

**ЗМЕНШЕННЯ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ НА НАВКОЛИШНЄ  
СЕРЕДОВИЩЕ ШЛЯХОМ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОБІЧНИХ  
ПРОДУКТІВ ПРОМИСЛОВОСТІ.**

**Л. С. Савін, д. т. н., проф., В. М. Макарова, асп.**

*ДВНЗ "Придніпровська державна академія будівництва та архітектури"*

Будь-яка виробнича діяльність пов'язана з появою відходів. «Безвідходність» природних циклів - це міф, який спростовується величезними пластами геологічних відкладень, що виникли в результаті діяльності живих організмів.

Відходи - це залишки продуктів або додатковий продукт, що утворюється в процесі або по завершенні певної діяльності і не використовуються в безпосередньому зв'язку з цією діяльністю. Під певною діяльністю розуміється виробнича, дослідна та інша діяльність, у тому числі - споживання продукції. До відходів виробництва відносять утворені в процесі виробництва попутні речовини, що не знаходять застосування в даному виробництві.

Відходи виробництва і споживання вимагають для складування не тільки значних площ, але й забруднюють шкідливими речовинами, пилом, газоподібними виділеннями атмосферу, територію, поверхневі і підземні води.

Такий напрямок в науці, як екологічна безпека, потребує нового погляду на використання відходів виробництва. З точки зору екологічної безпеки слід би було розглядати, як матеріали, які необхідно утилізувати шляхом зв'язання та використовувати як сировину для отримання покращених матеріалів, що дозволить зменшити їх вплив на навколишнє середовище.

На будівельні конструкції промислових будівель і споруд, розміщених поблизу теплових апаратів, впливає навколишнє середовище, змінюючи фізико-механічні властивості матеріалів, з котрих виготовлені ці конструкції, і, як наслідок, зменшення їх довговічності. Це призводить до необхідності передбачення, при реконструкції споруд і будівель, заходи по підвищенню їх довговічності шляхом зниження температурного впливу навколишнього середовища.

Крім того, одним з найважливіших факторів, котрі визначають вартість експлуатації будівель та споруд, являється величина витрат на підтримку в них необхідного температурного режиму. Будівельні конструкції існуючих будівель і споруд запроектовані на основі норм, котрі вже не відповідають сучасним вимогам по теплопровідності і потребують, при ремонті чи відновленні конструкцій, виконання конструктивних заходів по її зменшенню.

Одним з ефективних матеріалів, котрі мають низьку теплопровідність і можуть використовуватися для захисту залізобетонних конструкцій від теплових впливів навколишнього середовища, являються ніздрюваті бетони. Однак вони не мають достатньої міцності на стиск, що обмежує їх використання для ремонту і відновлення будівельних конструкцій з ціллю підвищення їх тепло-технічних властивостей.

Тому задача отримання пористих бетонів, котрі мають достатньо високу міцність на стиск при використанні комплексної добавки, представляє науковий і практичний інтерес, а її рішення актуальне.

В сьогоднішні існує два основних види пористих бетонів: пінобетони і газобетони, котрі відрізняються методом отримання порової структури і, як наслідок, можливостями впливати на їх властивості.

Так, в газобетонах, частіше всього, відсутні ПАР, чи їх частка дуже мала, тому для підвищення фізико-механічних властивостей таких бетонів можливо здійснювати модифікацію їх структури за рахунок зміни властивостей міжпорових перетинків. Так, наприклад, як показано в працях [1, 2], введення в склад портландцементних композицій залізомісних речовин вже само по собі призводить до підвищення ступеня гідrataції цементу, а, відповідно, і кінцевої міцності отримуюмого композиту.

Ніздрюваний бетон - це легкий штучний матеріал, отриманий в результаті твердіння поризованої суміші, що складається з гідралічних в'язучих речовин, тонкодисперсного кремнеземного компоненту, води і газотворюючої добавки. Утворення пористої (ніздрюваної) структури відбувається за рахунок спеціальних газотворюючих добавок. При використанні алюмінієвої пудри утворюються газові пори (осередки) з рівномірною структурою.

