

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ШЛАМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Василенко Т.А.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», Белгород, Россия (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46), e-mail: Land-VNA@intbel.ru

Шламы являются перспективным техногенным сырьем в производстве строительных материалов. В работе были использованы содержащие тяжелые металлы гальванический шлам и отход мокрой магнитной сепарации, образующиеся при реагентной очистке гальванических стоков и в результате обогащения железной руды в качестве добавки в сырьевую массу для изготовления кирпича. Рассмотрены физико-химические свойства шламов. Получены опытные керамические образцы из глин Белгородских месторождений, проведены их испытания на водопоглощение, огнеую усадку, пористость и плотность. Установлено, что введение двух шламов до 1,5% в сырьевую массу приводит к повышению прочностных характеристик. Токсикологические исследования водных вытяжек (полученных при pH = 7,5 и 5,5) из образцов с оптимальной добавкой шламов с использованием *Daphnia Magna Straus* показали, что они острой токсичностью не обладают.

Ключевые слова: гальванический шлам, отход мокрой магнитной сепарации, строительная керамика.

USE OF MINERAL SLUDGE IN THE PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS

Vasilenko T.A.

Belgorod State Shukhov Technological University, Belgorod, Russia (308012, 46, Kostyukov str.), e-mail: Land-VNA@intbel.ru

Slimes are perspective technogenic raw materials in manufacture of building materials. In work containing heavy metals galvanic slime and a departure of the wet magnetic separation, formed have been used at reagent clearings of galvanic drains and as a result enrichment of iron ore as the additive in raw weight for brick manufacturing. Physical and chemical properties slimes are considered. Skilled ceramic samples from clays the Belgorod deposits are received, their tests for water absorption, full shrinkage, porosity and density are conducted. It is established, that introduction of two slimes to 1,5% in raw weight leads to increase strength properties. Toxicological researches of water extracts (received at pH = 7,5 and 5,5) from samples with the optimum additive slimes with use *Daphnia Magna Straus*, have shown, that they do not possess sharp toxicity.

Keywords: galvanic slime, departure of wet magnetic separation, building ceramic.

Введение

Интенсификация промышленного производства сопровождается увеличением образования твердых промышленных отходов. Затраты на их удаление и хранение составляют до 10% стоимости производимой продукции [1]. Шламовые отходы представляют собой гетерогенные, частично аморфизированные дисперсные системы, характеризующиеся разнообразным химическим и минералогическим составом, который определяется типом производства. В настоящее время для утилизации техногенных материалов разработаны технологии и технологические комплексы [2]. Экологическая опасность шламов обусловлена тонкодисперсной структурой и наличием ионов тяжелых металлов, обладающих высокими токсическими, канцерогенными и мутагенными воздействиями на живые организмы [3]. Минеральные шламы, являющиеся отходами производства, могут быть перспективным техногенным сырьем в производстве строительных материалов. Целью работы является изучение возможности утилизации гальванических шламов (далее – ГШ) ЗАО «СОАТЭ» (г. Старый Оскол) и отходов

мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (далее – ОММС) ОАО «Лебединский ГОК» (г. Губкин) в технологии производства керамических материалов.

В настоящее время из всех рассматриваемых способов переработки шламовых отходов наибольшее распространение получили следующие технологии:

- получение строительных материалов и дорожных покрытий;
- связывание инертными веществами или остекловывание при высоких температурах;
- использование в качестве пигментов в лакокрасочном производстве;
- в составе закладочных материалов при рекультивации отработанных карьеров [4].

