии использования ГШ в производстве керамической плитки и керамических изделий, бетонов, цементно-песчаных смесей, стеклоизделий, пигментов, легирующих добавок в цветной металлургии. Определенные трудности реализации данных разработок связаны с непостоянством химического состава ГШ, обусловленного различными способами очистки сточных вод гальванических производств. ГШ представляют собой пастообразный продукт от серого до темно-коричневого цвета, плотностью 1,1-1,3 г/см³, pH 3,2-8,0, влажностью 60-85%, содержащие гидроксиды меди, цинка, никеля, хрома, железа, а также гипс и карбонат кальция.

Авторами был проведен комплекс исследований по использованию ГШ в качестве наполнителя в лакокрасочных и полимерных материалах. Исследована система олигопипериленистирол-тетраэтоксисилан-гальваношлам для лакокрасочных материалов [2], которая рекомендована в качестве грунтовочного состава

Селиванов Олег Григорьевич, заведующий лабораториями кафедры биологии и экологии. E-mail: selivanov6003@mail.ru

Чухланов Владимир Юрьевич, доктор технических наук, профессор кафедры химических технологий. E-mail: vladsilan@mail.ru

Селиванова Нина Васильевна, кандидат технических наук, профессор кафедры биологии и экологии. E-mail: natmich3@mail.ru

Михайлов Виталий Александрович, заведующий лабораториями кафедры химических технологий. E-mail: vit9991@yandex.ru

Савельев Олег Владимирович, кандидат биологических наук, ассистент кафедры биологии и экологии. E-mail: olegator86@bk.ru

и верхних эмалевых слоев комплексного защитного покрытия с водоотталкивающим свойствами для бетонных поверхностей, эксплуатируемых в атмосферных условиях. Разработана также полимерная композиция на основе однокомпонентного полиуретана ВИПОЛ ПК 2116 (ПУ), модифицированного тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и наполненного ГШ. Данная полимерная композиция рекомендована в качестве защитного полиуретанового покрытия в строительной отрасли для защиты бетонных поверхностей конструкций зданий и сооружений, разрушение которых происходит под воздействием неблагоприятных природных и техногенных факторов: повышенной влажности, ультрафиолетового излучения, пламени, атмосферного озона и др.

Введение ГШ в качестве наполнителя в полимерные композиции дает улучшение прочностных, антикоррозионных и термостойких характеристик [3]. Выбор ГШ в качестве наполнителя был обусловлен двумя важными факторами: повышением эксплуатационных характеристик покрытия и утилизацией промышленных отходов. Известно, что ГШ в зависимости от состава является отходом 2-3 класса опасности [4]. И решение о применении его в производстве строительных материалов, в частности, в разработке новых строительных полимерных защитных покрытий должно приниматься только на основании результатов комплексных экологогигиенических исследований. С целью оценки экологической опасности разработанных образцов защитных полимерных материалов авторами статьи были проведены поэтапные экологогигиенические и токсикологические исследования, включающие:

- исследование химического состава, физико-химических свойств ГШ-наполнителя;
- определение составов и рецептур образцов полимерного покрытия с использованием ГШ в качестве наполнителя;
- проведение оценки потенциальной экологической опасности образцов полимерного покрытия на основании изучения миграции тяжелых металлов (ТМ) в водные модельные среды и определения индекса токсичности разработанных образцов.

Для проведения исследований в качестве наполнителя нами был использован ГШ крупного машиностроительного предприятия в г. Владимире. Просушенный и тонкоизмельченный ГШ имел следующие характеристики: степень перетирания не более 40 мкм (по ГОСТ 6589-74), массовая доля водорастворимых – 0,27 (по ГОСТ 21119.2-75). Проведенный микроэлементный анализ на спектрофлуориметре «Спектрскан МАКС-G» показал, что наибольшее содержание в нем имеют ТМ: Zn, Cr, Cu, Ni (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав ГШ

