

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОВРЕЖДЕНИЙ

Токач Ю.Е., Рубанов Ю.К.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова», Белгород, e-mail: tokach@bk.ru

Предложен способ переработки отходов гальванического производства, включающий смешение гальванического шлама с добавками, содержащими хлор-ионы, в соотношении $Cl^- : \sum Me^{n+} = 1,1:1$, механохимическую активацию полученной смеси путем измельчения в шаровой мельнице сухого помола до размера 0,5–5 мкм, последующую термическую обработку в муфельной печи при температуре 450–500°C, выщелачивание полученного спека сточной водой собственного гальванического производства при $pH \leq 3$, отделение раствора от осадка путем фильтрации, и извлечение металлов из полученного раствора методом электрофлотации при повышенном $pH = 8–10$. Выбраны собиратель и пенообразователь для электрофлотационного процесса извлечения гидроксидов металлов, в качестве которых использовали алкилбензолсульфонат натрия (сульфонол) в количестве 250 мг/л и ксантогенат калия в количестве 3 мг на 100 г ионов металлов в растворе. Предложено дробное осаждение металлов в соответствии с водородным показателем образования гидроксидов металлов. Полученные осадки высушивали и подвергали прокалке при температуре 650°C для получения оксидов металлов. Определены биоцидные свойства полученных материалов с использованием микроскопических грибов родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium*. Показана сравнительная характеристика развития микроорганизмов на исходном гальваношламе и после его модификации. Выявлено, что введение добавок, полученных после переработки гальваношлама, способствовало снижению степени обрастания образцов в среднем в три раза, по сравнению с исходным шламом, как в случае с зелеными, так и с сине-зелеными водорослями.

Ключевые слова: механохимическая активация, выщелачивание, электрофлотация, биостойкость

THE USE OF TARGET COMPONENTS ON THE BASIS OF REGIONAL INDUSTRIAL WASTES FOR THE PROTECTION OF BUILDING MATERIALS FROM MICROBIOLOGICAL DAMAGE

Tokach Y.E., Rubanov Y.K.

Belgorod State Techological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: tokach@bk.ru

There is suggested a method of electroplating industry waste recycling, which includes mixing galvanic sludge with additives, containing chlorine ions, in the ratio $Cl^- : \sum Me^{n+} = 1,1:1$, mechanochemical activation of the received mixture by grinding it in a dry-grinding ball mill to the particle size 0,5–5 mm, the subsequent heat treatment in a muffle roaster at temperature 450–500°C, leaching of the received sinter with electroplating industry waste water at $pH \leq 3$, filtering the solution from sediment and recovering metals from the solution using electroflotation method at the increased $pH = 8–10$. There have been selected a collecting agent and foam generating agent for electroflotation process of metal hydroxides recovering, namely sodium alkylbenzoesulphonate (sulfoanol) in amounts of 250 mg/l and potassium xanthogenate in amounts of 3 mg per 100 g of metal ions in the solution. There is suggested the fractional precipitation of metals according to the hydrogen index of metal hydroxides formation. The received sediments were dried and calcinated at temperature 650°C to obtain metal oxides. The biocidal properties of the obtained materials were determined by using microfungi of *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* genera. The comparative characteristics of microorganisms' development on the initial galvanic sludge and on the modified sludge were shown. It was detected, that introducing additives, obtained after processing galvanic sludge, contributed to three-fold reduction of the fouling degree of samples at the average, in comparison with the initial sludge, both by green and by blue-green algae.

Keywords: mechanochemical activation, leaching, electroflotation, biological stability

Защита от биоповреждений – одна из актуальных научных и практических проблем, которая всегда требовала своего решения. Заполняя биосферу новыми материалами и изделиями, человек все чаще сталкивается с ситуациями, когда разрушения, производимые микроорганизмами, грибами, растениями, моллюсками и т.д., приобретают значение хозяйственно важного фактора.

Промышленным и строительным материалам и изделиям из них большой вред

наносят бактерии, грибы, водоросли, насекомые и др. Грибы за несколько месяцев способны разрушить конструкции зданий и сооружений из древесных материалов. Морские беспозвоночные, бактерии и грибы вызывают коррозию металлических конструкций, повреждают лакокрасочные покрытия и др. Необработанные защитными биоцидными препаратами хлопчатобумажные ткани полностью разрушаются за 7–10 сут, шелковые – за 1–3 мес.

Биодеструкторы способны быстро адаптироваться к различным материалам как к источникам питания, условиям внешней среды и к средствам защиты. Кроме того, в процессе эксплуатации при воздействии различных факторов первоначальная, заложенная при изготовлении стойкость материалов к биофактору может значительно снижаться. В связи с этим практически все известные материалы подвержены биоповреждению. Ущерб от него оценивается в 2–3 % объема промышленной продукции.