Материалы и методы исследования

Керамические массы готовили на основе полиминеральных сильно запесоченных умеренно-пластичных глин белгородских месторождений. Химический и минералогический составы глинистых материалов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Химический состав глин месторождений Белгородской области

Глинистый материал	Химический состав, масс. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Терновская	67,47	12,91	5,48	0,75	2,76	1,44	0,41	0,35	0,48	6,54
Борисовская	74,34	11,9	4,21	–	3,55	1,05	2,67	2,19	0,1	7,8
Томаровская	74,0	12,0	7,2	–	3,0	1,1	1,9	0,5	0,2	5,5
Валуйская	65,05	12,64	5,81	0,12	4,34	1,55	1,12	2,22	0,32	7,15

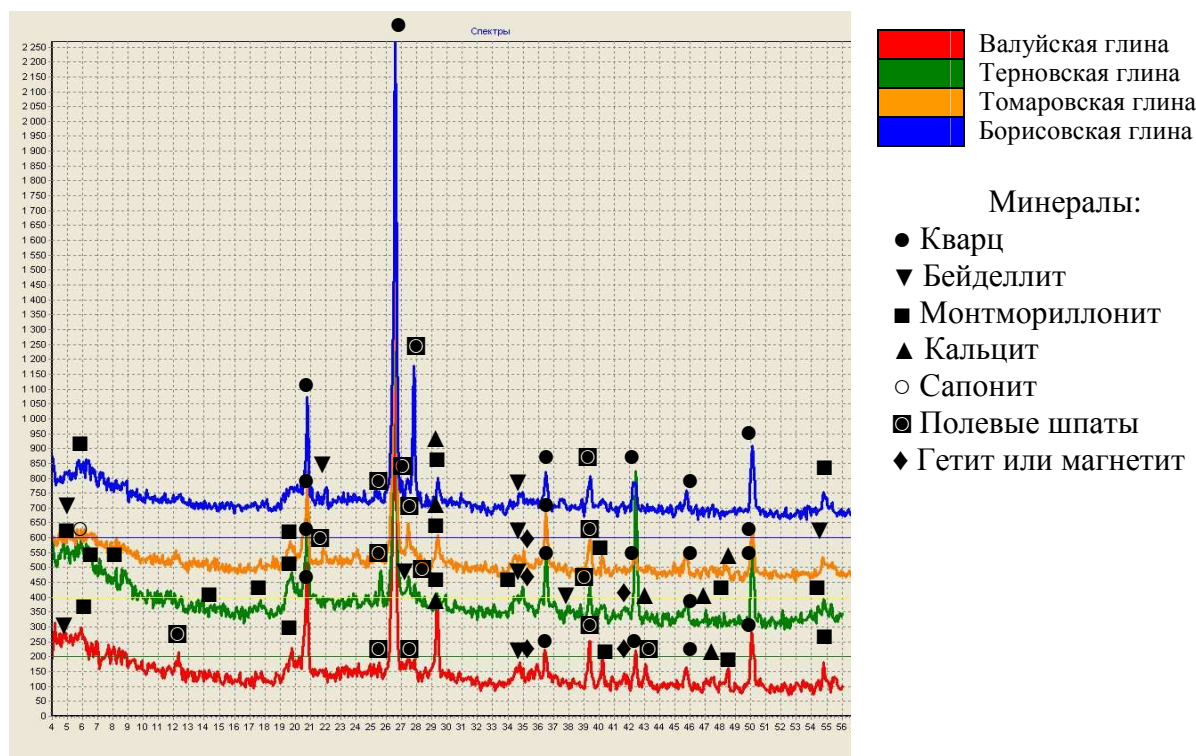


Рис. 1. Рентгенограммы глин после отделения крупной фракции кварца

Гальванический шлам ЗАО «СОАТЭ» представляет собой пастообразную массу серого цвета, характеризуется стабильностью состава, плотностью 1100–1160 кг/м³ и влажностью до 75%, рН = 6,2–6,5. Отход отнесен к 4 классу опасности, в его состав наряду с малотоксичными соединениями железа и кальция входят соединения тяжелых металлов (табл. 2).

Таблица 2

Содержание компонентов гальванического шлама, масс.%

Cr	Fe	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Ca	Na ₂ SO ₄	Песок, карбонаты Mg, Na
2,24	2,01	4,66	0,0045	0,0009	0,14	1,28	11,55	1,25	76,78

По результатам рентгенофазового анализа ГШ представлен следующими компонентами: сульфат меди; сульфат цинка; сульфат железа; магнезит; карбонат кальция; двуводный гипс; карбонат и сульфат натрия; кремнезем; полуводный силикат кальция; силикат кальция. Гидроксиды, гидроксокарбонаты и карбонаты тяжелых металлов легко включаются в силикатные соединения и кристаллизуются с использованием труднорастворимых соединений.

