

УДК 504.064.4:669.181.28

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ ОТ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОМАНГАНЦА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. В. Спильник, С. А. Щербак

ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»
ул. Чернышевского, 24-а, г. Днепропетровск, 49005, Украина. E-mail: new552@yandex.ru

Приведено теоретически обоснованное и экспериментально обобщенное решение научно-технических задач относительно улучшения экологического состояния окружающей среды за счет использования отходов промышленности при изготовлении мелкозернистого бетона. Представлена общая характеристика гранулированных шлаков силикоманганца. Изучен химический состав представленных шлаков и определен класс опасности. Установлены закономерности эмиссий тяжелых металлов (манганца, меди, свинцу и кадмия) из гранулированных шлаков и строительных материалов на их основе в модельные среды. Проведена эколого-экономическая оценка технологии изготовления мелкозернистого бетона на основе гранулированных шлаков силикоманганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов».

Ключевые слова: шлак, химический состав, строительные материалы, использование, мелкозернистый бетон.

ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ ШЛАКІВ ВІД ВИРОБНИЦТВА СИЛІКОМАНГАНЦЮ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Н. В. Спільник, С. А. Щербак

ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»
вул. Чернишевського, 24-а, Дніпропетровськ, 49005, Україна. E-mail: new552@yandex.ru

Наведено теоретично обґрунтоване і експериментально узагальнене рішення науково-технічних завдань щодо поліпшення екологічного стану навколишнього середовища за рахунок використання відходів промисловості при виготовленні дрібнозернистого бетону. Подано загальну характеристику гранульованих шлаків силікоманганцю. Вивчено хімічний склад шлаків і визначено їх клас небезпеки. Встановлено закономірності емісій важких металів (манганцю, міді, свинцю і кадмію) з гранульованих шлаків і будівельних матеріалів на їх основі до модельних середовищ. Здійснено еколого-економічну оцінку технології виготовлення дрібнозернистого бетону на основі гранульованих шлаків силікоманганцю ПАТ «Нікопольський завод феросплавів».

Ключові слова: шлак, хімічний склад, будівельні матеріали, використання, дрібнозернистий бетон.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Охрана окружающей среды состоит из целого комплекса различных взаимосвязанных проблем, для успешного решения которых необходимы значительные затраты материальных ресурсов.

В настоящее время в проблеме охраны окружающей среды большое значение имеет вопрос рационального использования природных ресурсов и отходов промышленности, в том числе и гранулированных шлаков силикоманганца. В регионах с развитой промышленностью ежегодно образуется огромное количество промышленных отходов, часть из которых составляют шлаки силикоманганца, существенно влияющих на состояние окружающей среды. Накопление шлаков силикоманганца нарушает экологическое равновесие, что проявляется в загрязнении атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, а также почвы.

Минимизировать экологические последствия от воздействия шлаков силикоманганца на окружающую среду можно путем их полной утилизации. Так, например, при современном уровне развития промышленности можно переработать в строительные материалы около 85 % отходов металлургии. Многолетняя деятельность ряда металлургических предприятий (ПАО «Никопольский завод ферросплавов», ОАО «Криворожский комбинат нерудных строительных материалов» и др.) свидетельствует о том, что использование шлаков не только расширяет

сырьевую базу строительной отрасли на 15–20 %, но и обеспечивает повышение эффективности строительства.

Известно, что мысль об использовании шлаков появилась в Англии еще в XVI в., когда были сделаны первые попытки использования шлаков, образующихся в черной металлургии. Так, например, уже в 1570 г. из шлака отливали пушечные ядра. В 1726 г. в России была предпринята попытка из доменных шлаков производить посуду, но этот метод использования доменных шлаков оказался экономически невыгодным [1].

Однако уже через два года, в 1728 г., в Англии был выдан патент на отливку из доменных шлаков строительных блоков, которые использовались для строительства дымовых труб и погребов. В это же время в России шлаковые блоки использовали для кладки стен складских помещений, фундаментов жилых зданий, тротуаров и лестниц.

Уже в середине XIX в. инженеры начали отмечать сходство шлаков и естественных горных пород. Они рассматривали возможность использования шлаков как альтернативу материалам из камня и указывали на возможность использования доменных шлаков в качестве вяжущего материала [1].