Элементы	Содержание, % (по сухому)
Ca	36,2458
Zn	6,6207
Cr	5,9085
Cu	1,1653
Ni	1,1450
MnO	0,1426
Pb	0,0723
Sr	0,0286
Fe ₂ O ₃	0,0004
Co	0,0003
Si, O, H	остальное

На первом этапе была исследована миграция из образцов полиуретанового покрытия в водную вытяжку Zn, Cr, Ni и Cu, так как предполагается, что разработанные образцы будут контактировать с водой и возможно растворение в ней ГШ, содержащегося в рецептуре покрытия, и попадание его в грунтовые и поверхностные воды. Для определения миграции ТМ из защитного полимерного покрытия в водные вытяжки были разработаны составы полиуретанового покрытия с различным содержанием модификатора и наполнителя. Исследуемые образцы помещали в сосуды с дистиллированной водой (рН 6,9-7,2), соотношение полимерного покрытия и дистиллированной воды в водной вытяжке 1:5. Исследование водных вытяжек проводили через сутки выдержки образцов в воде при температуре +20°C. Наличие ТМ в водной вытяжке характеризует их максимальную миграционную и биологическую активность и, следовательно, максимальную возможность неблагоприятного воздействия их на окружающую среду и человека [5].

Количественные определения ТМ в водной вытяжке проводили на атомно-абсорбционный спектрометре ААС «КВАНТ – Z.ЭТА-Т». Результаты миграции ТМ в водную среду из полиуретанового покрытия в зависимости от состава рецептуры представлены в табл. 2.

Из полученных экспериментальных данных видно, что миграция Zn в водную вытяжку из образца 7 несколько превышает ПДК ионов Zn, а в образце 6 близка к ПДК ионов Zn для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (ПДК Zn – 1 мг/л [6]), поэтому эти составы нельзя считать экологически безопасными. По другим образцам миграция Zn не превышает ПДК. Концентрация ионов Cr, Ni и Cu в водной вытяжке также не превышает их ПДК для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (ПДК Cu – 1 мг/л, ПДК Ni – 0,1 мг/л, ПДК Cr – 0,5 мг/л [6]).

Таблица 2. Миграция ТМ в водную среду из полиуретанового покрытия в зависимости от состава рецептуры

№ об- разца п/п	ПУ, м.ч.	ТЭОС, м.ч.	ГШ, м.ч.	Концентрация металлов, мг/дм ³			
				Zn	Cr	Ni	Cu
1	100	-	25	0,3169	0,0140	0,0750	0,1224
2	100	5	25	0,1623	0,0029	0,0470	0,0935
3	100	5	50	0,2215	0,0054	0,0580	0,1132
4	100	10	25	0,0821	0,0023	0,0170	0,0567
5	100	10	50	0,2516	0,0051	0,0185	0,0782
6	100	15	25	0,9398	0,0027	0,0290	0,1831
7	100	15	50	1,3823	0,0119	0,0340	0,3516

Несомненную роль в том, что миграция ионов ТМ в водную среду низка, в разработанной авторами системе полиуретановый предполимер – тетраэтоксисилан – ГШ для полимерного покрытия играет кремнийорганический модификатор тетраэтоксисилан, образующий блок-сополимеры или взаимопроникающие сетки в структуре покрытия при взаимодействии с органическими полимерами [7]. В тоже время ГШ, будучи высокодисперсным наполнителем, хорошо диспергируется в предполимере еще до начала его отверждения и равномерно распределяется по всему объему тонкого слоя полимерной пленки. Полиуретановый предполимер, начиная отверждаться, не имеет никаких преград для образования трехмерной сшитой структуры и надежно изолирует уже встроенные в эту структуру частицы гальваношлама. Повышенная миграция ионов Zn из образцов 6 и 7 связана, по-видимому, с эффектом пластификации, обусловленным повышенным содержанием тетраэтоксисилана в рецептуре и, как следствие, снижением прочностных характеристик покрытия,

что, несомненно, способствует дополнительной эмиссии ионов ТМ металлов в водную среду.