Це має велике значення для збільшення якості виробів і підвищення їх довговічності при експлуатації будівель. Розчин (пісок, цемент і вода) рівномірно змішують з алюмінієвою пудрою, потім приготований розчин, що ще не містить газ, заливається у форми, і лише після цього в нім починається хімічна реакція з виділенням водню. Бульбашки газу, що утворюються при цьому, спучують розчин і останній розподіляється навколо бульбашок, утворюючи рівномірну ніздрювану структуру матеріалу.

Міцність ніздрюваного бетону залежить від міцності матеріалу міжпорових перетинків, котра, в свою чергу, залежить від марки цементу, водотвердого відношення, якості заповнювача.

Авторами для подальшого дослідження було обрано газобетон, який в наш час вважається одним з самих актуальних продуктів промисловості будівельних матеріалів. В експериментах досліджувались щільність і міцність пористого цементного каменя з додаванням комплексної добавки та без її додавання.

В якості заповнювача нами було запропоновано використання комплексу відходів техногенного походження, таких як склобій та шлак виробництва феросплавів[3].

Основу металургійних шлаків складають оксиди  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{FeO}$ . Підвищення вмісту  $\text{SiO}_2$  в шлаках наближує їх до кислих, а вапна – до основних. По вмісту оксидів заліза, шлаки розділяють на окислювальні і відновлювальні.

Металургійні шлаки являються складними системами, в котрих присутні також оксиди  $\text{Mn}$ ,  $\text{P}$ .

Оксиди, що входять до складу шлаку, розділяють на три групи: кислотні ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ), утворюючи з основними оксидами відповідно силікати, фосфати і сульфати; основні ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{FeO}$ ), утворюючи з кислотними оксидами відповідні солі; амфотерні ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), котрі в залежності від вмісту інших компонентів поведуть себе і як кислотні, і як основні.

В шлаках найбільш важливим кислотним оксидом являється  $\text{SiO}_2$ . Металургійні шлаки звичайно представляють сплави основних оксидів з  $\text{SiO}_2$ , котрі складають переважно силікатні утворення і тому їх іноді класифікують по величині відношення число атомів кисню, що міститься в  $\text{SiO}_2$ , до числа атомів кисню, що міститься в основних оксидах.

Виробництво феросплавів засновано на процесах відновлення елементів з оксидів, що входять до складу руди чи концентрату, і супроводжується немінучим утворенням відходів. Відновлювачем є вуглець, кремній, алюміній. Кількість і властивості шлаку залежать від технології процесу, виду і якості використовуваної сировини, марки випускаємої продукції, складу футеровки плавильного агрегату.

Суттєвим джерелом утворення шлаку являються невідновлювальні оксиди ведучого елемента. Звичайно їх вміст в шлаку значно перевищує однофазові концентрації, для досягнення котрих потрібна довготривала витримка розплавів, що зв'язано зі зниженням продуктивності плавильного агрегату і його зруйнування футеровки. Щоб уникнути цього знаходять технологічний режим, що забезпечує високу продуктивність і максимально можливий ступінь відновлення ведучого елемента. Однак і при цьому значна частина невідновленого оксиду металу переходить в шлаковий розплав. Крім того, зі шлаком уносяться металеві включення, кількість яких залежить від фізико-хімічних властивостей рідкого шлаку при температурах випуску.

До шлаку переходять домішки шихтових матеріалів – руди, відновлювача, флюсуєчих, рафінуючих та інших добавок, використовуємих при виробництві феросплавів. Разом з оксидами ведучих елементів, котрі підлягають відновленню, руди і концентрати містять попутні з'єднання, котрі по термодинамічним умовам процесу не відновлюються і переходять до шлаку.

Потрапляють до шлаку і оксиди різноманітних додатків, котрі, взаємодіючи з компонентами руд, концентратів і відновлювача, а також з металевим розплавом, утворюють складні важко відновлюємі з'єднання.

В результаті руйнування вогнетривкої футеровки плавильних агрегатів та приємників розплавів до шлаку потрапляє деяка частина оксидів алюмінію, кремнію і інших елементів, що входять до складу футеровки.