В начале XX в. за рубежом шлак уже начали использовать в массовом производстве. Например, если сначала металлургические предприятия отпускали шлак бесплатно или совсем его не использова-

ли, то тогда впервые начали организовываться фирмы при заводах, которые перерабатывали, вывозили и продавали шлак.

Цель работы – разработка технологии использования гранулированных шлаков от производства силикомарганца при изготовлении строительных материалов.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Для снижения влияния отвалов гранулированных шлаков силикомарганца на состояние окружающей среды и уменьшения площади плодородных земель, отводимых под эти отвалы, в настоящей работе предлагается использовать его для производства строительных материалов.

В настоящей работе изучены условия эффективного использования гранулированных шлаков силикомарганца при производстве мелкозернистого бетона. В качестве исходных материалов были выбраны гранулированные шлаки силикомарганца ПАО «Никопольского завода ферросплавов».

Гранулированный шлак силикомарганца представляет собой мелкозернистый материал в виде пористых стекловидных или кристаллических гранул серо-зеленого цвета. Химический состав шлака силикомарганца представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав гранулированных шлаков силикомарганца ПАО «НЗФ»

Наименование	Количество, %
Кварц (SiO ₂)	49–50
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	7–8
Оксид кальция (CaO)	17–18
Оксид магния (MgO)	4,5–5,5
Оксид железа (Fe ₂ O ₃)	0,4–0,7
Оксид марганца (MnO)	13–18
Сера (S)	0,8–1,3

В качестве вяжущего использовался портландцемент Криворожского цементного завода марки 400, который удовлетворяет требованиям ГОСТ 10178–85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

Воду для проведения исследований использовали водопроводную комнатной температуры.

Важной характеристикой шлаков, которые используются в строительстве, является модуль основности (Mo). Известно, что при Mo >1 шлаки относятся к основным, а при Mo <1 – к кислым [2–4]. Таким образом, гранулированные шлаки силикомарганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов» относятся к кислым шлакам, имея Mo=0,45.

Об активности шлака судят по так называемому коэффициенту качества (К), предложенному П.П. Будниковым [5, 6]. Этот коэффициент отражает содержание компонентов шлака, которые являются наиболее существенными. Он зависит от процентного содержания оксидов кальция, алюминия, магния и диоксидов кремния и титана [5]. Он представляет

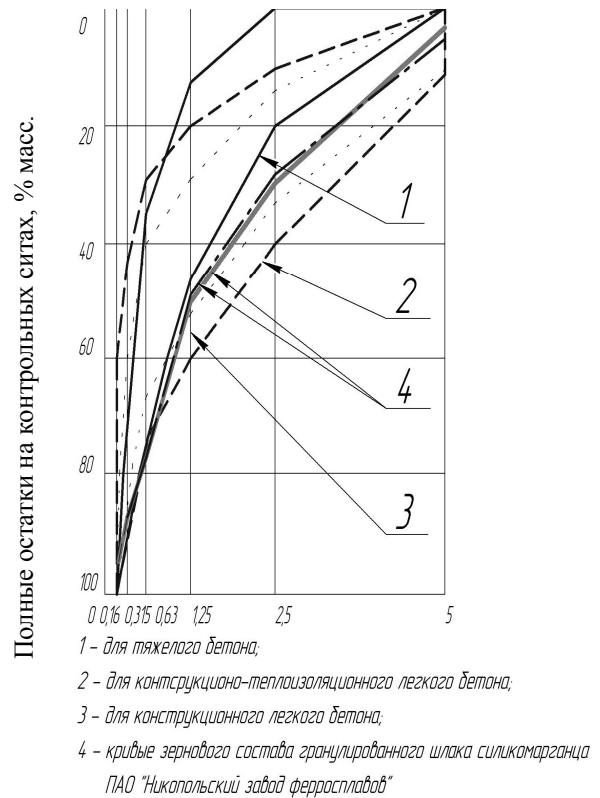
собой отношение суммы оксидов кальция, магния и глинозема к сумме кремнезема, оксида титана и марганца.

Коэффициент качества гранулированных шлаков силикомарганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов» составляет 0,63, т.е. шлаки относятся к малоактивным.

Модуль активности гранулированных шлаков силикомарганца составляет 0,14.

