

ОЦЕНКА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАМОВ ФЕРРОВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Старостина И.В., Симонов М.М., Пендюрин Е.А., Беседина И.Н.

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

В работе отмечается, что разработка технологических решений по утилизации шламовых осадков различных производств, образующихся в результате обезвреживания сточных вод и обладающих широким диапазоном и непостоянством химического и минералогического состава, наличием тяжелых металлов, с получением экологически чистой продукции, является в настоящее время актуальной задачей. Проведены исследования по определению токсикологических свойств керамзитового гравия с использованием шламовых материалов ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» - композиции известково-гипсовой (КИГ) и железосодержащего концентрата (ЖСК), образующихся в результате нейтрализации сточных вод феррованадиевого производства. Готовили водные и кислотные (рН=4,5) вытяжки из полученных образцов керамзитового гравия. Проводили оценку степени вымываемости тяжелых металлов и фитотоксическую активность водных вытяжек на среду обитания с использованием в качестве тест-объектов высших растений. Введение шламов в количестве 0,5-15% в состав сырьевой смеси керамзитового гравия в процессе обжига интенсифицирует процесс образования расплава с глинистыми минералами, что способствует надежному связыванию тяжелых металлов, снижая их диффузию в водные вытяжки. Водные вытяжки керамзита с указанным интервалом содержания шламов не оказывают фитотоксического действия на высшие растения. Следовательно, тяжелые металлы, содержащиеся в керамзитовом гравии, не представляют опасности для окружающей среды.

Ключевые слова: шлам, феррованадиевое производство, токсикологические свойства, тест-объект, керамзитовый гравий, водная вытяжка, тяжелые металлы, фитотоксическая активность.

TOXICOLOGICAL PROPERTIES OF EXPANDED CLAY GRAVEL USING SLUDGE WASTE PRODUCTION FERROVANADIUM

Starostina I.V., Simonov M.M., Pendyurin E.A., Besedina I.N.

Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, Russia (308012, Belgorod, street Kostjukova, 46), e-mail: starostinairinav@yandex.ru

The paper notes that the development of technological solutions for the disposal of sludge precipitation of various industries, resulting from neutralization of sewage and have a wide range and variability of the chemical and mineralogical composition, the presence of heavy metals, to provide environmentally friendly products, is now an urgent task. Conducted studies to determine the toxicological properties of expanded clay gravel slurry using materials of "Eurasia Vanadium Tula" - a composition of lime-gypsum (CLG) and iron-containing concentrate (ICC) resulting from the neutralization of wastewater production ferrovanadium. Aqueous and acidic (pH=4.5), an extract from the obtained samples of expanded clay gravel. Assessing the extent of elution of heavy metals and the phytotoxic activity of aqueous extracts habitat using as test objects of higher plants. Introduction of sludge in an amount of 0.5-15% of the raw mixture of expanded clay gravel in the firing process intensifies the process of melt formation with clay minerals that contributes to a secure binding heavy metals, reducing their diffusion in the aqueous extracts. Water extracts of expanded clay at a specified interval content of sludge did not have phytotoxic effects on higher plants. Consequently, the heavy metals contained in expanded clay gravel, are not harmful to the environment.

Keywords: sludge waste, production ferrovanadium, toxicological properties, the test object, expanded clay gravel, water extract, heavy metals, phytotoxic activity.

Шламовые осадки, образующиеся при очистке технологических или сточных вод, относятся к одним из основных видов отходов производственной и хозяйственно-бытовой деятельности промышленных предприятий. Ежегодно в России образуется более 800 млн.т шламовых материалов различного состава и свойств, которые практически не утилизируются

и накапливаются в отвалах. При этом из хозяйственного оборота изымаются тысячи гектаров земельных угодий. Складирование шламовых осадков в накопителях сопровождается их негативным влиянием на окружающую природную среду за счет миграции в почву и водные объекты входящих в их состав тяжелых металлов, образования аэрозолей под действием ветровых потоков в воздушной среде при их обезвоживании и высушивании. Поэтому разработка эффективных технологических решений, позволяющих утилизировать шламовые материалы с получением экологически чистой продукции, является в настоящее время актуальной задачей.

