

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАНШЛАКОВ СИЛИКОМАНГАНЦА И ДОМЕННЫХ ГРАНШЛАКОВ

Н. В. Спильник, асп., С. А. Щербак, д. т. н., проф.

Ключевые слова: экологическая безопасность, эмиссия, тяжелые металлы, шлаки, заполнитель, мелкозернистый бетон

Постановка проблемы. Сегодня, в результате развития научно-технического прогресса, требуется значительный вклад науки в решение актуальных проблем, возникающих при изготовлении строительных материалов, а именно:

- уменьшение использования природных материалов;
- повышение использования вторичных материалов;
- изучение влияния вторичных материалов на окружающую среду для получения экологически безопасных строительных материалов.

Анализ литературных источников. В литературных источниках указывается, что одним из крупнотоннажных отходов промышленности являются металлургические шлаки [1]. На сегодняшний день металлургические шлаки широко используются для изготовления строительных материалов [2; 3]. Наиболее распространенными видами строительных материалов являются: щебень, песок, щебеночно-песчаная смесь, гранулированный шлак, шлаковая пемза и шлаколитые строительные изделия.

Цель статьи. Исследовать возможность использования гранулированных шлаков силикоманганца и доменного гранулированного шлака для изготовления экологически безопасных строительных материалов.

Основной материал. Накопление шлаков нарушает экологическое равновесие, что проявляется в загрязнении атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, а также почвы. Минимизировать экологические последствия от воздействия шлаков 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 [4].

Для снижения влияния терриконов гранулированных шлаков силикоманганца и доменных гранулированных шлаков на состояние окружающей среды и уменьшение площади плодородных земель, отводимых под данные терриконы, в настоящей работе предлагается использовать их для производства строительных материалов.

В настоящей работе изучены условия эффективного использования гранулированных шлаков силикоманганца и доменных гранулированных шлаков при производстве мелкозернистого бетона и проведены исследования влияния полученных материалов на окружающую среду. В качестве исходных материалов были выбраны гранулированные шлаки силикоманганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов» и доменные гранулированные шлаки ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского». Химические составы шлаков представлены в таблице 1.

Таблица 1

Усредненный химический состав гранулированных шлаков

Вид шлака	Содержание оксидов, %							примеси
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	MgO	MnO	
граншлак Si – Mn	48,6	18	7	0,6	1,1	4,9	18,3	1,5
доменный граншлак	38,8	41,9	9,5	0,9	1,8	4,9	0,7	1,5

По результатам оценивания гранулированного шлака силикоманганца данный продукт относится к кислым шлакам; имеет стойкую структуру и не склонен к силикатному распаду; низкий гидравлический модуль указывает на недостаточную прочность шлака; глиноземный и силикатный модули указывают на замедленные сроки схватывания.

Доменный гранулированный шлак является основным шлаком, который относится ко 2-му сорту; имеет стойкую структуру и не склонен к силикатному распаду; низкий гидравлический модуль указывает на недостаточную прочность шлака; глиноземный и силикатный модули указывают на замедленные сроки схватывания.

Модуль крупности гранулированного шлака силикомарганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов» составляет 3,6, доменного гранулированного шлака ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского» – 3,5. По соотношению зерновых составов шлаков и рекомендуемых зерновых составов заполнителей для бетонов видно, что данные шлаки можно использовать как заполнители для конструктивно-теплоизоляционных легких бетонов (рис. 1).

Суммарная удельная активность природных радионуклидов шлаковой продукции ПАО «Никопольский завод 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 1-му классу материалов, которые могут быть использованы для всех видов строительства без ограничений.

Суммарная удельная активность природных радионуклидов шлаковой продукции ПАО «ЕВРАЗ – ДМЗ им. Петровского» составляет 93 – 104 Бк/кг, что также отвечает 1-му классу.