Суммарная удельная активность природных радионуклидов шлаковой продукции ПАО «Никопольский завод ферросплавов» (по данным «Токсиколого-гигиенического паспорта шлаков от производства марганцевых ферросплавов») составляет 187–295 Бк/кг, что по ДБН В.1.4–1.01–97 «Система норм та правил зниження рівня іонізуючих випромінювань природних радіонуклідів в будівництві. Допустимі рівні» отвечает первому классу материалов, которые могут быть использованы для всех видов строительства без ограничений.

Модуль крупности гранулированного шлака силикомарганца ПАО «Никопольского завода ферросплавов» составляет 3,6. Гранулометрический состав представлен на рис. 1.



Размер отверстий контрольных сит, мм
Рисунок 1 – Гранулометрический состав гранулированных шлаков силикомарганца

Отходы производства и потребления в зависимости от физических, химических и биологических характеристик всей массы отхода или отдельных его компонентов разделяют на четыре класса опасности: I-й класс – вещества (отходы) чрезвычайно опасные;

II-й класс – вещества (отходы) высоко опасные; III-й класс – вещества (отходы) умеренно опасные; IV-й класс – вещества (отходы) мало опасные [7].

Если для конкретного вида промышленных отходов разработана и внедрена технология утилизации, обезвреживания или обработки, которые приводят к устранению или значительному уменьшению негативного воздействия отходов на окружающую среду, в первую очередь на почву, то необходимо определить класс опасности отходам в соответствии с [7]:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0,1F + C_B)_i}, \quad (1)$$

где K_i – индекс токсичности каждого химического ингредиента, который входит в состав отхода;

$\lg(LD_{50})$ – логарифм средней смертельной дозы химического ингредиента при введении в желудок;

S – коэффициент, который отражает растворимость химического ингредиента в воде;

F – коэффициент летучести химического ингредиента;

C_B – количество данного ингредиента в общей массе отхода, т/т;

i – порядковый номер конкретного ингредиента.

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n K_i, \quad n=3, \quad (2)$$

где K_{Σ} – суммарный индекс опасности. Он вычисляется с помощью двух или трех выбранных индексов токсичности, после чего определяется класс опасности и степень токсичности отхода (табл. 2) [7].

Таблица 2 – Классификация опасности отхода по LD_{50}

Величина K_{Σ} , полученная на основании LD_{50}	Класс опасности	Степень токсичности
меньше 1,3	I	чрезвычайно опасные
от 1,3 до 3,3	II	высоко опасные
от 3,4 до 10	III	умеренно опасные
от 10 и больше	IV	малоопасные

По результатам определения класса опасности гранулированных шлаков силикомарганца получаем $K_{\Sigma} = 18,2$ и видно, что класс опасности гранулированных шлаков силикомарганца IV-й – вещества (отходы) малоопасные.

В результате химического анализа гранулированных шлаков было определено наличие тяжелых металлов в составе образцов. Исходя из вышесказанного, было решено для проведения экологической оценки гранулированных шлаков и бетонов на их основе путем изучения закономерностей миграции ионов тяжелых металлов в модельные среды.

В качестве модельных сред использовали дистиллированную воду и аммонийно-ацетатный буферный раствор (pH=4,8). Выбор аммонийно-ацетатного буферного раствора обусловлен возможностью ионов тяжелых металлов образовывать аммонийные и ацетатные комплексные ионы, что способствует их максимальной экстракции из растворов.

Определение содержания тяжелых металлов в отходах выполняли методом атомно-абсорбционной пламенной спектрофотометрии на спектрофотометре ASS-1N (Германия) по стандартной методике и последующей обработкой на ПЭВМ IBM Pentium IV.

В результате экспериментальных исследований установлено, что кривые выщелачивания тяжелых металлов имеют экстремальный характер, что можно объяснить следующим образом.

В первые несколько суток вместе с ионами тяжелых металлов происходит выделение из образцов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , сульфидов, что приводит к повышению pH среды и образованию труднорастворимых гидроксидов и сульфидов тяжелых металлов, оседающих на поверхности частиц гранул шлака и предотвращающих дальнейшее вымывание металлов в модельные среды.

Выщелачивание тяжелых металлов из образцов гранулированного шлака силикомарганца в аммонийно-ацетатный буферный раствор происходит экспоненциальной зависимостью.