Большинство отходов мокрой магнитной сепарации горно-обогатительных предприятий представляют собой пульпу с содержанием твердой фазы до 30%, поэтому в настоящее время для их транспортировки и укладки используют гидравлический способ. На Лебединском ГОКе складирование отходов осуществляется на специальной площадке (хвостохранилище), состоящей из семи отсеков, вокруг которых строят дамбы. Откосы укрепляют карьерным камнем для избегания размывов, в дальнейшем для предотвращения пыления рекультивируют глиной, черноземом и засаживают облепихой. ОММС поступают в отсеки по пульповоду, затем вода по водосбросу от всех отсеков сбрасывается в отстойник, где она осветляется и затем возвращается для нужд предприятия.

Отходы ММС железистых кварцитов представляют собой пылящий материал темно-серого цвета плотностью 1,4–1,68 т/м³ и влажностью от 4 до 22%, средневзвешенный диаметр 0,19 мм, рН водной вытяжки находится в пределах от 7,74–7,84, что говорит о нейтральной и слабощелочной реакции среды. Необходимо отметить значительное содержание оксида кремния, которое может достигать 70% (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав ОММС, масс.%

Fe общ.	Fe магн.	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	п.п.п
10,13	1,29	0,175	6,58	69,30	2,16	3,16	4,94	0,17	0,14	0,5	0,87	3,6	4,13

Минералогический состав ОММС представлен следующими минералами (%): щелочной амфибол и эгирин – 3,55; тальк – 2,3; куммингтон – 17,2; биотит – 5,74; магнетит – 1,39; доломит – 6,97; ильменит – 0,29; апатит – 0,25; гидрогематит – 3,94; плагиоклаз – 4,49; кварц –

48,02; пирит – 0,31, также возможно наличие двухвалентного феррита, водных силикатов алюминия, магния и железа сложного и переменного состава.

Основным источником загрязнения почв и атмосферного воздуха при открытом хранении ОММС на шламоплощадках являются пылящие поверхности. Земельный отвод составляет 1520 га, что превышает площади, выделенные под карьер (1100 га). Ежегодно складировается до 18,5 млн м³ отходов [5]. Атомно-адсорбционный анализ проб почв, отобранных на разных расстояниях от хвостохранилища (1, 2 и 15 км) показал (табл. 4), что по суммарному показателю загрязнений Z_c не превышает допустимого значения. Значения концентраций металлов не превышают допустимых норм. Но полученные данные свидетельствуют, что чем ближе к хвостохранилищу, тем содержание тяжелых металлов увеличивается.

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в образцах почв, мг/кг

Удаленность от хвостохранилища	Фактическое содержание по результатам результатов тяжелых металлов, валовые (В) и подвижные (П) формы, мг/кг									
	Медь		Цинк		Свинец		Кадмий		Мышь-як	Ртуть
	В	П	В	П	В	П	В	П	В	В
1 км, земли с/х значения	12,61	0,17	39,52	0,87	11,82	0,76	0,418	0,066	3,27	0,022
2 км, земли с/х значения	11,85	0,16	36,74	0,73	11,51	0,71	0,381	0,061	3,05	0,015
15 км, земли частного сектора	10,29	0,13	32,38	0,61	10,32	0,63	0,340	0,055	2,82	0,012
ОДК (В форма, $pH_{KCl} > 5,5$; ПДК (П форма)	132	3,0	220	23	130	6,0	2,0	–	10	2,1