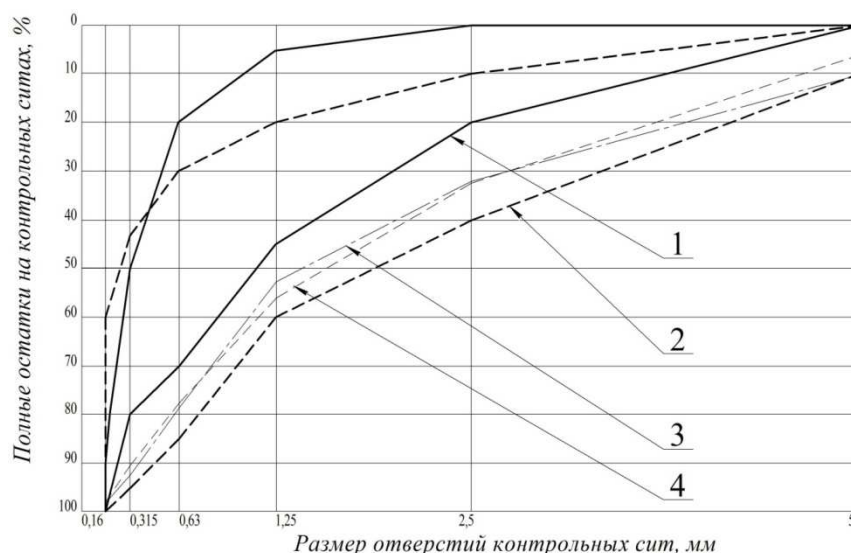


Рис. 1. Соотношение зерновых составов шлаков и рекомендуемого зернового состава заполнителей для бетонов: 1 – область рекомендованного зернового состава заполнителя для тяжелого бетона; 2 – область рекомендованного зернового состава заполнителя для конструктивно-теплоизоляционного легкого бетона; 3 – кривая зернового состава доменного гранулированного шлака ПАО «ЕВРАЗ-ДМЗ им.Петровского»; 4 – кривая зернового состава гранулированного шлака силикомарганца ПАО «Никопольский завод ферросплавов»

Расчет класса опасности используемых металлургических отходов проводился согласно ДСанПіН 2.2.7.029-99 и показал, что они относятся к IV классу – вещества (отходы) малоопасные.

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

Для определения потенциальной экологической опасности гранулированных шлаков проведены исследования по определению эмиссий тяжелых металлов в модельные среды. В качестве модельных сред использовали дистиллированную воду и аммонийно-ацетатный буферный раствор (рН = 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. Результаты исследований сведены в таблицы 2 и 3.

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 и Mg, сульфидов, что приводит к повышению pH среды и образованию труднорастворимых гидроксидов и сульфидов тяжелых, которые оседают на поверхности частичек гранул шлака и предотвращают дальнейшее вымывание металлов в модельные среды.

Таблица 2

Усредненные результаты содержания тяжелых металлов при выщелачивании из гранулированного шлака силикомарганца, мг/л

Модельная среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	1,51 ± 0,186	53,3 ± 5,654	53,3 ± 5,654	53,3 ± 5,654
Буфер (pH = 4,8)	365,14 ± 35,609	217,6 ± 23,858	54,2 ± 5,669	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

Коэффициент вариации находится в пределах 10 – 20 %.

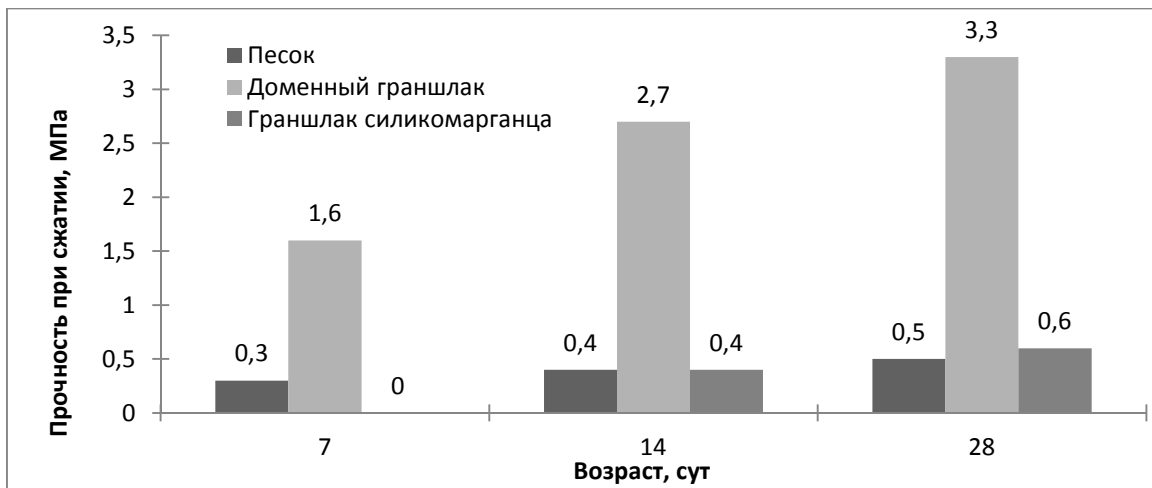
Таблица 3

Усредненные результаты содержания тяжелых металлов при выщелачивании из доменного гранулированного шлака, мг/л

