

**Загрязнение водных объектов свинцом (II) электроннолучевых трубок и вторичное использование свинецсодержащего стекла**

© 2013. П. А. Кетов, аспирант, Н. И. Фукалова, магистрант,  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
e-mail: 347911kpa@gmail.com

Рассмотрен вопрос утилизации электроннолучевых трубок, содержащих свинец. Показано отсутствие надёжной технологии вторичного использования. Экспериментально доказана экологическая опасность стекла электроннолучевых трубок вследствие возможности вымывания соединений свинца (II). Предложен способ утилизации свинецсодержащих стёкол путём использования их при производстве строительных материалов.

Utilization of cathode ray tubes containing lead-compounds is discussed in the paper. The absence of reliable reuse technology is shown. Environmental danger of cathode ray tubes glass because of lead (II) compounds pollution possibility is experimentally shown. The method of lead-glass reusing in building materials manufacturing is proposed.

Ключевые слова: электроннолучевые трубки, свинецсодержащее стекло, вторичное использование, строительные материалы

Keywords: cathode ray tubes, lead-glass, recycling, building materials

Свинец и его соединения, попадающие в почву из выбросов, сбросов, отходов, относятся к первому классу опасности в соответствии с ГОСТ 17.5.3.04-83 «Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации земель».

В настоящее время оборудование электролампового поколения выходит из употребления, но не существует надёжного способа утилизации ряда компонентов, прежде всего электроннолучевых трубок, содержащих свинец (Pb). В работе [1] отмечается, что рециркуляция отслуживших электроннолучевых трубок от телевизоров и мониторов компьютеров является всё ещё нерешённой проблемой. В Западной Европе на время написания вышеупомянутой статьи количество вторичного стекла, выходящего из оборота с электроннолучевыми трубками оценивалось примерно в 300 тыс. т в год. Приблизительно 99% этого материала подлежало захоронению на полигонах твёрдых бытовых отходов (ТБО) прежде всего по причине отсутствия надёжной технологии вторичного использования. Несмотря на незначительную долю электроннолучевых трубок в общей массе ТБО, управление потоком этого вида отходов [2] осложнено не только вследствие отсутствия надёжных технологических решений переработки, сложности сбора и отделения стеклянной части, но и по причине возможного вымывания соединений свинца (II).

В результате размещения электроннолучевых трубок на полигонах твёрдых бытовых

отходов происходит взаимодействие осадков и грунтовых вод с поверхностью свинецсодержащих стёкол, в результате чего образуются водные растворы, содержащие растворимые формы Pb (II). В связи с этим представляется актуальной оценка количества соединений Pb (II), которые могут попадать в окружающую среду, и предотвращение такого загрязнения, прежде всего нахождением технических решений, предусматривающих вторичное использование свинецсодержащих стёкол.

Количество технических решений данной проблемы весьма ограничено [3, 4] и все они, так или иначе, предполагают разделение электроннолучевой трубки на части, что представляется нереальным при существующих объёмах данного вида отходов и практике разрушения большего количества стеклянных изделий при транспортировке на утилизацию. Кроме того, продукт, получаемый при утилизации, должен иметь потенциальный рынок использования, сопоставимый с выводимым из оборота отходом. А это, как уже отмечалось выше, сотни тысяч тонн ежегодно.

По нашему мнению, оптимальным решением по вторичному использованию стекла электроннолучевых трубок могло бы стать производство из последнего строительных материалов. Однако для этого необходима технология, предполагающая использование смеси стёкол различного состава, получающейся при совместной переработке всех состав-

ных частей электроннолучевых трубок. Именно такое техническое решение было предложено ранее [5], что позволяет получать вязущие композиции на основе стёкол любого состава, в том числе и свинецсодержащих. В основе технического решения лежит возможность высокомолекулярных силикатов натрия полимеризоваться и переходить в нерастворимое состояние при взаимодействии с аморфным оксидом кремния или иными неорганическими соединениями, способными образовывать гетерополикислоты. В этом случае крайне негативная для окружающей среды способность ионов Pb мигрировать с поверхности стекла может быть использована для создания вязущей композиции, в которой соединения  $Pb^{2+}$  будут прочно связаны. Дополнительно отметим, что получаемые материалы, помимо целевых свойств, приобретут ещё и радиационно-защитные свойства, что достигается обычно более сложными техническими решениями [6].