Результаты исследования и их обсуждение

Подготовка сырьевой массы заключалась в дроблении, измельчении материалов и последующем тщательном перемешивании их до получения полностью однородной массы. Для приготовления смеси использовали фракции глин, прошедших через сито 1,25 мм, а шламы – через сито 1 мм. Содержание шламовых компонентов в сырьевой смеси варьировали от 0,75 до 3,0%. Образцы готовили пластическим способом при влажности 20–22%, из которой формовали образцы-цилиндры размером 3 см, высушивали при температуре $t = 105–110$ °С до влажности не более 8% и затем обжигали при температуре 850 °С в течение часа. В результате испытаний были получены следующие характеристики опытных образцов: водопоглощение, огневая усадка, пористость и плотность. Испытания проводили по ГОСТ 8462-85 и проводили пересчет предела прочности при сжатии образцов-цилиндров с использованием коэффициента, указанного в п. 3.2.1.

Влияние содержания шламовых компонентов в составе сырьевой смеси на основные физико-механические свойства образцов керамических изделий представлены на рис. 2, 3.

Из кривых видно, что с увеличением доли как ГШ, так и ОММС растет водопоглощение образцов и при добавке до 1,5% равно 6,1–7,5%. Поскольку данный показатель не превышает нормативное значение 6–14%, полученные материалы удовлетворяют требованиям ГОСТ 530–2007 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия».

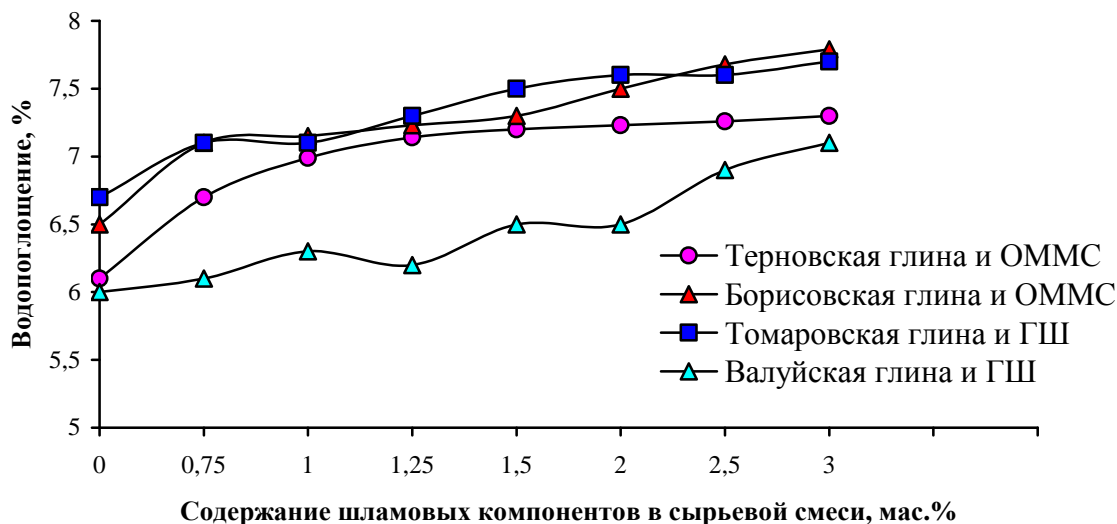


Рис. 2. Зависимость водопоглощения образцов керамических материалов от содержания шламовых компонентов (ГШ и ОММС)