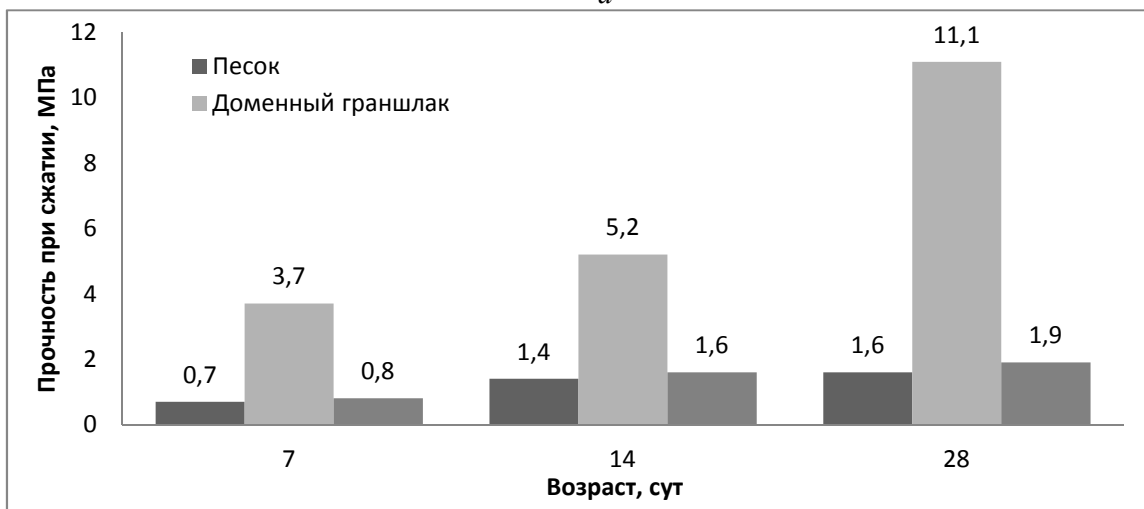
Модельная среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	1,7 ± 0,16	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,01 ± 0,001
Буфер (pH = 4,8)	1019,66 ± 98,1	1907,91 ± 173,9	1230,11 ± 112,2	522,62 ± 48,1
Медь				
Вода	0,01 ± 0,001	0,32 ± 0,032	0,11 ± 0,012	0,04 ± 0,004
Буфер (pH = 4,8)	0,01 ± 0,001	0,22 ± 0,039	0,012 ± 0,001	0,08 ± 0,007
Свинец				
Вода	0,46 ± 0,043	3,43 ± 0,329	0,40 ± 0,037	0,01 ± 0,001
Буфер (pH = 4,8)	0,40 ± 0,042	0,50 ± 0,049	2,4 ± 0,229	0,01 ± 0,001
Кадмий				
Вода	0,06 ± 0,005	0,03 ± 0,003	0,02 ± 0,004	0,0026 ± 0,0003
Буфер (pH=4,8)	0,01 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,02 ± 0,004	0,03 ± 0,003

Коэффициент вариации находится в пределах 10 – 20 %.