Кількість шлаку в різноманітних технологічних процесах змінюється в досить широких межах. Відношення маси випущеного з печі шлаку до маси отриманого сплаву, виражає кратність шлаку, що залежить від концентрації ведучого елемента в рудах і концентратах, ступеня відновлення цього оксиду, кількості флюсів і інших добавок, що вводяться з шихтою, повноти осадження крапель відновлювального металу, а також характеру і степені використання відновлювача.

Деякі процеси виплаки феросплавів теоретично являються безшлаковими. До таких процесів відносять виробництво феросиліція, кремнія металевого. В цих процесах передбачається відновлення всіх компонентів шихти. Однак наявність домішок в шихті і неповне відновлення оксидів початкових матеріалів призводять до утворення деякої, часто незначної кількості шлаку з кратністю 0,05 – 0,10. При шлакових процесах, до котрих відносять виробниц-

тво силікомарганцю, феромарганцю, ферохрому, металевого марганцю, феротитану і інших сплавів, кратність шлаку складає 0,8 – 4,0.

Тобто при випуску 1000т силікомарганцю утворюється від 800 до 4000 т шлаків. Ці цифри показують кількість відходів, що утворюються при виробництві силікомарганцю, і вони досить значні.

Шлаки від виробництва марганцевих феросплавів складають по кількості близько 57 % від загального виходу феросплавних шлаків. По виходу марганцевих феросплавів розрізняють шлаки феромарганцю, силікомарганцю і марганцю металевого[4].

Відходи виробництва, потрапляючи в природне середовище, практично завжди змінюють її хімічний склад або фізичні властивості і, отже, є забруднюючими речовинами.

На жаль, передбачити погані наслідки людської діяльності звичайно можна, але ніколи не можна сказати з упевненістю, що враховані всі можливі небезпеки.

Намагатися строго класифікувати ці впливи - нездійсненне завдання, але за характером умовно їх можна розділити по перевазі на фізико-хімічні, біологічні та фізико-механічні.

Відходи в залежності від ступеня негативного впливу на навколишнє середовище поділяються на п'ять класів небезпеки:

I клас - надзвичайно небезпечні відходи;

II клас - високонебезпечні відходи;

III клас - помірно небезпечні відходи;

IV клас - малонебезпечні відходи;

V клас - практично безпечні відходи.

Небезпека, що виходить від забруднюючої речовини, залежить не тільки від характеру його впливу, величини емісії (тобто викиду в навколишнє середовище) і ГДК, а й від параметрів його розповсюдження.

Просторовий масштаб розповсюдження забруднення залежить від того, в яке середовище вона потрапила і від часу життя забруднюючої речовини в цьому середовищі. В атмосфері забруднюючі речовини розносяться вітрами зі швидкостями від 1 до 20 м/с (це 4-70 км/год), у проточних водах вони поширюються зі швидкістю течій, у стоячих водах і ґрунтах їх поширення залежить від швидкостей дифузії - це частки см/с у воді і сантиметри в рік - в ґрунтах.

Час життя забруднюючої речовини в природному середовищі - це середній час існування в цьому середовищі молекул або атомів речовини до їх розпаду, трансформації або виведення за межі середовища.

У літературі, присвяченій проблемі забруднення природного середовища, ванадій, нікель, залізо, марганець, ртуть, кадмій, талій, кобальт, мідь, свинець, олово, миш'як, сурму, селен, хром і цинк умовно називають важкими металами, хоча з точки зору хіміка не всі ці елементи є істинними металами.

Свинець, кадмій, миш'як і інші метали, переносимі частками - дальність атмосферного переносу 0-500 км - з часом перебування в атмосфері - 5-20 годин, воді - місяці, ґрунті - роки [6].

Металургійні шлаки являються побічним цінним продуктом металургійного виробництва. Важність їх для народного господарства пов'язана не тільки

з цінними фізико-хімічними властивостями, але й з величезними масштабами виробництва.

Металургійні шлаки можна класифікувати як технічний камінь, що випускається мільйонами і сотнями тисяч тонн. Нарівні зі шлаками до технічного каменю можна віднести окатиші, вогнетриви, кераміку і скло. Шлаки - це техногенні речовини, які є аналогами природних мінералів і одночасно відрізняються від них багатьма специфічними особливостями. Вони являють собою полікристалічні мінерали - продукти технологічного процесу. Головним фактором, що визначає їх властивості, є високі температура і тиск.