Таким образом, исследование миграции ионов Cu, Ni, Cr, Zn из разработанных полиуретановых покрытий в водную вытяжку показало, что их концентрации значительно ниже, чем ПДК этих металлов для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового, и использование ГШ в качестве наполнителя в рецептурах строительного полимерного с покрытия не нанесет ущерба окружающей среде и человеку.

Известно, что одним из отрицательных свойств полимерных композиционных материалов является их токсичность. Последняя в ряде случаев зависит не только от токсичности самих полимеров, но и токсичности тех компонентов, которые входят в состав полимерной композиции (модификаторы, пластификаторы, пигменты, наполнители). Определение токсичности полимерного покрытия проведено на составах полиуретанового покрытия с различным содержанием модификатора и наполнителя. Составы используемых композиций представлены в табл. 3.

Таблица № 3. Составы используемых композиций

№ об- разца	ПУ		Модификатор ТЭОС		Наполнитель ГШ	
	г	масс. ч.	г	масс. ч.	г	масс. ч.
1	10	100	-	-	-	-
2	10	100	-	-	1	10
3	10	100	-	-	2,5	25
4	10	100	-	-	5	50
5	10	100	0,5	5	1	10
6	10	100	0,5	5	2,5	25
7	10	100	0,5	5	5	50
8	10	100	1	10	1	10
9	10	100	1	10	2,5	25
10	10	100	1	10	5	50
11	10	100	1,5	15	1	10
12	10	100	1,5	15	2,5	25
13	10	100	1,5	15	5	50

Критерий токсичности (индекс токсичности Т) – достоверное количественное значение тест-параметра, на основании которого делается вывод о токсичности образца. Определение индекса токсичности авторами проведено на люминометре «Биотокс-10М» по методике определения токсичности полимерных материалов [8]. Работа прибора «Биотокс-10М» основана на технологии быстрого экологического контроля интегральной токсичности, в которой используются высокочувствительный специализированный микробный сенсор «Эколюм» (ТУ-2639-236-00209792-01), реагирующий изменением

интенсивности спонтанной биолюминесценции на наличие в анализируемых пробах токсических веществ различной химической природы. Образцы полимерного покрытия различных составов помещались в бюксы и заливались 5-кратным объёмом (5 мл на 1 г образца) дистиллированной воды (рН 7,0-7,4), выдерживались в течение 24 часов. При определении индекса токсичности опытные пробы брались в трех повторностях. Результаты зависимости индекса токсичности от состава образцов полимерного покрытия представлены на рис. 1.