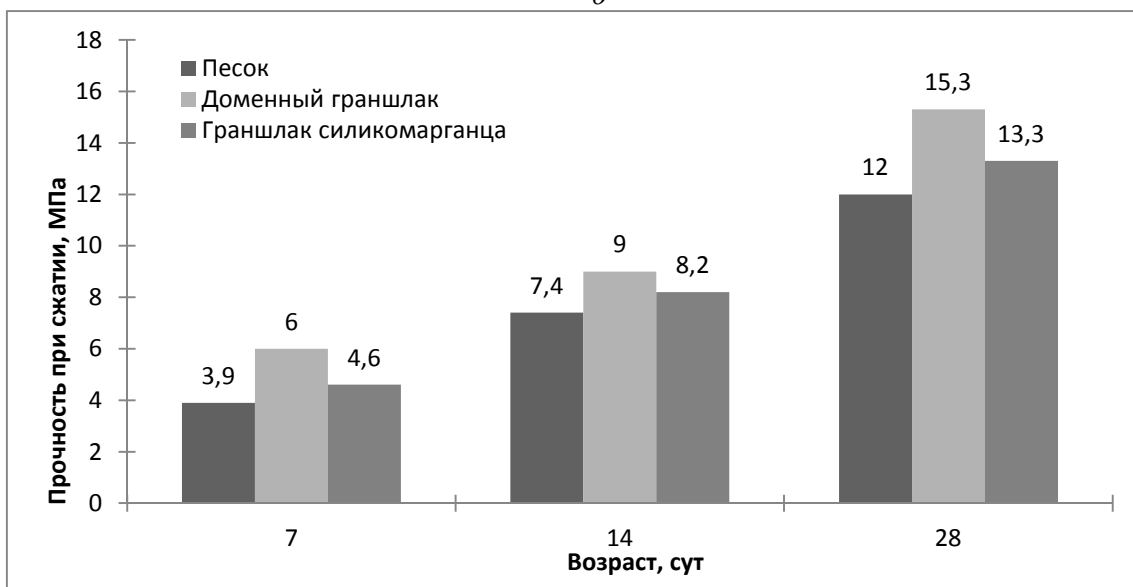
Результаты лабораторных исследований показали, что при использовании гранулированных шлаков силикомарганца в качестве заполнителя для мелкозернистого бетона возможна полная замена мелкого заполнителя (рис. 2). При этом прочностные показатели полученного бетона не сильно уступают стандартным образцам.



a



б



в

Рис. 2. Результаты лабораторных исследований мелкозернистого бетона на основе разных заполнителей: а – соотношение цемент / заполнитель = 1 : 3, В/Ц = 0,65;

б – соотношение цемент / заполнитель = 1 : 2, В/Ц = 0,6;

в – соотношение цемент / заполнитель = 1 : 1, В/Ц = 0,5

Для определения потенциальной экологической опасности мелкозернистых бетонов на основе гранулированных шлаков силикомарганца и доменных гранулированных шлаков, а также днепровского песка проведены исследования по определению эмиссий тяжелых металлов в модельные среды по той же методике, что и для гранулированных шлаков. Результаты исследований представлены в таблицах 4 – 6.

Таблица 4

Усредненные результаты содержания тяжелых металлов при выщелачивании из бетона на основе граншлака силикомарганца, мг/л

Модельная 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 ± 14,811	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

Коэффициент вариации находится в пределах 10 – 20 %.

Таблица 5

Усредненные результаты содержания тяжелых металлов при выщелачивании из бетона на основе доменного граншлака, мг/л

Модельная среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	0	7,1 ± 0,823	1,06 ± 0,107	30,6 ± 2,747
Буфер (рН = 4,8)	3,7 ± 0,348	204,5 ± 20,009	36,2 ± 4,206	38,3 ± 3,732
Медь				
Вода	0,1 ± 0,009	9,6 ± 0,962	0,04 ± 0,004	0,04 ± 0,004
Буфер (рН = 4,8)	0,19 ± 0,018	1,26 ± 0,112	1,03 ± 0,089	0,5 ± 0,049
Свинец				
Вода	0	0	0,07 ± 0,009	0,1 ± 0,009
Буфер (рН = 4,8)	0,44 ± 0,047	0,28 ± 0,030	0,55 ± 0,037	0,44 ± 0,047
Кадмий				
Вода	0,06 ± 0,008	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,007	0,12 ± 0,013
Буфер (рН = 4,8)	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,007

Коэффициент вариации находится в пределах 10 – 20 %.

Потенциальная экологическая безопасность мелкозернистых бетонов на основе гранулированных шлаков силикомарганца и доменных гранулированных шлаков сопоставлялась со стандартными образцами бетонов на природном заполнителе и установлено, что данные шлаки можно использовать в качестве заполнителя для мелкозернистого бетона без значительного влияния на окружающую среду.