Цель исследования. Основные направления существующих способов обработки шламов водоочистки сводятся к уменьшению их объемов и изменению структуры, что расширяет область их последующего использования. В развитых странах отказываются от накопления осадков в шламонакопителях, для России он является основным. Для уменьшения объемов накопленных шламовых осадков и улучшения качества окружающей природной среды необходимы новые рациональные и экологически безопасные технологии их утилизации. Определенный интерес вызывают исследования, направленные на применение шламовых образований в производстве строительных материалов.

Но необходимо учитывать, что отходы несут в себе существенную потенциальную экологическую опасность и их использование в качестве сырьевого компонента требует выполнения особых условий при получении строительных материалов:

- гомогенизация сырьевой смеси,
- исключение возможности выхода на поверхность изделия и надежное обезвреживание металлов, содержащихся в используемых отходах.

Поэтому целью данных исследований является оценка токсикологических свойств искусственных пористых заполнителей – керамического гравия, полученного с использованием в составе сырьевой шихты шламов феррованадиевого производства, содержащих тяжелые металлы. Для решения поставленной цели решали следующие задачи:

- оценить степень вымывания тяжелых металлов из образцов керамзитового гравия оптимального состава, содержащего феррованадиевые шламы;
- оценить фитотоксическую активность на среду обитания исследуемых образцов керамзитового гравия, содержащих шламовые материалы, с использованием высших растений (*Avena Sativa*).

Объекты и методы исследования. Ранее проведенные исследования [4] показали возможность использования шламовых материалов, образующихся в результате нейтрализации сточных вод производства феррованадия (ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула»), в технологии получения изделий стеновой керамики и искусственных пористых заполнителей.

Шламовые отходы – композиция известково-гипсовая (КИГ) и железосодержащий концентрат (ЖСК) представляют собой высокообводненные тонкодисперсные аморфно-кристаллические образования, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав в пересчете на сухое вещество, мас.%

Материал	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
КИГ	37,3	4,14	17,8	3,7	0,32	0,74	-	2,29
ЖСК	16,87	0,91	4,48	2,77	2,27	32,5	6,9	11,17

Кроме того, шламовые материалы КИГ и ЖСК имеют в своем составе тяжелые металлы, содержание которых представлено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в шламовых материалах, мг/кг

Материал	Cu	Zn	Cd	Pb	Co	Ni	Cr
ЖСК	3,25	26,8	0,027	3,88	0,84	3,34	6681,0
КИГ	6,23	20,8	0,44	3,04	2,11	6,42	105,3

По минералогическому составу КИГ и ЖСК можно классифицировать как полиминеральные материалы [5], включающие сульфат и карбонат кальция, железосодержащие компоненты – Fe₂O₃ и FeO, сульфатную форму гидросульфогеррита кальция, гидроксиды металлов и остаточное количество извести (рис. 1).