Металургійні шлаки утворюються шляхом регульованої кристалізації з розплаву. Розплави, в основному, є силікатні системи, твердіючі по об'ємно-послідовному механізму [5]. Будова плавених продуктів характеризується відсутністю пір, високою щільністю дислокацій, міцністю і мікротвердістю.

Суттєвий вплив на технічні властивості матеріалу виконує форма мінеральних індивідів, тобто кристалів і виділень аморфної речовини. Чим нижче величина в'язкості й швидкості охолодження, тим більш досконалої буде кристалічна текстура і структура утворюемого шлаку [6].

У реальних умовах будова продукту змінюється в широкому інтервалі співвідношень від кристалічного до аморфного. Топографія поверхні шлаків може бути вивчена за допомогою растрової електронної мікроскопії. Наявність склофази обумовлює підвищену внутрішню енергію системи, тому що являє собою метастабільну систему.

Сталеплавильні і феросплавні шлаки, поряд з іншими металургійними шлаками, знаходять застосування в різних галузях промисловості і господарства. Сталеплавильні шлаки переробляються у щебінь різних видів, для зміцнення ґрунтів і потреб сільського господарства [5].

Шлаки виробництва феросплавів застосовуються як шлаковапнякове добриво, для нейтралізації промислових стічних вод в дорожньому будівництві і для отримання шлакопортландцементного клінкеру [7].

Проте ресурси використання феросплавних шлаків залишаються дуже великими. Для утилізації шлаків і підвищення ефективності та застосування у будь-якій галузі промисловості необхідно попереднє вивчення властивостей шлаків, їх хімічного мінералогічного складів і структурних особливостей. Одним з різновидів металургійних шлаків виробництва феросплавів є діопсид, що розглядається як перспективний техногенний мінерал, який може знайти застосування в різних галузях промисловості.

Рентгенофазовий аналіз зразків шлаків ВАТ «Нікопольський завод феросплавів» виконаний на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Використано приблизно по 0,5 см<sup>3</sup> кожного зразку. Цю кількість ретельно розтирали і перемішували в алундовій ступці протягом 20 хв., після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету с робочим об'ємом 2×1×0,1см<sup>3</sup> для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів 10<2θ< 130° (110–120°) з кроком 0,02° и часом накопичення 30 с.

Елементний аналіз зразків і морфологічні особливості поверхні шлаку вивчені за допомогою метода електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на

скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою рентгенівського мікроаналіза INCA. Відхилення в визначенні масових частин мінералів і елементів складало 1,5–8,5%.

Атомно-абсорбційний аналіз проводили з використанням спектрофотометра «Сатурн».

Петрографічне вивчення зразків шлаків проводилось в іммерсійних препаратах у проходячому світлі за мікроскопу МИН-8.

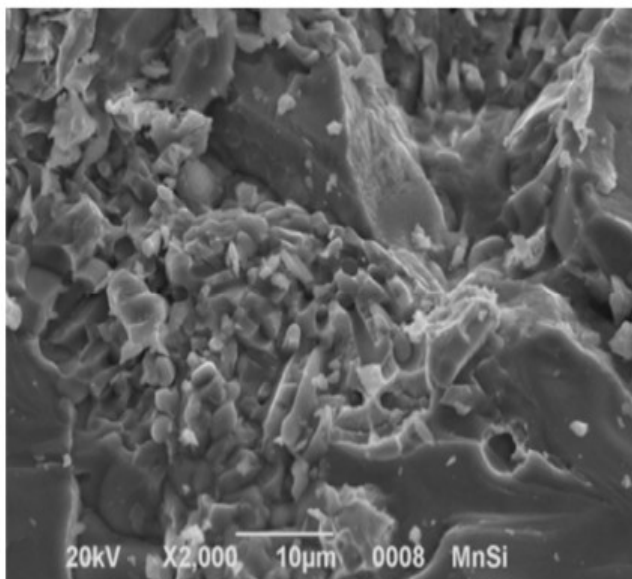
Гамма-спектрометричний аналіз шлаку виконаний за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С". Межа допустимої основної похибки виміру активності для геометрії "Маринеллі" (при довірливій вірогідності  $P=0,95$ ) не більше 25%. Для обробки результатів вимірів використовувалось програмне забезпечення Akwin.