Результаты исследований эмиссий тяжелых металлов в модельные среды из гранулированного шлака силикомарганца представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты выщелачивания тяжелых металлов из гранулированного шлака силикомарганца в модельные среды, мг/л

Модельная среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	1,51±0,186	53,3±5,654	53,3±5,65	53,3±5,65
Буфер (pH=4,8)	365,14±35,6	217,6±23,85	54,2±5,66	34±3,273
Медь				
Вода	0,31±0,032	0,03±0,003	0,03±0,003	0,03±0,003
Буфер (pH=4,8)	0,01±0,001	0,11±0,014	0,09±0,009	0,09±0,009
Свинец				
Вода	0,14±0,017	0,13±0,017	0,1±0,015	0,13±0,017
Буфер (pH=4,8)	0,49±0,048	0,99±0,090	0,27±0,027	0,27±0,027
Кадмий				
Вода	0,07±0,006	0,07±0,006	0,08±0,007	0,08±0,007
Буфер (pH=4,8)	0,08±0,007	0,08±0,007	0,08±0,007	0,08±0,007

Примечание: коэффициент вариации находится в пределах 10–20 %.

Лабораторні дослідження показали, що при використанні гранульованих шлаків силіко-марганца в якості заповнювача для мелкозернистого бетону возможна повна заміна мелкого заповнювача (рис. 2). При цьому прочнісні показателі модифікованого бетону не сильно уступають стандартним образцям.

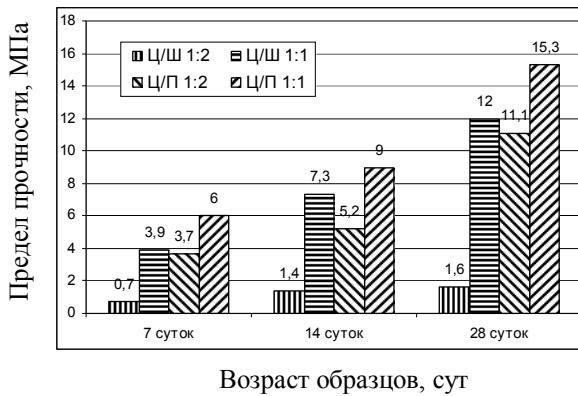


Рисунок 2 – Лабораторні дослідження будівельних матеріалів на основі гранульованого шлака силікомарганца

Для визначення потенціальної екологічної небезпечності бетонів, виготовлених на основі гранульованого шлака, були проведені дослідження емісій токсичних важких металів (марганець, свинець, мідь і кадмій) в водні середовища. Результати представлені в табл. 4.

Таблиця 4 – Результати вищелачивання важких металів із бетону на основі гранульованого шлака силікомарганца в модельні середовища, мг/л

Модельна среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	0,18±0,019	3,4±0,322	21,3±2,269	31,31±3,359
Буфер (рН=4,8)	29,1±2,999	138,4±14,81	7,7±0,942	20,5±2,252
Медь				
Вода	0,5±0,049	0,3±0,032	0,8±0,070	0,9±0,087
Буфер (рН=4,8)	0,061±0,007	0,25±0,032	0,07±0,009	0,05±0,005
Свинец				
Вода	0,12±0,013	0,12±0,013	0,21±0,019	0,26±0,034
Буфер (рН=4,8)	0,46±0,050	0,14±0,015	0,08±0,007	0,24±0,031
Кадмий				
Вода	0,04±0,004	0,04±0,004	0,1±0,009	0,11±0,015
Буфер (рН=4,8)	0,08±0,007	0,08±0,007	0,08±0,007	0,09±0,009

Примечание: коэффициент вариации находится в пределах 10–20 %.

Таким образом, использование гранулированного шлака силікомарганца экономически и экологически выгодно, т.к. уменьшение количества использования природных материалов приводит к уменьшению объемов карьерных работ, а увеличение использования отходов промышленности – к уменьшению экологической нагрузки на земли, отводимые для отвалов.