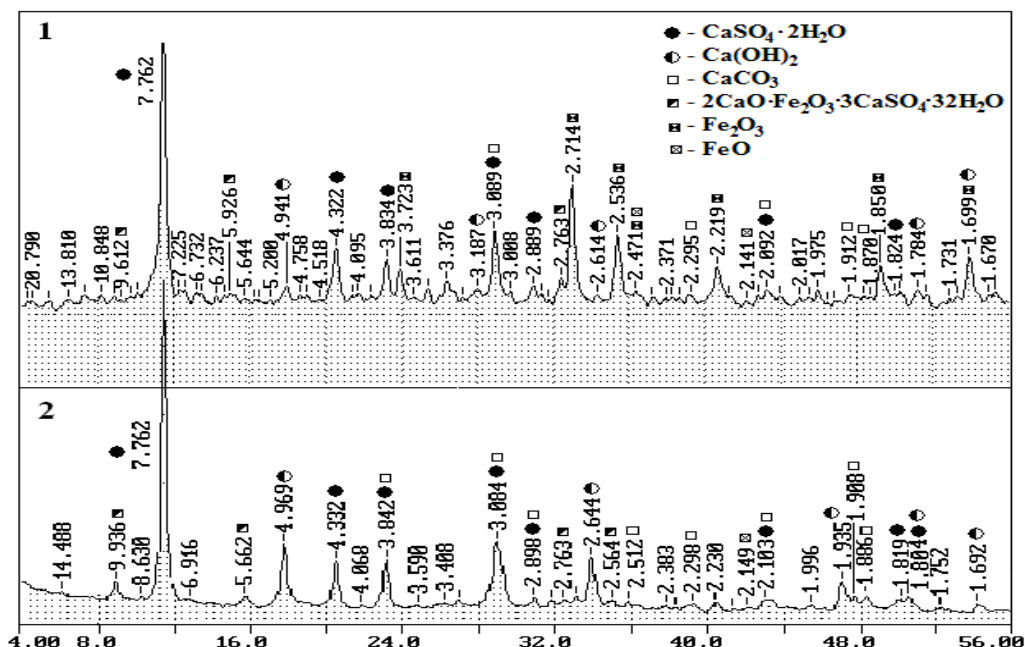


Рис.1. Результаты РФА шламовых материалов феррованадиевого производства: 1 – железосодержащий концентрат (ЖСК); 2 – композиция известково-гипсовая (КИГ).

Надежность обезвреживания и захоронения тяжелых металлов в керамзитовом гравии определяли методом вытяжек. Испытываемые гранулы керамзита заливали

дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой до pH=4,5, в соотношении 1:10 и выдерживали в течение суток при постоянном перемешивании, после чего определяли количество тяжелых металлов вытяжке.

Для оценки фитотоксического действия Испытываемые гранулы керамзита заливали дистиллированной водой в соотношении 1:10 и выдерживали в течение суток при постоянном перемешивании. После чего водные вытяжки, которые использовали в качестве питательной среды для прорастания высших растений [1, 2]. В качестве тест-объекта использовали высшее растение – овес обыкновенный, *Avena Sativa*.

Оценка фитотоксического действия основана на способности семян адекватно реагировать на экзогенное химическое воздействие путем изменения интенсивности прорастания корней, что позволяет длину корневой системы использовать в качестве тест-функции. Критерием вредного действия считается ингибирование роста корней семян. Фитотоксическое действие считается доказанным, если фитозффект (E_T) составляет 20% и более. Величину эффекта торможения, E_T , %, определяли по формуле:

$$E_T = \frac{L_k - L_{on}}{L_k} \cdot 100,$$

где L_k – средняя длина корней в контроле, мм; L_{on} – средняя длина корней в опыте, мм.

Результаты исследования и их обсуждение. О надежности обезвреживания тяжелых металлов в зависимости от количества введенных в сырьевую смесь шламовых материалов можно судить по данным табл. 3.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов, мг/л, после кислотной обработки (pH 4,5) образцов керамзита, содержащих в составе сырьевой смеси шламовые материалы КИГ и ЖСК

Элемент	Содержание шламовых материалов в составе сырьевой шихты, мас.%							
	ЖСК				КИГ			
	0,5	2,0	5,0	10,0	0,5	2,0	5,0	10,0
Марганец	0,00	0,00	0,00	0,00	0,059	0,100	0,537	0,208
Никель	0,00	0,065	0,01	0,017	0,079	0,032	0,045	0,003
Хром общий	0,00	0,01	0,01	0,047	0,011	0,005	0,021	0,000
Цинк	0,072	0,116	0,042	0,052	0,062	0,194	0,152	0,073
Медь	0,033	0,027	0,049	0,041	0,039	0,077	0,083	0,019

Результаты, показали, что с увеличением содержания шламовых материалов в сырьевой смеси возрастает и количество тяжелых металлов в кислотной вытяжке, хотя прямой зависимости не выявлено. Необходимо отметить, что использование КИГ в составе

сырьевой смеси керамзита приводит к повышению содержания тяжелых металлов даже при минимальном введении шлама (0,5%). Элементом, определяющим допустимое количество введения шламов в сырьевую смесь, является хром и его содержание в водных вытяжках не превышает 0,1 мг/л. Таким образом, по санитарно-гигиеническим нормам, интервал содержания шламов КИГ и ЖСК может рассматриваться как допустимый.