Шлаки виробництва сплаву SiMn за складом істотно відрізняються від інших шлаків ВАТ «Нікопольский завод феросплавів» (ВАТ «НФЗ»), наприклад від зразку шлаку виробництва сплаву FeMn.

Основним його компонентом є сульфід заліза FeS (troilite) (карт. 37-477), ваговий вміст якого 95%. У зразку присутня також металевий свинець (карт. 4-686) 3,9%, а також незначна кількість карбонату свинцю (карт. 5-417) 0,8%.

Разом з тим, інтенсивність деяких розглядаємих ліній недостатньо відповідає обчисленій, що може бути обумовлено ізоморфними заміщеннями заліза в структурі FeS, які не вдалося врахувати при розрахунках.

Наведена мікрофотографія шлаку ВАТ «НФЗ» виробництва SiMn (рис. 1)



**Рис.1** Мікрофотографія поверхні часток шлаку ВАТ «НФЗ» виробництва SiMn

Для зразків шлаків виробництва сплавів FeMn і SiMn проведено додатковий пошук можливих фаз - сульфідів, фосфідів, силіцидів і інших змішаних інтерметалідів і солей, відповідно до даних елементного аналізу, але ніяких прийнятних фаз, крім вищевказаних, не знайдено.

Уточнені за методом Рітвельда дифрактограми зразків шлаку виробництва сплавів SiMn наведено на рисунку 2

Основною відмінністю складів шлаків виробництва FeMn і SiMn від загальновідомих складів шлаків виробництва феросплавів є відсутність оксидів елементів [8].

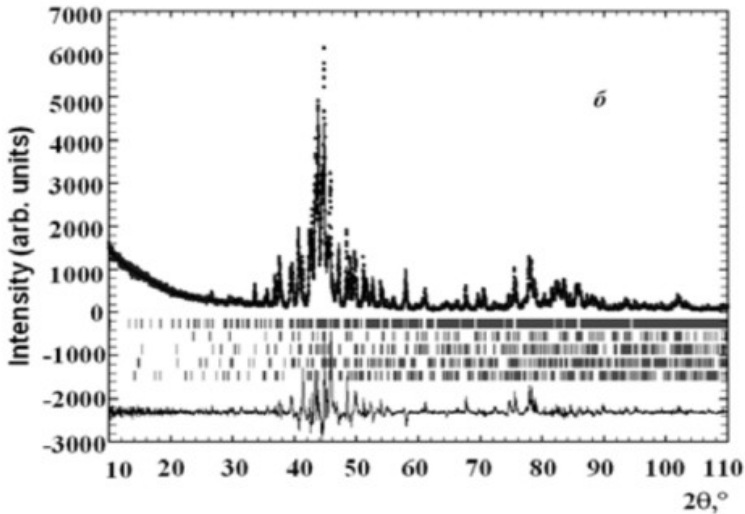


Рис.2 Дифрактограма зразку шлаку виробництва сплавів SiMn

Промислові відходи ВАТ «Нікопольський завод феросплавів» - шлак силікомарганцю належить до 4 класу токсичності і відноситься до малонебезпечних.

Хімічний аналіз шлаку силікомарганцю (екологічна характеристика) представлений в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Хімічний склад шлаків силікомарганцю[9]

Масова частка компонентів, %							
Mn	Fe	C	P	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11-13	0,15-0,2	0,2-0,4	0,012-0,014	17-18	4,5-5,5	49-50	7-8

Таблиця 2

Хімічний аналіз шлаку силікомарганцю (екологічна характеристика)

	Вміст металу, мг / кг			
	Zn	Ni	Co	Mn
Вміст у відходах, т / т	0,06*10 <sup>-3</sup>	0,1*10 <sup>-3</sup>	0,1*10 <sup>-3</sup>	3,3*10 <sup>-3</sup>

## Строительство, материаловедение, машиностроение

Промислові відходи силікомарганцю є ошлаковану масу сірого кольору. Важливим показником, що потрібно враховувати при розміщенні відходів є розчинність металу, що входить до його складу і клас небезпеки шлаку.