Успешное решение проблемы может быть достигнуто исследованиями природы и кинетических закономерностей взаимодействий материалов с биодеструкторами.

Эти исследования позволяют обосновать научно-методические подходы к объективной, достоверной оценке и прогнозированию микробиологической стойкости изделий, будут способствовать разработке биостойких материалов, конструкций, эффективных средств и методов защиты [2].

Авторами статьи были проведены исследования, направленные на получение биоцидных составов для строительных материалов, зданий и сооружений из отходов гальванического производства, содержащих соединения меди, хрома, цинка, никеля.

Объектами исследований служили шламы гальванического цеха, содержащий, мг/кг: Zn – 46625; Ni – 1433; Cu – 12750; Cr – 23250; Fe – 20100; Ca – 115500; песок, карбонаты магния, натрия – 767811; и сточная вода этого же цеха, содержащая те же самые компоненты, мг/л: Zn – 93,3; Ni – 2,9; Cu – 25,5; Cr – 46,5; Fe – 40,2. Водородный показатель сточной воды составлял pH = 2,5.

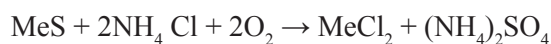
Цель исследований заключалась в получении составов, состоящих из тяжелых металлов, обладающих биоцидными свойствами (Zn, Ni, Cu, Cr).

Для достижения поставленной цели была разработана технологическая схема, включающая смешение гальванического шлама с хлорсодержащим компонентом в стехиометрическом соотношении, механохимическую активацию полученной

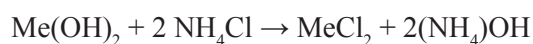
смеси путем измельчения в шаровой мельнице сухого помола, выщелачивание полученного состава сточной водой при pH ≤ 3, отделение раствора от осадка путем фильтрации и извлечение соединений искомым металлов из полученного раствора методом электрофлотации при pH = 9–10. В качестве хлорсодержащего компонента был выбран хлорид аммония. Стехиометрическое соотношение компонентов определяли по уравнениям химических реакций.

Механохимическая активация шлама с хлоридом аммония способствует образованию водорастворимых соединений в виде хлоридов металлов. Предположительный химизм протекающих процессов перехода сульфидов, гидроксидов в водорастворимые хлориды, представлен по следующей схеме:

Для сульфидов:



Для гидроксидов:



Механическую активацию смеси проводили при различной длительности для определения оптимального значения продолжительности механического воздействия. В процессе механической активации в шаровой мельнице через каждые 2 часа контролировали изменение размеров частиц порошка с помощью лазерного анализатора частиц Mikro Sizer 201. Результаты представлены в табл. 1.

При обработке порошков в планетарной шаровой мельнице на фоне измельчения происходят структурные изменения в веществе. Образуется множество дефектов, вещество становится реакционноспособным. При обработке нескольких реагентов происходит взаимодействие между ними – *химическая реакция*. Аналогично, как и для твердофазных реакций, протекающих при термической активации, для инициирования механохимической реакции нужно подвести к порошку достаточное количество механической энергии [3].

Таблица 1

Зависимость изменения размеров частиц (мкм) от длительности измельчения (ч)

Длительность активации, ч	Соответствие размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовой доли (P, %)					
	P, %	10	30	50	70	90
2	D, мкм	1,22	3,53	9,42	26,4	97,5
4		1,25	3,41	8,54	19,9	81,0
6		1,27	3,73	8,78	21,5	59,7
8		1,13	3,08	7,97	19,6	62,0
10		1,25	2,88	5,99	15,9	55,8
12		1,19	2,73	3,64	13,6	51,3

Смесь после активации подвергали выщелачиванию сточной водой того же гальванического производства аналогичного состава при $\text{pH} \leq 3$. Таким образом, ионы металлов переходили в водный раствор, повышая концентрации содержащихся в сточной воде аналогичных металлов.

Остаточные концентрации металлов в гальваническом шламе после выщелачивания определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL 9900. Анализ полученных результатов показал, что при увеличении длительности помола тонкость помола изменилась незначительно. Однако эффективность извлечения металлов из шламов возросла более чем в 5 раз (Zn – в 6,8 раз; Cu – в 5,9 раз; Fe – в 8,7 раз; Ni – в 6,3 раза; Cr – в 7,3 раза). Следовательно, длительность процесса механической обработки, т.е. повышение подводимого количества механической энергии, оказывает существенное влияние на образование водорастворимых соединений.

По сравнению с исходными концентрациями металлов в шламе эффективность извлечения составила: Zn – 85,2%; Cu – 83,1%; Fe – 88,6%; Ni – 84,3%; Cr – 86,4%.

Из полученных результатов следует, что под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества за счет увеличения поверхностной энергии, которая способствует ускорению физико-химических процессов. А именно, чем больше число ударов, придаваемых частицам вещества и чем меньше интервал между следующими друг за другом ударами, тем большая возникает активность вещества и его реакционная способность.

Раствор после отделения от осадка фильтрованием помещали в электрофлотационную камеру объемом 1 л. Флотационный процесс производили при плотности тока 50 mA/cm^2 в течение 20 минут после установления $\text{pH} = 9-10$. Повышение pH раствора производили с помощью едкого натра. В качестве пенообразователя и собирателя при флотационном извлечении металлов использовали ПАВ анионного типа – алкилбензолсульфонат натрия (сульфонол) в количестве 5 мг/л и ксантогенат калия в количестве 3 мг на 100 мг ионов металлов в растворе.

Применение метода электрофлотационного извлечения соединений металлов из растворов обусловлено его эффективностью. Изменяя электрические параметры процесса можно обеспечить оптимальную дисперсность пузырьков воздуха, не разрушая пенный слой.

Полученный пенный концентрат высушивали и подвергали последующему прокаливанию при температуре 600°C с получением порошка оксидов металлов.

Биоцидные свойства полученных порошков выявляли по воздействию их на различные живые организмы, которые чаще всего вызывают биоповреждения строительных материалов. В условиях городской среды поверхность строительных изделий атакует целый комплекс таких микроорганизмов. Разрушение, в частности бетона, идет достаточно быстрыми темпами при формирующихся благоприятных условиях для биологических агентов, обладающих преимущественно агрессивным типом воздействия (хемолитотрофные бактерии и микромицеты) [1, 4, 5]. Эти микроорганизмы способны проводить выщелачивание минеральной матрицы с последующим ослаблением связывающего строительного композита [7, 8].

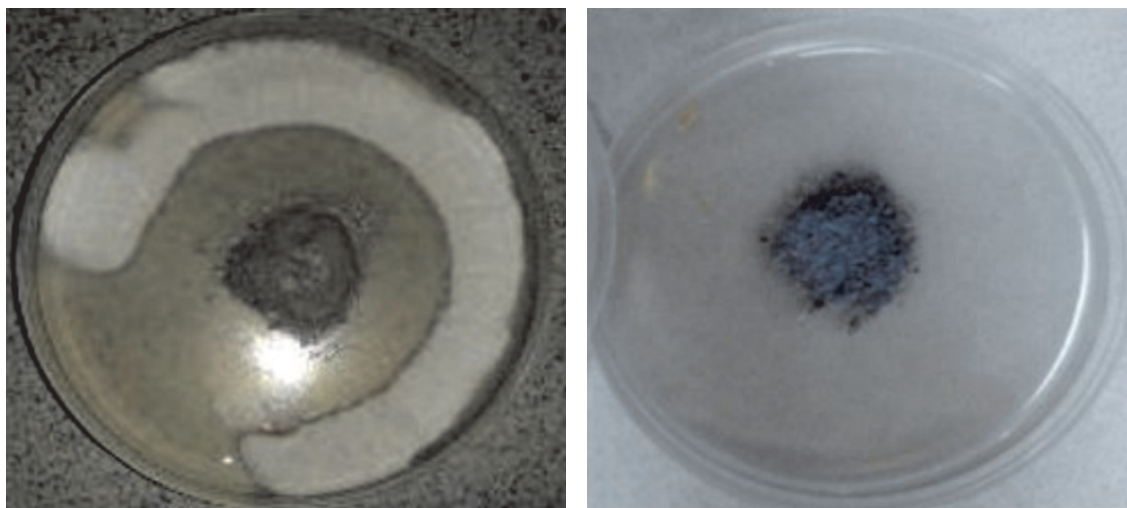
В качестве биоцидных добавок использовали исходный гальванический шлам и полученные оксиды металлов после его переработки. Эксперименты осуществляли традиционными микробиологическими методами, культивируя микроорганизмы на плотных питательных средах в присутствии исходного гальванического шлама и после его переработки.

Определение фунгицидных свойств исследуемых материалов проводили с использованием микроскопических грибов родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium*. Во всех вариантах интенсивность развития гриба на поверхности отхода соответствовала 0 баллов Зоны фугицидности (зоны отсутствия роста грибов вблизи отхода, расположенного в центре чашки), составили для указанных грибов, соответственно – 5, 53, 52%.

Обработка отходов согласно вышепредставленным технологиям, обеспечивала удаление отдельных компонентов (например, кальция, калия, алюминия, натрия, силициума и др.) и, как результат, концентрирование на выходе элементов, обладающих высокой токсичностью по отношению к микроорганизмам (меди, никеля, цинка и других).

Это коррелировало с возрастающей токсичностью обработанного отхода (рисунок).

На примере тест-культуры микроскопического гриба рода *Aspergillus sp.* хорошо видно возрастание зоны фунгицидности от 55% в варианте с исходным отходом до 100% в случае с модифицированным отходом (полное отсутствие развития высеянного гриба не только на поверхности отхода, но и на всей поверхности питательной среды).



а

б

*Зоны фунгицидности исследуемых материалов:
а – при использовании исходного отхода;
б – при использовании технологически обработанного отхода*

Таблица 2

Сравнительная характеристика развития микроорганизмов

Тестируемый объект	Сине-зеленые водоросли	Зеленые водоросли	Нитрифицирующие бактерии	Тионовые бактерии	Грибы
Гальванический шлам, исходный	–	–	+	+	+
Гальванический шлам после переработки	–	–	–	–	–

Примечания:

+ – рост тестируемых организмов;
– – отсутствие роста.

В случае с водорослями (сине-зелеными и зелеными) в отличие от нитрифицирующих и тионовых бактерий отмечалось полное отсутствие роста грибов в присутствии как исходного отхода, так и полученных концентратов.

Сравнительная характеристика развития исследуемых организмов на плотных питательных средах в условиях контакта с гальваношламом и продуктом его обработки согласно описанной технологии представлена в табл. 2.

Как видно из полученных данных (табл. 2), наиболее чувствительными к веществам, содержащим соединения токсичных металлов, оказались водоросли, которые не развивались на поверхности питательной среды, на которую помещали образцы исходного отхода и обработанного.

Более сильный биостатический эффект характерен для концентрата после переработки гальваношлама, в присутствии которого прекращался рост бактерий и микроскопических грибов.

С целью изучения возможности обеспечения биостойкости изделий, содержащих биоцидную добавку в виде полученных концентратов, ее вводили в состав бетона в количестве 1 и 2% (по массе).

Для исследования использовали модельные образцы цементно-песчаного бетона кубической формы с ребром 20 мм (портландцемент М400 производства ОАО «Белгородский цемент» и песок в соотношении 1:3). Образцы помещали в емкость с жидкими питательными средами для роста водорослей и бактерий или на поверхность плотной питательной

среды в экспериментах с микромицетами, тем самым создавая оптимальные условия для роста исследуемых организмов, осуществляющих биоповреждение материалов [1, 6].

После выдерживания образцов в указанных условиях в течение определенного промежутка времени (до 30 дней) определяли степень обрастания их поверхности различными тест-организмами. Результаты показали, что введение добавок, полученных после переработки гальваношлама, способствовало снижению степени обрастания образцов в среднем в три раза, как в случае с зелеными, так и с сине-зелеными водорослями, а значит можно сделать вывод, что полученный из гальванического шлама в процессе новой технологии компонент эффективен в качестве биоцидной добавки в концентрации 1–2%, препятствующей развитию водорослей.

Грибостойкость и фунгицидность бетонных материалов определялись в ходе испытания на обрастаемость мицелиальным грибом *Aspergillus niger* согласно ГОСТ 9.049-91 по методу 1 (материал заражают спорами плесневых грибов в воде, плесневые грибы растут только на питательных веществах, содержащихся в материале) и по методу 3 (материал заражают спорами плесневых грибов в растворе минеральных солей с добавлением сахара).

Несмотря на то, что методом 3 выявлена степень обрастания поверхности изделий, содержащих исходный гальваношлам в количестве 2%, соответствующая 3 баллам (невооруженным глазом мицелии и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом), согласно методу 1 лишь образец контрольного варианта можно считать не прошедшим испытания на грибостойкость (степень обрастания 3 балла).

Введение в состав композита модифицированного отхода повышало грибостойкость изделий – степень обрастаемости по методу 3 снижалась от 4 баллов в контроле (невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности) до 1 балла при использовании полученного концентрата оксидов металлов (под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий). Кроме того строительные материалы были испытаны на предел прочности при сжатии. Контрольные образцы, за редким исклю-

чением, практически не изменяли своей прочности в ходе экспериментов.

Образцы с добавкой обработанного гальванического отхода в количестве 1% также не изменяли прочностные характеристики строительного материала. Образцы с добавкой в количестве 2% после экспериментов по биоповреждению не только не снижали прочности в вариантах со всеми использованными микроорганизмами, но в ряде случаев их прочностные характеристики даже возрастали. Представленные факты свидетельствовали о том, что использование данной биоцидной добавки в составе бетонного композита в указанных количествах не будет негативно влиять на основные прочностные характеристики бетонных изделий.

Таким образом, модификация отходов гальванического производства позволяет целенаправленно получать вещества биоцидного состава для строительных материалов и защиты промышленных, гражданских зданий и сооружений от микробиологических повреждений.

Статья подготовлена в рамках гранта на проведение научно-исследовательских работ по приоритетным направлениям социально-экономического развития Белгородской области.

Список литературы

1. Василенко М.И., Гончарова Е.Н. Микробиологические особенности процесса повреждения бетонных поверхностей // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 4. – С. 886–891.
2. Иванов Ф.М., Горшина С.Н. Биоповреждения в строительстве. – М.: Стройиздат, 1984. – 320 с.
3. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. Методы снижения воздействия отходов гальванического производства на окружающую среду // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2009. – № 4. – С. 113–115.
4. Cuzman O.A. Biodiversity on Stone Artifacts / O.A. Cuzman, P. Tiano, S. Ventura and P. Frediani // *The Importance of Biological Interactions in the Study of Biodiversity*, Edited by Dr. Jordi López-Pujol / www.intechopen.com. – 2011. – P. 367–390.
5. De Belie N. Microorganisms versus stony materials: a love-hate Relationship / De Belie N. // *Materials and Structures*, 43. – 2010. – P. 1191–1202.
6. Nick A. Cutler. Algal 'greening' and the conservation of stone heritage structures / A. Nick Cutler, A. Heather Viles, Samin Ahmad, Stephen McCabe, Bernard J. Smith // *Science of the Total Environment*. – 2013. – № 442. – P. 152–164.
7. Roeselers G. Heterotrophic pioneers facilitate phototrophic biofilm development / G. Roeselers C.M. van Loosdrecht and G. Muyzer // *Microbial Ecology*. – 2007. – № 54 (4). – P. 578–585.
8. Tokach Yu.E., Rubanov Yu.K., Vasilenko M.I., Goncharova E.N., Evtushenko E.I. and Kazaryan S.A. Design of New Approaches and Technological Solutions of Obtaining Biocidal Compositions to Protect Industrial and Civil Buildings and Constructions Against Biodeterioration // *Research Journal of Applied Sciences*. – 2014. – № 9. – P. 774–778.

References

1. Vasilenko M.I., Goncharova E.N. Mikrobiologicheskie osobennosti processa povrezhdenija betonnyh poverhnostej // Fundamental'nye issledovaniya. 2013. no. 4. pp. 886–891.
2. Ivanov F.M., Gorshina S.N. Biopovrezhdenija v stroitel'stve. M.: Strojizdat, 1984. 320 p.
3. Rubanov Ju.K., Tokach Ju.E. Metody snizhenija vozdeystvija othodov gal'vanicheskogo proizvodstva na okruzhajushuju sredu // Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova. 2009. no. 4. pp. 113–115.
4. Cuzman O.A. Biodiversity on Stone Artifacts / O. A. Cuzman, P. Tiano, S. Ventura and P. Frediani // The Importance of Biological Interactions in the Study of Biodiversity, Edited by Dr. Jordi LÃ³pez-Pujol / www.intechopen.com, 2011. P. 367–390.
5. De Belie N. Microorganisms versus stony materials: a love-hate Relationship / De Belie N. // Materials and Structures, 43: 2010. pp. 1191–1202
6. Nick A. Cutler. Algal 'greening' and the conservation of stone heritage structures / A. Nick Cutler, A. Heather Viles, Samin Ahmad, Stephen McCabe, Bernard J. Smith // Science of the Total Environment. 2013, no. 442. pp. 152–164.
7. Roeselers G. Heterotrophic pioneers facilitate phototrophic biofilm development / G. Roeselers C.M. van

Loosdrecht and G. Muyzer // Microbial Ecology, 2007, 54 (4): pp. 578–585.

8. Tokach Yu.E., Rubanov Yu. K., Vasilenko M.I., Goncharova E.N., Evtushenko E.I. and Kazaryan S.A., 2014. Design of New Approaches and Technological Solutions of Obtaining Biocidal Compositions to Protect Industrial and Civil Buildings and Constructions Against Biodeterioration. Research Journal of Applied Sciences, 9: pp. 774–778.

Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Кущев Л.А., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии, ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 28.01.2015