Результаты по выявлению фитотоксической активности исследуемых образцов керамзитового гравия, содержащего шламовый материал КИГ, с использованием *Avena Sativa* представлены в табл. 4. Эффект торможения величиной более 20% характерен для водной вытяжки пробы № 1 с содержанием в составе сырьевой смеси керамзитового гравия КИГ в количестве 0,5%. Следовательно, эта проба обладает фитотоксическим действием. В остальных пробах водных вытяжек эффекта торможения развития корневой системы не выявлено, следовательно, они не обладают фитотоксическим действием и негативное воздействие на среду обитания человека маловероятно. Фитотоксическое действие при использовании 0,5% КИГ обусловлено структурой получаемых гранул керамзита.

Таблица 4

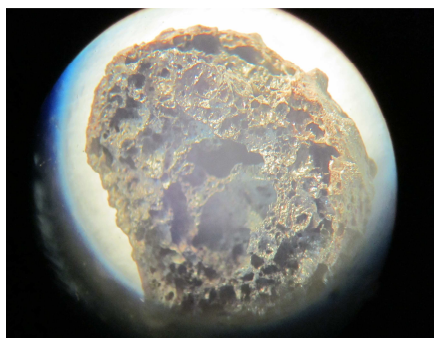
**Результаты расчета параметров токсичности и оценки опасности
исследуемых образцов керамзита, содержащих КИГ**

№ пробы	Содержание КИГ в составе сырьевой смеси керамзита, мас. %	Длина корневой системы, мм	Эффект торможения, %	Фитотоксическое действие*
1	0,5	27,75	+24,9	+
2	1	47,65	-28,96	-
3	2	66,1	-78,89	-
4	3	59,65	-61,43	-
5	5	46,4	-25,58	-
6	7	51,5	-39,38	-
7	10	41,1	-11,23	-
8	15	46,4	-25,58	-
контроль	-	36,95	не более 20	-

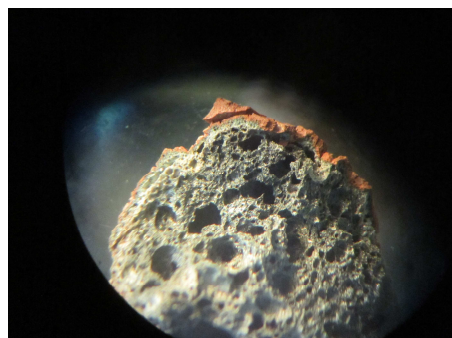
«+» - анализируемая среда оказывает фитотоксическое действие на среду обитания;

«-» - анализируемая среда не оказывает фитотоксическое действие на среду обитания.

Введение КИГ в состав сырьевой смеси в очень малых количествах 0,5% приводит к некоторой интенсификации газовыделения, что способствует поризации структуры и увеличению коэффициента вспучиваемости гранул до 4,17 по сравнению с контрольным составом – 3,27. В поперечном разрезе гранул керамзита проявляется зональность (рис. 2). Во внутренней части формируется неравномерная пористая структура с размерами пор от 0,4 до 2,0 мм, встречаются кавернообразные поры размером 3-3,5 мм.



a



б

Рис. 2. Структура гранул керамзита: *a* – контрольного состава (без шламов);
б – содержание КИГ в сырьевой смеси 0,5%.

При этом внешняя поверхность гранул окаймлена плотной оболочкой из неостеклованного неаморфизированного глинистого вещества толщиной от 0,4 до 1,0 мм (красного цвета на рис. 2), что совместно с интенсификацией газообразования приводит к некоторому увеличению открытой пористости (5,6%) по сравнению с контрольным составом (5,3%). Необходимо также отметить, что КИГ как железосодержащий материал выступает в роли плавня и способствует повышению содержания расплава, который захватывает тяжелые металлы, связывая их. Введение КИГ в количестве 0,5% не обеспечивает формирование достаточного количества расплава, вследствие чего степень связывания тяжелых металлов оказывается незначительной. Все указанные процессы в совокупности способствуют поступлению тяжелых металлов в водные вытяжки, что, вероятно, и является причиной фитотоксического действия на высшие растения. По мере повышения содержания КИГ в составе сырьевой смеси до 15% происходит увеличение образования расплава, возрастает степень связывания тяжелых металлов и водные вытяжки из полученных образцов керамзита не оказывают фитотоксическое действие на высшие растения. Следовательно, тяжелые металлы, содержащиеся в керамзитовом гравии, не представляют опасности для окружающей среды.