Представлено розчинність і клас небезпеки металів, що входять до складу шлаку силікомарганцю в таблиці 3.

Таблиця 3

*Розчинність і клас небезпеки металів,  
що входять до складу шлаку силікомарганцю*

	Клас небезпеки металу			
	Zn(I)	Ni(II)	Co(II)	Mn(III)
Розчинність Г/100г	15	4	6	210

Таблиця 4

*Хімічний склад техногенного скла*

Вид скла	Вміст, % по масі				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Віконне	71,8-72,5	1,5-2,0	3,5-4,1	6,5-6,7	Сл. – 0,2
Тарне	71,5-73,7	0,2-3,3	1,7-3,2	5,2-9,1	0,1-0,6

Підійшовши до питання про комплексне використання вторинного продукту не можна обійти увагою такий побічний продукт скляного виробництва як склобій.

Серйозний збиток народному господарству наноситься абсолютно недостатньою увагою до такого дорогого продукту, яким є склобій. Масштаби утворення цього відходу вельми значні.

Нарівні зі шлаками до технічного каменю можна віднести кераміку і скло. Мною розглядається використання скла у виробництві теплоізоляційних матеріалів, тобто ніздрюватого бетону.

Хімічний склад техногенного скла представлений в таблиці 4.

Отримані в результаті досліджень дані показали, що з додаванням комплексної добавки відбувається збільшення показника міцності на стиск.

При цьому встановлено, що при додаванні комплексної добавки в газобетон міцність останнього при стиску спочатку збільшується, а при досягненні певної межі вмісту комплексної добавки міцність газобетону на стиск починає зменшуватися. Відповідно, доведено, що дана залежність має оптимум. Відповідно, при певному вмісті добавки міцність газобетону буде максимальною.



Отже, одним з перспективних напрямів застосування технічного камня, тобто шлаків та скла є промисловість будівельних матеріалів. Особливо при виготовленні ніздрювато бетону – новітнього ефективного стінового матеріалу.

#### Використана література

1. Шишкіна О. О. Властивості і технологія пінобетона, модифікованого оксидами заліза : дис. на здобуття наук.ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.05 «Будівельні матеріали та виробы» / Шишкіна Олександра Олександрівна. – Кривий Ріг, 2010. – 178 с.
2. Шишкин А. А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред : дис. докт. техн. наук : 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / Шишкин Александр Алексеевич. – Кривой Рог, 2003. – 336 с.
3. Производство ячеистобетонных изделий: теория и практика / Н. П. Сажнев, В. Н. Гончарик, Г. С. Гарнашевич, Л. В. Соколовский. — Мн.: Стринко, 1999. — 284 с: ил.
4. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В., Коломиец В.А., Сорокин Ю.В., Грабеклис А.А. М.: Металлургия, 1987. – 238 с.
5. Гальперин М. В. Екологічні основи природокористування: Підручник. - М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2003. - 256 с: іл. - (Серія «Професійна освіта»)
6. Эффективность использования промышленных отходов в строительстве / Под ред. Я.А. Рекитара. М.: Стройиздат, 1975. - 184 с.
7. Белянкин Д. С., Иванов Б.В., Лапин В.В. Петрография технического камня. - М.: Изд-во АН СССР, 1952.- 214 с.
8. Щербицкий Б.В., Сахаев В.Г., Яценко В.А. Интенсификация производства строительных материалов и рациональное природопользование. - К.: Будивельник, 1990. - 135 с.
9. Даценко В. В., Грайворонская И. В., Хоботова Э. Б. Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / Даценко В. В.// Химическая технология. – 2010.- С. 132-142.
10. Никопольские ферросплавы. Под редакцией кандидата технических наук Куцина В.С. к 75-летию академика НАН Украины М.И. Гасика / М.И. Гасик, В.С. Куцин, Е.В. Лапин и др. – Днепропетровск: «Системные технологии», 2004. – 272 с.