Таблица 6

Усредненные результаты содержания тяжелых металлов при выщелачивании из бетона на основе природного песка, мг/л

Модельная среда	Время отбора проб, сут			
	1	14	21	30
Марганец				
Вода	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,001	61,59 ± 6,590	0,01 ± 0,001
Буфер (рН = 4,8)	673,7 ± 70,2	630,0 ± 64,465	685,07 ± 75,254	165,16 ± 17,82
Медь				
Вода	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,001	0,22 ± 0,026	0,08 ± 0,007
Буфер (рН = 4,8)	0,01 ± 0,001	0,12 ± 0,013	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,007
Свинец				
Вода	0,09 ± 0,009	0,77 ± 0,082	0,34 ± 0,034	1 ± 0,113
Буфер (рН = 4,8)	0,01 ± 0,001	1,77 ± 0,168	1,57 ± 0,103	0,28 ± 0,050
Кадмий				
Вода	0,03 ± 0,003	0,03 ± 0,003	0,024 ± 0,003	0,03 ± 0,003
Буфер (рН = 4,8)	0,03 ± 0,003	0,03 ± 0,003	0,03 ± 0,003	0,06 ± 0,008

Коэффициент вариации находится в пределах 10 – 20 %.

Таким образом, использование гранулированного шлака силикомарганца и доменного гранулированного шлака экономически и экологически целесообразно, т. к. позволяет уменьшить использование природных материалов, а увеличением использования отходов промышленности – уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Выводы. Использование гранулированных шлаков как вторичных материальных ресурсов решает ряд важных народнохозяйственных задач, таких как экономия природного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и атмосферы, а также позволяет увеличить объемы производства строительных материалов и изделий. Кроме того, себестоимость строительных материалов, которые изготовлены с использованием гранулированных шлаков, меньше, чем традиционных.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учеб.-справ. пособ. / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов н/Д. : Феникс, 2007. – 368 с.
2. Металлургические шлаки в строительстве : для науч. работников, инженеров и студентов высших тех. учеб. заведений. / [В. И. Большаков, В. З. Борисовский, В. Д. Глуховский и др.]. – Д., 1999. – 114 с.
3. Напрямки і перспективи використання відходів металургійної, гірничорудної та хімічної промисловості в будівництві. / [В. І. Большаков, Г. М. Бондаренко, А. І. Головка та ін.]. – Д. : Gaudeamus, 2000. – 140 с.
4. Никопольские ферросплавы / [М. И. Гасик, В. С. Куцин, Е. В. Лапин и др.]. – Д. : Системные технологии, 2004. – 272 с.

УДК 504.064.4:669.181.28

Экологически безопасные строительные материалы на основе граншлаков силикомарганца и доменных граншлаков / Н. В. Спильник, С. А. Щербак // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Д. : ПГАСА, 2013. – № 5. С. 33 – 39. – рис. 3. – Библиогр. (4 назв.).

Представлена общая характеристика гранулированных шлаков силикомарганца и доменных гранулированных шлаков. Изучен химический состав представленных шлаков. Определен класс опасности гранулированных шлаков и представлены методы их переработки в строительные материалы.

Ключевые слова: экологическая безопасность, эмиссия, тяжелые металлы, шлаки, заполнитель, мелкозернистый бетон.

Екологічно безпечні будівельні матеріали на основі граншлаків силікомарганцю та доменних граншлаків / Н. В. Спільник, С. А. Щербак // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Д. : ПДАБА, 2013. – № 5. – С. 33 – 39. – рис. 3. – Бібліогр. (4 назв.).

Наведено загальну характеристику гранульованих шлаків силікомарганцю та доменних гранульованих шлаків. Вивчено хімічний склад шлаків. Визначено клас небезпеки гранульованих шлаків та описано методи їх переробки на будівельні матеріали.

Ключові слова: екологічна безпека, емісія, важкі метали, шлаки, заповнювач, дрібнозернистий бетон.

Environmentally secure building materials based on silicomanganese granulated slags and blast-furnace granulated slags / N. V. Spilnik, S. A. Scherbak // Vistnyk of Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture. – D. : PSACES, 2013. – № 5. – P. 33 – 39. – pic. 3. – Bibliogr. (4 names).

The article presents a general description of the granulated slags. Studied the chemical composition represented by toxins. Determined the class of danger of granulated slag and the methods of their processing into construction materials.

Keywords: environmental safety, emission, heavy metals, slag, fine aggregate, fine concrete,.