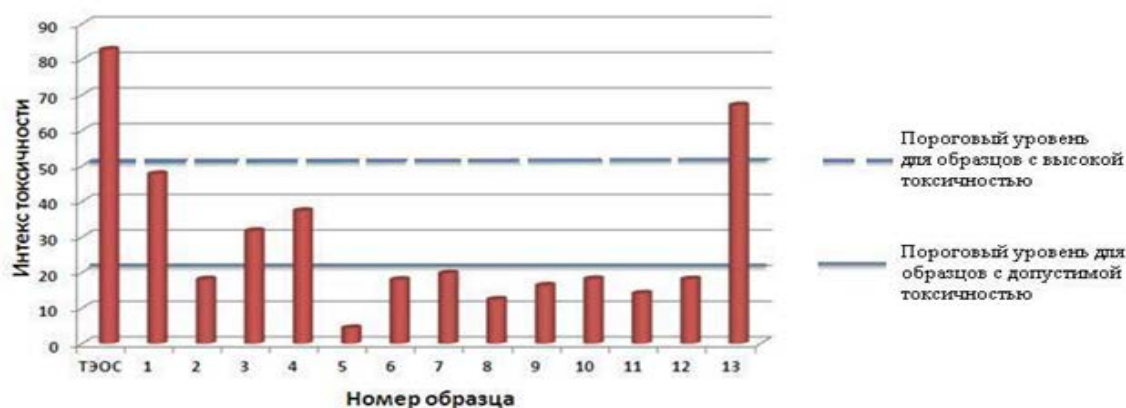


Рис.1. Зависимость индекса токсичности от состава образцов полимерного покрытия

Из рис. 1 видно, что чистый полиуретан (образец 1) является токсичным, а ТЭОС – веществом с высокой степенью токсичности. Из разработанных составов защитного полиуретанового покрытия токсичными являются 3 и 4 образцы, а высокотоксичным – 13 образец. Образцы 3 и 4 не содержат ТЭОС, и соответственно в них не происходит образование сетчатого полимера и дополнительных сшивок, которые могли бы затруднить миграцию вредных веществ ГШ из покрытия. У образцов 5-12, модифицированных кремнийорганическим соединением, токсичность водных вытяжек не велика (от 4,38 до 19,8), что свидетельствует о допустимой токсичности разработанных составов защитного полиуретанового покрытия. Образцы 5-12 экологически безопасны, несмотря на то, что изначально все три составляющих полимерное покрытие компонента обладали определенной токсичностью.

Выводы: проведенные исследования показывают реальную возможность создания новых полимерных покрытий с использованием в качестве наполнителя ГШ. Разработанное строительное полимерное покрытие, содержащее модификатор ТЭОС до 10 м. ч. и ГШ до 25 м. ч. можно рекомендовать к применению как экологически безопасное и не наносящее ущерб окру-

жающей среде, при этом решаются проблемы ресурсосбережения и утилизации промышленных отходов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (ГК от № 02.G.25.31.0066 от 12.02.2013 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ежегодный доклад о состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2012 году. – Владимир, 2013, вып. 20. 45 с.
2. Чухланов, В.Ю. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // В.Ю. Чухланов, Ю.И. Усачева, О.Г. Селиванов, Л.А. Ширкин // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №12. С. 52-55.
3. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2012118159/05(027448) C09D175/04 от 27.06.2013. Композиция для защитных покрытий / Чухланов В.Ю., Трифонова Т.А., Селиванова Н.В. и др. Заявлено 03.05.2012.
4. Трифонова, Т.А. Утилизация шламов гальванических производств / Т.А. Трифонова, Н.В. Селиванова, М.Е. Ильина, Л.А. Ширкин. – Владимир: ВОО ВОИ ПУ «РОСТ», 2011. 97 с.
5. Методические указания МУ 2.1.674-97 от 08.08.1997 г «Санитарно-гигиеническая оценка строительных материалов с добавлением проматходов».
6. Чухланов, В.Ю. Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической

- конференции / В.Ю. Чухланов, М.А. Ионова. 2007. Т. 20. № 4. С. 56-57.
7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315 – 03 от 2003 г «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения».
8. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста «Эколюм». Методические рекомендации № 01.018-07 (Утв. Роспотребнадзором 15.06.2007).

ESTIMATION THE ECOLOGICAL DANGER OF POLYMERIC STRUCTURAL COVERINGS FILLED BY GALVANIC SLIMES

© 2013 O.G. Selivanov, V.Yu. Chuhlanov, N.V. Selivanova, V.A. Mikhaylov, O.V. Savelyev

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov

Estimation the toxicity of new polymeric structural coverings received with recovery of industrial productions is executed.

Key words: *polymeric structural coverings, industrial wastes, galvanic slimes, fillers, heavy metals, toxicity*

Oleg Selivanov, Chief of the Laboratories at the Biology and Ecology Department. E-mail: selivanov6003@mail.ru
Vladimir Chuhlanov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Chemical Technologies Department. E-mail: vladsilan@mail.ru
Nina Selivanova, Candidate of Technical Sciences, Professor at the Biology and Ecology Department. E-mail: natmich3@mail.ru
Bitaliy Mikhailov, Chief of the Laboratories at the Chemical Technologies Department. E-mail: vit9991@yandex.ru
Oleg Savelyev, Candidate of Biology, Assistant at the Biology and Ecology Department. E-mail: olegator86@bk.ru