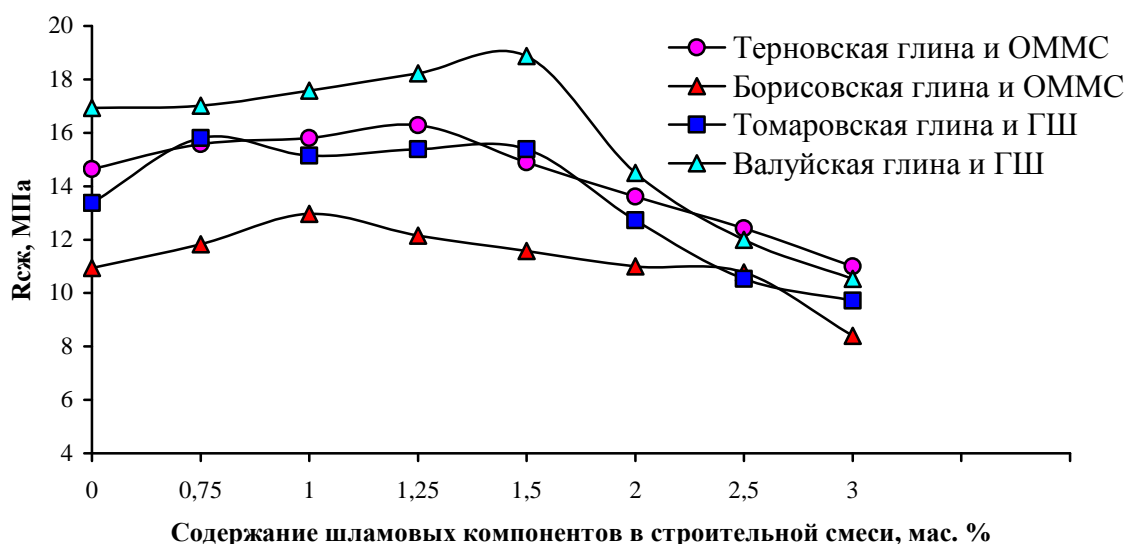


Рис. 3. Зависимость прочностных свойств керамических материалов от содержания шламовых компонентов (ГШ и ОММС)

Прочностные характеристики образцов с использованием Валуйской глины и добавкой ГШ несколько выше, чем для Томаровской. Это можно объяснить тем, что в составе Томаровской глины содержание оксида кремния достигает 74%, а при введении шлама содержание песка вместе с карбонатами магния и кальция достигает 78%, что приводит к снижению

прочности на сжатие с увеличением его доли в составе. Сравнивая прочность на сжатие контрольных образцов, следует отметить, что она ниже для контроля из Томаровской глины. Интервал содержания от 0,75 до 1,5% гальваношлама для двух глин обеспечивает получение строительного материала с улучшенными прочностными характеристиками. Известно, что оксид кальция является сильным плавнем вследствие образования с оксидом алюминия и кремния глинистых минералов сравнительно легкоплавких соединений, что повышает физико-механические свойства кирпича. Максимальное значение прочности на сжатие – 18,8 МПа (увеличение на 11,5% по сравнению с контролем) достигается при содержании гальваношлама 1,5%.

Содержание ОММС от 0,75 до 1,5% в случае использования Терновской глины незначительно повышает прочностные характеристики; максимальное значение прочности на сжатие – 16,3 МПа достигается при содержании ОММС, равное 1,25%. Наименьшие результаты по показателю прочности на сжатие для контроля (10,9 МПа) и для опытных образцов отмечены для наиболее запесоченной Борисовской глины (11,6 МПа при 1,5%). Если ОММС рассматривать как сильноожеженный искусственный песок [5], то увеличение его доли в составе сырьевой массы будет приводить к снижению прочностных характеристик.

Образцы из Терновской глины с добавками ОММС 0,75–1,5% по прочности на сжатие соответствуют требованиям, предъявляемым к маркам кирпича М 150, М 125, а образцы с использованием Борисовской глины (добавка 0,75–1,5%) – М 100, М 125. Образцы с содержанием ГШ от 0,75 до 1,5% для Валуйской глины соответствуют марке кирпича М 175 и М 150, в случае использования Томаровской глины с аналогичным содержанием ГШ – М 150.

Из рис. 4, 5 видно, что с увеличением добавки ОММС и ГШ плотность образцов уменьшается за счет повышения пористости, что, вероятно, связано с процессами дегидратации и декарбонизации шламовых компонентов в составе керамических масс при обжиге.