ВЫВОДЫ. Эколого-экономическая оценка технологии изготовления мелкозернистого бетона на основе гранулированных шлаков силікомарганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов» показала возможность снижения суммы налога за размещение отходов на 10,1–16,6 млн. грн/год, а вероятный экономический эффект от использования полученных материалов составляет около 139,83–196,78 грн/т (в зависимости от соотношения компонентов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков М.И. Металлургические шлаки в дорожном строительстве. – М.: Автотрансиздат, 1959. – 176 с.
2. Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д.: Феникс, 2007. – 368 с.
3. Rajaokarivony-Andriambololona Z., Thomassin J.H., Baillif P., Touray J.C. Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0,1 N) at 40 °C: structure, composition and origin of the hydrated layer // Journal of materials science. – 1990. – № 25.
4. Щербак С.А. Научные основы управления структурой строительных материалов и изделий на основе металлургических шлаков: дис... д-ра наук: 05.23.05 / Щербак С.А. – Днепропетровск, 2002. – 345 с.
5. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства: учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Будников П.П. Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы. – М.: Госстройиздат, 1953. – 224 с.
7. Комунальна гігієна. Ґрунт, очистка населених місць, побутові та промислові відходи, санітарна охорона ґрунту. «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпечності для здоров'я населення»: ДСанПіН 2.2.7.029–99. – [Чинний від 1999–07–01]. – К.: Держспоживстандарт України, 1999. – 27 с. – (Національні стандарти України).

USE OF GRANULATED SLAG FROM THE PRODUCTION OF SILICOMANGANESE FOR THE MANUFACTURING OF BUILDING MATERIALS

N. Spilnik, S. Scherbak

Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture

vul. Chernishevskogo, 24-a, Dnepropetrovsk, 49005, Ukraine. E-mail: new552@yandex.ru

The solutions to the problems of building materials manufacture are as follows: to decrease minerals use; to increase the efficacy of the byproducts use (industrial wastes, building wastes and hard domestic wastes); to control the structure formation for producing building materials with the specified properties. The authors discuss here the theoretically founded and experimentally generalized solution of scientific and technical projects for the improvement of the ecological state of environment through the use of industrial waste in the manufacture of fine concrete. They have represented the general characteristic of granulated silicomanganese slag, studied their chemical composition, and defined their class of hazard. The emission behaviour of heavy metals (manganese, copper, lead and cadmium) of granulated slag and building materials in the surroundings models are also found and ecological and economic assessment of the technology of fine concrete based on the granulated silicomanganese slag of PJSC «Nikopol Ferroalloy Plant» is performed. The economic indicators have shown the possibility of reducing the amount of tax for the disposal of waste up to 10,1–16,6 mln grn / year. Possible economic effect from using these materials is approximately 139,83–196,78 grn / m³ (depending on the ratio of the components).

Key words: slag, chemical composition, building materials, use, fine concrete.

REFERENCES

1. Volkov, M.I. et al. (1959), *Metallurgicheskie shlaki v stroitelstve* [Metallurgical slag in road construction], Avtotransizdat, Moscow, Russia.
2. Dworkin, L. (2007), *Stroitelnie materialy iz ot-hodov promishlennosti* [Building materials from the wastes of industry], Phoenix, Rostov on Don, Russia.
3. Rajaokarivony–Andriambololona, Z., Thomassin, J.H., Baillif, P., Touray, J.C. (1990). «Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0,1 N) at 40 °C: structure, composition and origin of the hydrated layer», *Journal of materials science*, no. 25.
4. Shcherbak, S. (2002), «Nauchnye osnovy upravleniya strukturой stroitelnykh materialov i izdelij na osnove metallurgicheskikh shlakov» [Scientific base of the structure of building materials and products based on slag]: Thesis ... Dr.Sc., Engineering, 05.23.05. Dnepropetrovsk, Ukrainian.
5. Volzhensky, A., Burov, Yu., Kolokolnikov, V. (1979), *Mineralnye vyazhyshchie veshchestva* [Mineral binders (technology and properties): high school textbook], Stroyizdat, Moscow, Russian.
6. Budnikov, P. (1953), *Granulirovannyye domennyye shlaki i shlakovyye cementy* [Blast furnace slag and slag cement], Gosstrojizdat, Moscow, Russian
7. Komynalna gigiena. Grynt, ochistka naselenykh misc, pobytovi ta promyslovi vidkhody, sanitarna okhorona grynty. «Gigienichni vymogy shchodo povodzhennya z promyslovymy vidkhodamy ta vyznachennya klasy nebezpeky dlya zdorovya naselennya» (1999), [Environmental sanitation. Soil, clearing populated areas, domestic and industrial waste, sanitary protection of soil. «Hygienic requirements for the treatment of industrial waste and determining their class dangers to public health». The State Sanitary Regulations & Norms 2.2.7.029-99, Derzhspozhyvstandart, Kyiv, Ukraine.

Стаття надійшла 12.04.2013.