Целью работы было оценить вымывание соединений свинца из стекла электроннолучевых трубок и предложить техническое решение по вторичному использованию данного вида отходов для производства строительных материалов.

### Материалы и методы исследования

В хрустальном стекле Pb находится в двухвалентном состоянии и может вымываться в водные растворы вследствие амфотерности, как в виде катионов, так и в анионной форме плюмбитов. По этой причине для определения Pb (II) использовали атомно-адсорбционный метод анализа, позволяющий определять содержание элемента вне зависимости от ионной формы. Исследования проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре модели ААС-3, измерение валового содержания свинца выполнено по методике ФР.1.31.207.03819, чувствительность по Pb от 100 мкг/кг.

В качестве объекта исследования выбрали стеклбой электроннолучевых трубок от мониторов и телевизоров выпуска 1982–2000 гг. Разделение стекла на фракции производили на ситах. Экстракцию соединений свинца (II) исследовали в дистиллированной воде и сантиметлярных растворах гидроксида натрия и соляной кислоты.

Для изготовления вязущих композиций методом полусухого прессования применяли пресс РГПР. Прочность изготовленных образцов измеряли на прессе ПГМ – 100МГ4.

На первом этапе исследований была определена потенциальная опасность в отношении вымывания свинца (II) из электроннолучевых трубок в условиях воздействия воды. Для этого стекло электроннолучевых трубок после механического отделения от пластиковых и металлических деталей было раздроблено на щечковой дробилке до размеров менее 10 мм для имитации условий механического разрушения в условиях полигона. Полученные стеклянные гранулы в количестве 50 кг поместили в пластиковый контейнер и залили дистиллированной водой в объёме 20 литров. По истечении 10 суток раствор слили и определили количество вымытого свинца (II), которое составило 0,056 мг свинца (II) с каждого грамма стекла электроннолучевых трубок.

Полученные данные свидетельствуют об экологической опасности стекла электроннолучевых трубок при размещении их в окружающей среде без дополнительной защиты от осадков и грунтовых вод. Для выявления влияния дисперсности стекла на возможность миграции соединений свинца (II) в окружающую среду были проведены дополнительные эксперименты. Стекло после дробления разделили на шесть фракций с использованием сит с размером ячеек 0,063; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1 и 5 мм. Вследствие того, что поверхностные воды в естественных условиях могут иметь как кислотный, так и щелочной характер, исследования экстракции свинца (II) проводили в дистиллированной воде и сантиметлярных растворах гидроксида натрия и соляной кислоты.

### Результаты и обсуждение

Было выявлено растворение соединений Pb (II) во всех трёх растворах. При этом растворение в кислом и щелочном растворах происходит существенно интенсивнее. Последнее обстоятельство может быть обусловлено амфотерными свойствами Pb (II), способного образовывать как катион  $Pb^{2+}$  в кислых растворах, так и анионную форму плюмбита в щелочных. Как и следовало ожидать, количество Pb (II) в полученных растворах пропорционально площади образцов, то есть обратному квадрату среднего размера частиц фракции. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

Очевидно, что все полученные результаты описываются соответствующими линейными зависимостями, аналитическое выражение для которых представлено на рисунке

вместе с величиной достоверности аппроксимации. Данный характер зависимости указывает на поверхностный характер выщелачивания стекла, а также на усиление процесса миграции соединений Pb (II) в водные объекты в случае сред, отличных от нейтральной. Вследствие того, что в реальных условиях кислотность среды практически никогда не бывает нейтральной, вопрос вторичного использования свинецсодержащего стекла приобретает особую актуальность.

Одним из методов вторичного использования стекла может быть создание композиционных материалов. В этом случае стекло в измельчённом состоянии используется как наполнитель вяжущей композиции, в которой поверхность свинецсодержащего стекла оказывается изолированной от возможного взаимодействия с окружающей средой. Ранее было показано [7], что щелочные пасты природного аморфного оксида кремния с высоким силикатным модулем могут при нагревании образовывать силикатные стёкла при нагревании. Поэтому для предотвращения миграции соединений Pb (II) было предложено покрывать поверхность свинецсодержащих зёрен стекла плёнкой из натрий-алюминатного силикатного стекла, получаемого из щелочных паст трепела.

Для создания вышеописанного композиционного материала свинецсодержащее стекло электроннолучевых трубок фракции 0,1÷1,0 мм смешивали с высушенным и помолотым до фракции менее 0,5 мм трепелом. Коли-

чество трепела в смеси составляло 16,7 мас. %. К полученной смеси добавляли водный раствор гидроксида натрия при содержании воды 22,2 % мас. сверх массы смеси. Полученные композиции прессовали при давлении 18 МПа, что является давлением, типичным для промышленного полусухого прессования. Заготовки проходили термообработку до стеклообразования. Для полученных изделий определялся предел прочности на сжатие. Результаты исследований представлены на рисунке 2.

Можно предположить, что при содержании гидроксида натрия свыше 3,3 % мас. к исходной массе, прочность получаемых композиций достигает стационарных величин при температурах выше 750 °С. Это может быть объяснено формированием натрий-алюминатных силикатных стёкол и образованием прочной стеклообразной матрицы вокруг частиц свинецсодержащего стекла.

Получаемая прочность изделий и высокая технологичность их изготовления позволяют предлагать данный метод для изготовления штучных изделий типа кирпича или блоков для использования в строительной отрасли. Дополнительный анализ вымывания соединений Pb (II) из полученных композиционных материалов показал их отсутствие в качестве примесей элюента в пределах чувствительности метода.

В результате проведённых исследований доказана возможность вымывания соединений Pb из стекла электроннолучевых трубок

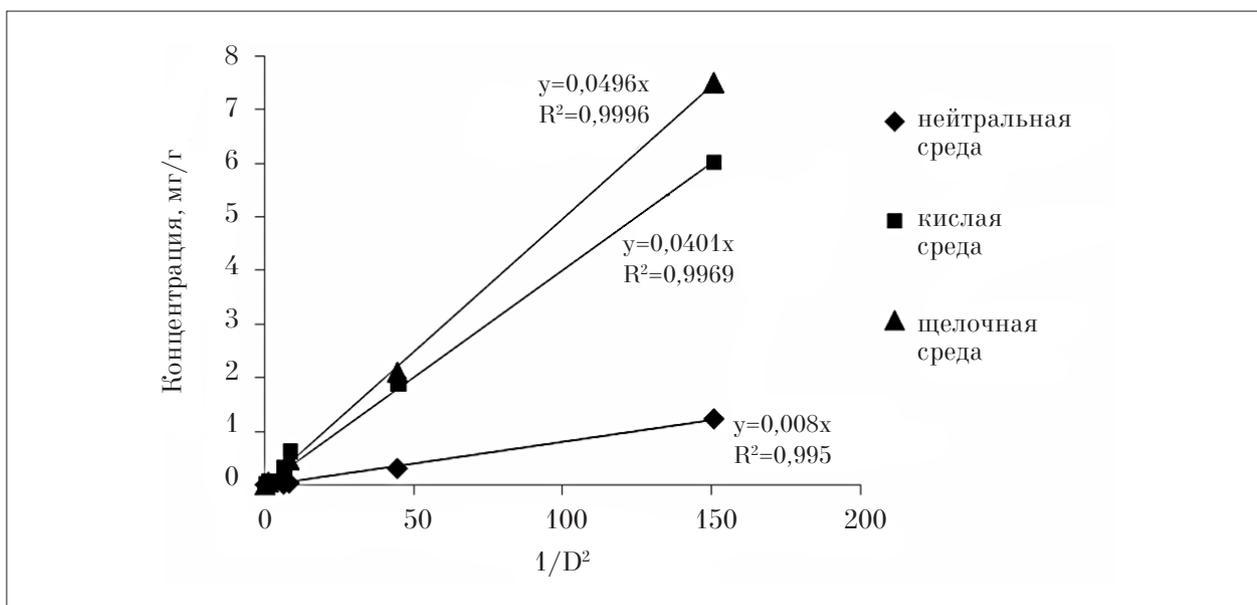
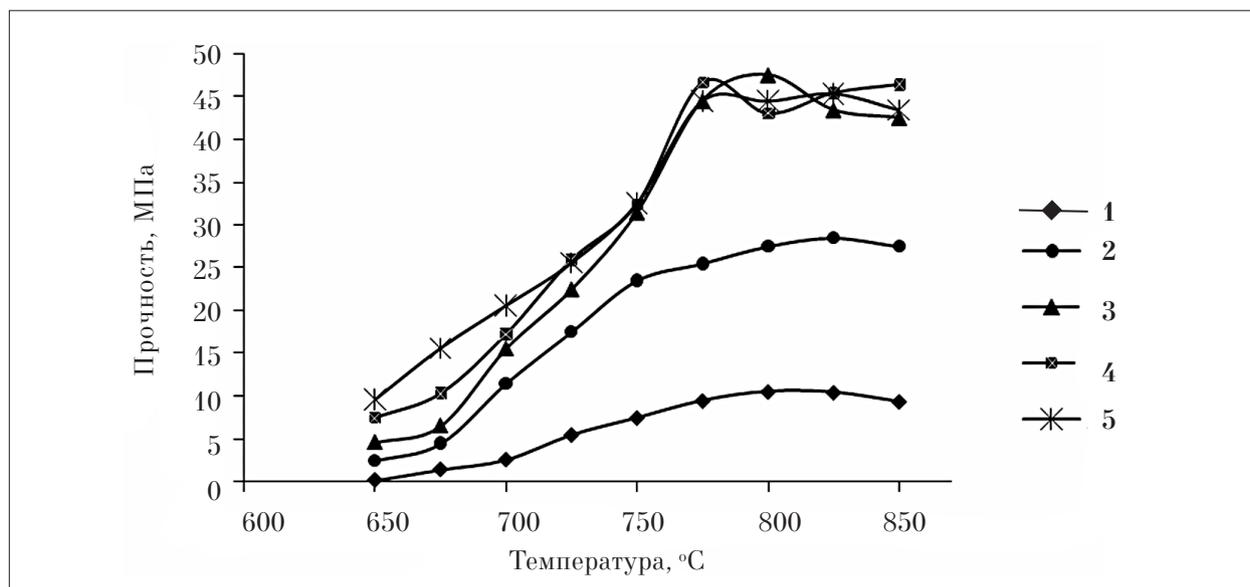