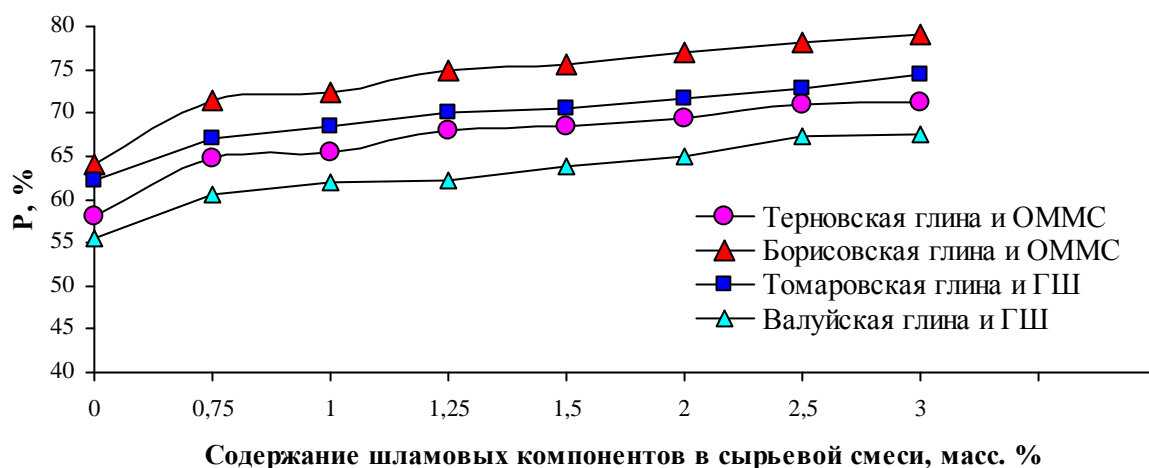


Рис. 4. Зависимость изменения пористости (P, %) керамических материалов от содержания

шламовых компонентов (ГШ и ОММС)

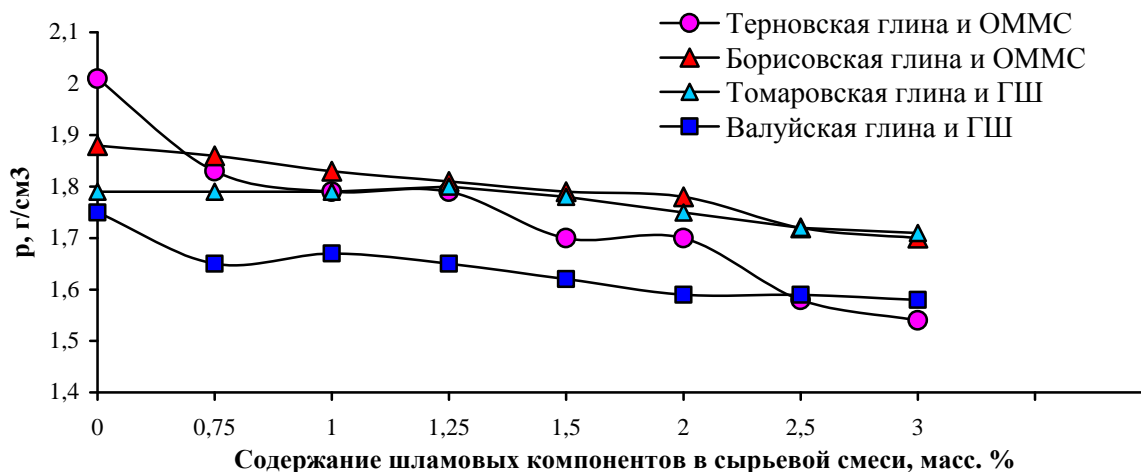


Рис. 5. Зависимость изменения плотности (ρ , г/см³) керамических материалов от содержания шламовых компонентов (ГШ и ОММС)

Значение огневой усадки для образцов из Терновской глины с добавкой ОММС и контроля не превышает 0,7%. Для образцов из Борисовской глины без наполнителя (контроль) значение огневой усадки составило 1,9%, при содержании ОММС 1,25% – 0,55%. В случае использования ГШ для двух глин (величина добавки 1,5%) значение огневой усадки составило 0,47 и 0,38%, при начальных значениях (контроль) 1,3 и 1,25%.