Результаты по выявлению фитотоксической активности на среду обитания исследуемых образцов керамзитового гравия, содержащих шламовый материал ЖСК, с использованием *Avena Sativ*, представленные в табл. 5, показали, что водные вытяжки всех проб керамзитового гравия с содержанием ЖСК в составе сырьевой смеси от 0,5 до 15% не оказывают фитотоксическое действие на среду обитания, поскольку эффекта торможения развития корневой системы в анализируемых тест-объектах не выявлено (опыты проводили в трехкратной повторности). Введение в сырьевую смесь ЖСК, который характеризуется повышенным содержанием железа, способствует интенсификации процесса образования расплава с глинистыми минералами и вспучиванию гранул.

**Результаты расчета параметров токсичности и оценки опасности
исследуемых образцов керамзита, содержащих ЖСК**

№ п/п	Содержание ЖСК в составе сырьевой смеси керамзита, мас. %	Длина корневой системы, мм	Эффект торможения, %	Фитотоксическое действие*
1	0,5	41,15	-11,37	–
2	1	40,0	-8,25	–
3	2	38,75	-4,87	–
4	3	55,25	-49,53	–
5	5	48,8	-32,07	–
6	7	39,7	-7,44	–
7	10	68,9	-86,47	–
8	15	49,1	-32,88	–
контроль	–	36,95	не более 20	–

«+» - анализируемая среда оказывает фитотоксическое действие на среду обитания;

«-» - анализируемая среда не оказывает фитотоксическое действие на среду обитания.

Тяжелые металлы в керамзите надежно связаны в химические соединения и не представляют опасности для окружающей среды.

Выводы. По результатам оценки токсикологических свойств керамзитового гравия с использованием шламов феррованадиевого производства можно сделать следующие выводы:

- элементом, определяющим допустимое количество введения шламов в сырьевую смесь, является хром, и его содержание в водных вытяжках не превышает 0,1 мг/л. По санитарно-гигиеническим нормам рассматриваемый интервал содержания шламов КИГ и ЖСК (0,5 – 15%) в составе сырьевой смеси может рассматриваться как допустимый;
- керамзитовый гравий с содержанием в составе сырьевой смеси КИГ в количестве 0,5% обладает фитотоксическим действием. При увеличении содержания КИГ до 15% торможения развития корневой системы *Avena Sativa* не выявлено, следовательно, они не обладают фитотоксическим действием и негативное воздействие на среду обитания человека маловероятно;
- водные вытяжки всех проб керамзитового гравия с содержанием ЖСК в составе сырьевой смеси от 0,5 до 15% не оказывают фитотоксического действия на среду обитания, поскольку эффекта торможения развития корневой системы в анализируемом тест-объекте (*Avena Sativa*) не выявлено;
- введение шламовых отходов КИГ и ЖСК в состав сырьевой смеси керамзитового гравия в процессе обжига интенсифицирует образование расплава с глинистыми минералами, что способствует надежному связыванию тяжелых металлов, снижая их диффузию в водные среды. Следовательно, тяжелые металлы, содержащиеся в керамзитовом гравии, не

представляют опасности для окружающей среды.

Работа выполнена 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. Василенко, Т.А. Исследование токсичности крупнотоннажного отхода производства / Т.А. Василенко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. (Беларусь, Минск, 22-23 ноября 2012 г.), в 2-х ч. – Минск: БГТУ, 2012. – Ч.2. – С. 73-76.
2. Другов, Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.
3. МР 2.1.7.2297-07 «Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности», Москва, 2007.
4. Симонов, М.М. Использование феррованадиевых шламов в производстве керамзита / М.М.Симонов, И.В.Старостина, Н.В.Беседина // Региональные экологические проблемы: научно-методические и прикладные аспекты их решения: мат-лы VI Междунар. научн. конф. студентов, магистров и аспирантов (Украина, Одесса, 9-11 сентября 2013г.) – Одесса: ОГЭУ, 2013. – С. 262-266.
5. Старостина, И.В. Исследование физико-химических свойств шламовых отходов производства феррованадия / И.В. Старостина, Е.А. Пендюрин, А.В. Толитченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г.Шухова. – 2013. - № 1. – С. 129-132.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород;

Лопанов А.Н., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Безопасность жизнедеятельности» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.