Рис. 1. Зависимость количества вымытых соединений свинца (II) в различных растворах от обратного размера среднего размера частиц фракции



**Рис. 2.** Зависимость прочности образцов композиционных материалов (МПа) от температуры обработки (°С) при различном содержании гидроксида в исходной композиции (мас.%): 1 – 1,1; 2 – 2,2; 3 – 3,3; 4 – 4,4; 5 – 5,5

в объекты окружающей среды. Предложен метод вторичного использования свинецсодержащих стёкол электроннолучевых трубок, позволяющий снизить нагрузку на окружающую среду вследствие вымывания свинца (Pb) при захоронении таких стёкол на полигонах ТБО.

### Литература

1. Hreglich S., Falcone R., Vallotto M. The Recycling of End of Life Panel Glass from TV Sets in Glass Fibers and Ceramic Productions // *Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium*. Dundee. United Kingdom 2001. P. 123–134.

2. Вайсман Я.И. Тенденции и перспективы управления твёрдыми бытовыми отходами на урбанизированных территориях // *Урбанистика*. 2011. № 1. С. 81–99.

3. Marshall, Henderson New Approaches to the Challenge of CRT Recycling // *Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium*. Dundee. United Kingdom. 2001. P. 75–84.

4. Siikamaki R., Hupa I. Utilization of EOL CTR-glass as a Glaze Raw Material // *Recycle and Reuse of Glass Cullet: International Symposium*. Dundee. United Kingdom. 2001. P. 135–145.

5. Пат. № 2453510 РФ, МПК С 03 В 19/08. Способ получения пеностеклянных изделий.

6. Королев Е.В., Бормотов А.Н., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Глетглицериновые строительные материалы для защиты от радиации // *Строительные материалы*. 2009. № 12. С. 69.

7. Кетов П.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // *Строительные материалы*. № 11. 2012. С. 22–24.