Непременным условием рекомендации к использованию полученных образцов с добавкой отходов является отсутствие их токсичности. Для проведения исследований готовили водные вытяжки (1 : 10 по массе, время выдерживания 24 ч) из образцов на основе дистиллированной воды (с добавкой ГМ были выбраны образцы с 1,5% для двух глин; с добавкой ОММС – 1,25% (Борисовская глина) и 1,5% (Терновская глина). Оценку острого токсического действия водных вытяжек определяли с использованием тест-объекта *Daphnia Magna Straus* (табл. 5).

Таблица 5

Результаты определения острого токсического действия водных вытяжек из строительных композиций с добавкой отходов на *Daphnia Magna Straus*

Разведение	Без разбавления		Разведение 1 : 10		Разведение 1 : 100	
	pH = 5,5	pH = 7,5	pH = 5,5	pH = 7,5	pH = 5,5	pH = 7,5
Глина	Терновская + 1,5% ОММС					
Гибель, %	40	30	40	20	30	10
Глина	Борисовская + 1,25% ОММС					
Гибель, %	40	20	40	10	30	10
Глина	Валуйская + 1,5% ГШ					
Гибель, %	40	30	40	20	30	20
Глина	Томаровская + 1,5% ГШ					
Гибель, %	40	30	30	20	20	10

Проба вытяжки оценивалась как обладающая острой токсичностью, если за 96 ч в ней погибло 50% и более дафний по сравнению с контрольной. В эксперименте использовали вытяжки с рН = 7,5 и 5,5, имитирующие кислые атмосферные осадки (подкисление проводили 0,5 н HCl, в дальнейшем рН приводили к значению, равному 7,0). Водные вытяжки, полученные при двух различных рН, острой токсичностью не обладают, так как гибель рачков составила менее 50%.

Заключение

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- полученные образцы керамических материалов из полиминеральных умеренно-пластичных глин Белгородской области, содержащих шламовые компоненты от 0,75 до 3,0% (ГШ и ОММС), показал, что интервал содержания от 0,75 до 1,5% гальваношлама для двух глин обеспечивает получение строительного материала с улучшенными прочностными характеристиками; рекомендуемое содержание ОММС – также до 1,5%;
- марки опытных образцов по ГОСТ 530–2007 с добавкой ГШ соответствуют М 150 или М 175, с добавкой ОММС – М 150, М 125 и М 100, водопоглощение всех образцов находится в норме, и уменьшение их плотности напрямую связано с увеличением добавки шламов;
- токсикологические исследования водных вытяжек (полученных при рН = 7,5 и 5,5) из образцов с оптимальной добавкой шламов с использованием *Daphnia Magna Straus* показали, что они острой токсичностью не обладают. Это позволяет рассматривать перспективность использования шламовых отходов для разработки энергосберегающих технологий в производстве керамических материалов.

Работа опубликована при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг. (№ 2011-ПР-146).

Список литературы

1. Абдурахимов В.З., Абдурахимова Е.С. Экологические аспекты использования производств и классификация по их пригодности для изготовления керамического кирпича // Экология и промышленность России. — 2009. — № 6. — С. 41–43.
2. Глаголев С.Н., Севостьянов В.М., Свергузова С.В. и др. Технологические средства и технологии для комплексной утилизации изотропных и анизотропных техногенных материалов // Экология и промышленность России. — 2012. — № 12. — С. 6–10.
3. Старостина И.В., Пендюрин Е.А., Смоленская Л.М. Оценка токсикологических свойств шламовых отходов феррованадиевого производства // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; URL: www.science-education.ru/106-7979.

4. Пендюрин Е.А., Смоленская Л.М., Старостина И.В. Использование отходов в рекультивации карьеров // Горный журнал. — 2012. — № 9. — С. 126–127.

5. Пендюрин Е.А., Старостина И.В., Смоленская Л.М. Биологический способ пылеподавления отвалов Лебединского ГОКа // Экология и промышленность России. — 2010. — № 6. — С. 46–48.

Рецензенты:

Павленко Вячеслав Иванович, доктор технических наук, профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности ФГБУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Везенцев Александр Иванович, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород.