

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНГИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Половнева Д.О., Старостина И.В., Кирюшина Н.Ю.,
Макридина Ю.Л., Поленяка Ю.Т.

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

Целью настоящего исследования является определение устойчивости титаносодержащих доменных шлаков Нижнетагильского металлургического комбината, используемых в составе сырьевых компонентов при производстве строительных материалов, к воздействию плесневых грибов, то есть их фунгицидной активности. В работе использовали доменный шлак фракции 0–10 мм и его водные вытяжки. В качестве тест-объекта рассматривали чистые культуры микроскопических грибов двух видов рода *Aspergillus*. Исследования проводили в лабораторных условиях с использованием двух методов тестирования на твердых питательных средах: диско-диффузионный на основе водной вытяжки шлака и метод определения стойкости твердых образцов шлака к воздействию плесневых грибов, где моделировали условия роста грибов. Результаты показали, что во всех вариантах определения фунгицидной активности с использованием диско-диффузионного метода наблюдается интенсивный рост культуры гриба двух видов на поверхности дисков с исследуемой вытяжкой шлака. При исследовании шлака в твердом виде отчетливо видно развитие гриба, покрывающего более 25 % испытываемой поверхности материала. Под микроскопом при суммарном увеличении 80х виден развитый мицелий со спорангиями на поверхности частиц шлака. Результаты исследования позволяют заключить, что титаносодержащий доменный шлак и его водная вытяжка не содержат компоненты, которые бы препятствовали развитию плесневых грибов, то есть не обладают фунгицидной активностью и являются негрибостойкими.

Ключевые слова: доменный шлак, фунгицидная активность, диско-диффузионный метод, микроскопические грибы, оценка грибостойкости

Работа выполнена в рамках реализации федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.

STUDY OF THE FUNGICIDAL ACTIVITY OF TITANIUM-CONTAINING BLAST FURNACE SLAGS

Polovneva D.O., Starostina I.V., Kiryushina N.Yu.,
Makridina Yu.L., Polenayaka Yu.T.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Belgorod, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

The aim of this study is to determine the resistance of titanium-containing blast furnace slags of the Nizhny Tagil Iron and Steel Works, used as raw materials in the production of building materials, to the effects of mold fungi, i.e. their fungicidal activity. Blast furnace slag of the 0-10 mm fraction and its aqueous extracts were used in the work. Pure cultures of microscopic fungi of two species of the genus *Aspergillus* were considered as a test object. The studies were carried out in laboratory conditions using two testing methods on solid nutrient media: disk diffusion based on an aqueous extract of slag and a method for determining the resistance of solid slag samples to the effects of mold fungi, where the growth conditions of fungi were simulated. The results showed that in all variants of determining fungicidal activity using the disk diffusion method, intensive growth of the fungal culture of two species is observed on the surface of disks with the slag extract under study. When examining the slag in solid form, the development of a fungus covering more than 25 % of the tested surface of the material is clearly visible. Under a microscope with a total magnification of 80x, developed mycelium with sporangia is visible on the surface of the slag particles. The results of the study allow us to conclude that titanium-containing blast furnace slag and its aqueous extract do not contain components that would prevent the development of mold fungi, i.e. they do not have fungicidal activity and are not resistant to fungi.

Keywords: blast furnace slag, fungicidal activity, disco diffusion method, microscopic fungi, assessment of mushroom resistance

The work was carried out within the framework of the implementation of the federal program for supporting universities "Priority 2030" using equipment based on the High Technology Center of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Введение

Доменные шлаки представляют собой твердые побочные продукты – сложные силикатные и алюмосиликатные расплавы, образующиеся при выплавке чугуна в до-

менных печах. Из 1,7–2 т железной руды и плавней образуется 1 т чугуна и 0,6–0,7 т доменного шлака. В процессе плавки железной руды шлак отделяется от чугуна и накапливается в печи как отход, который после

охлаждения превращается в твердый материал. Объем образования шлака на различных металлургических предприятиях сильно зависит от свойств используемого сырья и уровня технологического производства. Основными компонентами химического состава доменных шлаков являются оксиды – CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, Fe₂O₃, MnO и S, концентрация которых варьируется в зависимости от состава используемых железных руд, плавней, вида используемого топлива, марки получаемого чугуна и условий охлаждения шлакового расплава [1, 2].

Широкое применение доменных шлаков в промышленности обусловлено их физическими и химическими свойствами. Содержание отдельных оксидов в шлаке и их влияние на другие его свойства определяется модулем основности (M_o), то есть отношением содержания основных оксидов (CaO и MgO) к сумме кислотных оксидов (SiO₂ и Al₂O₃). По величине этого параметра шлаки подразделяются на основные ($M_o > 1$), нейтральные ($M_o = 1$) и кислые ($M_o < 1$) [3].

Известно использование основных доменных шлаков, характеризующихся повышенным содержанием оксидов кальция и магния, для снижения кислотности почв взамен известковых удобрений, а также в качестве мелиоранта при рекультивации техногенных почвенных массивов. Их применение совместно с гуминовыми препаратами положительно влияет на всхожесть многолетних трав, увеличивая фитомассу в 4 раза [4–6].

Доменные шлаки имеют схожие физико-химические свойства с горными породами, что определило их широкое применение в строительной отрасли. Причем они используются не только в качестве добавки, но и полностью заменяют традиционное минеральное сырье [7].

Шлаковые расплавы доменного производства подвергаются гранулированию путем быстрого охлаждения, что позволяет зафиксировать преимущественно аморфную (стекловидную) структуру граншлаков. Доменные гранулированные шлаки в тонкоизмельченном состоянии проявляют гидравлические свойства, то есть способность к твердению, что позволило использовать их в производстве добавочных и шлаковых цементов взамен части клинкера. Это позволяет не только снизить потребность в клинкере, уменьшить расходы на содержание оборудования и топливно-энергетические затраты на производство вяжущих, но и увеличить объем выпускаемой продукции, а также одновременно решить экологические задачи охраны окружающей среды.

Использование шлаков в качестве мелкого или крупного заполнителя бетон-

ной смеси повышает устойчивость к химической коррозии, морозостойкость и долговечность бетонных конструкций. Это делает шлакосодержащий бетон идеальным для строительства мостов, дорог, гидротехнических сооружений [8].

Однако эксплуатация строительных объектов происходит при активном воздействии влажности и температуры, что может приводить к биоповреждениям микроорганизмами данных сооружений. Потому изучение устойчивости к воздействию микроскопических грибов (фунгицидной активности) доменных шлаков, использующихся в производстве строительных конструкций, представляет особый интерес.

Микроскопические грибы (или микромицеты) – это одноклеточные и многоклеточные организмы, относящиеся к особому царству грибов. Такие живые системы имеют способность колонизировать различные материалы за счет выделения ферментов, которые расщепляют органические и неорганические вещества. Наиболее активными в процессе разрушения материалов из всех родов микроскопических грибов являются грибы родов *Aspergillus niger*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Alternaria* [9, 10].

Изучение устойчивости доменных шлаков к воздействию микроскопических грибов (фунгицидной активности) проводится с использованием различных методов. Наиболее широко применяются специальные лабораторные исследования, которые позволяют моделировать условия роста грибов на материале и оценивать его степень разрушения. Основная цель таких экспериментов – определить, насколько шлаки обладают фунгицидной активностью в условиях повышенной влажности, температуры и наличия микрофлоры [11].

Параллельно с визуальными и микроскопическими наблюдениями за развитием грибов в лабораторных условиях используются физико-химические методы для определения изменений в структуре и составе материалов под воздействием микроскопических грибов, к которым относятся спектральный анализ, микроскопическое исследование, измерение изменения массы [12]. Микроскопические методы исследования устойчивости материалов к грибам включают как световую микроскопию, так и электронную микроскопию. Эти методы дают возможность изучить процесс разрушения материалов на молекулярном и клеточном уровнях [13]. Для понимания устойчивости доменных шлаков к воздействию микроскопических грибов проводятся специальные лабораторные исследования, которые имитируют реальные условия эксплуатации материалов.

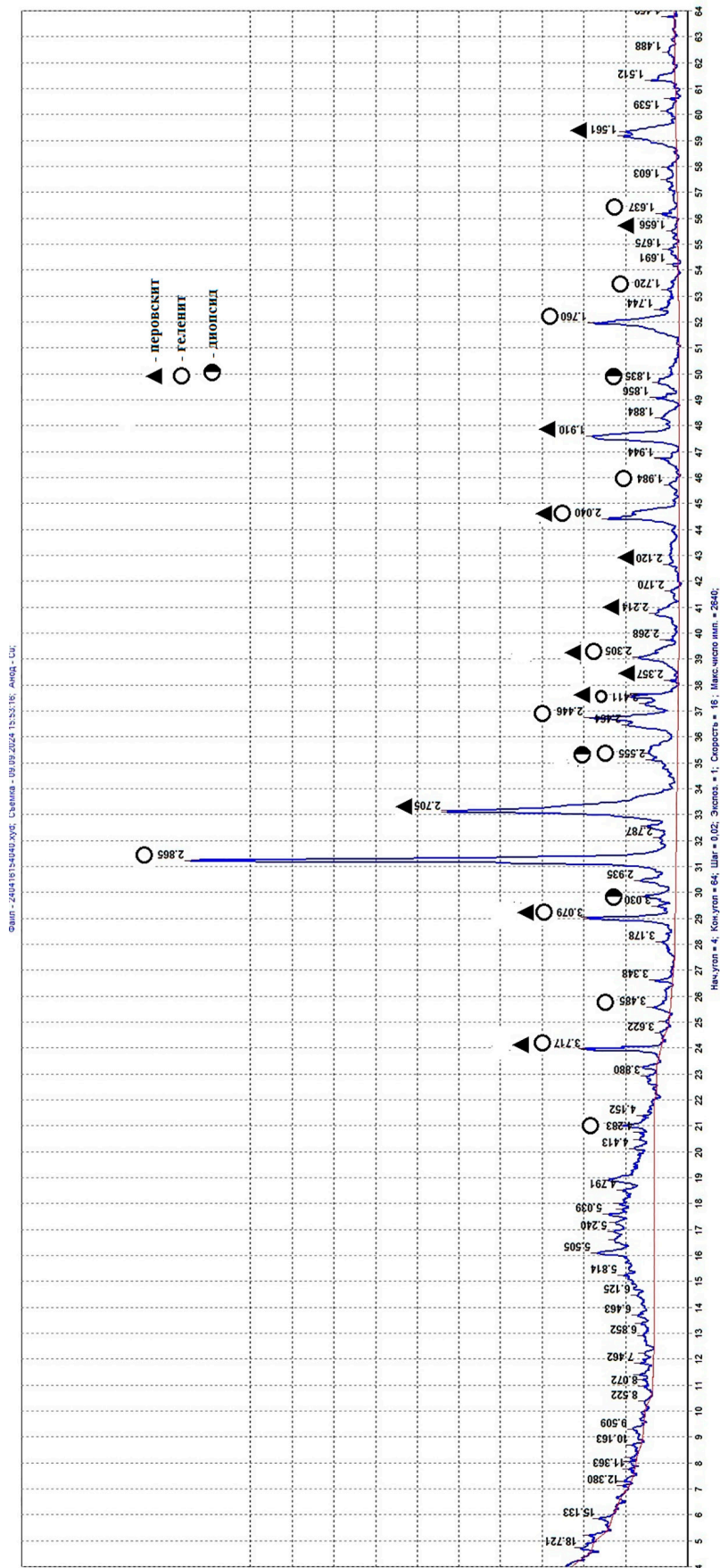


Рис. 1. Дифрактограмма титаносодержащего доменного шлака ООО «НЛМК»

Цель работы заключалась в изучении фунгицидной активности титаносодержащего доменного шлака и его водной вытяжки с использованием методов тестирования на твердых питательных средах: диско-диффузионного метода (ДДМ), который предполагает применение бумажных дисков, смоченных вытяжкой шлака, и метода определения грибостойкости шлака, заключающегося в заражении спорами плесневого гриба рода *Aspergillus* поверхности твердого материала.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовался образец титаносодержащего шлака Нижнетагильского металлургического комбината АО «ЕВРАЗ НТМК» доменного передела железнорудного концентрата уральских титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения и его водная вытяжка. Основными компонентами шлака

являются оксиды кальция (CaO), диоксид кремния (SiO₂), оксид алюминия (Al₂O₃), оксиды железа (FeO и Fe₂O₃) и оксид титана (TiO₂) (таблица). Химический состав шлака определяли рентгенофлуоресцентным методом. Исследуемый материал по модулю основности относится к кислым шлакам – Mo ≤ 1, при этом величина рН вытяжки составила 7,89.

Титаносодержащий доменный шлак является медленно охлажденным материалом, поэтому для него характерна смешанная структура – аморфно-кристаллическая с преобладанием кристаллической фазы. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), основным минералом является геленит (2CaO·Al₂O₃·SiO₂) d(A) = 3,717; 3,079; 2,865; 2,555; 2,446; 2,305; 2,040; 1,91; 1,760, содержание которого составляет около 65 %. Титаносодержащей фазой является перовскит (CaO·TiO₂) d(A) = 3,717; 2,705; 2,305; 2,214; 2,040; 1,91; 1,856; 1,561.

Химический состав шлака, мас. %

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	V ₂ O ₅	Модуль основности, M _o
30,55	25,72	17,25	15,17	8,09	0,63	0,59	0,54	0,31	0,73

Содержание его составляет около 26 %. Фиксируются диопсид (CaO·MgO·2SiO₂) и мервинит (3CaO·MgO·2SiO₂), содержание которых не превышает 5 %. Полученные данные минералогического состава хорошо согласуются с результатами исследований, представленными в работе [14]. Присутствует аморфная фаза, на что указывает значительное по интенсивности гало в диапазоне углов 2θ12-22°.

Для определения фунгицидной активности шлака использовали следующие методы тестирования на твердых питательных средах: диско-диффузионный метод (ДДМ) и метод определения стойкости твердого шлака к воздействию плесневых грибов рода *Aspergillus*.

Диско-диффузионный метод определения чувствительности конкретных микроорганизмов основан на способности исследуемых жидкостей диффундировать из пропитанных ими бумажных дисков в питательную среду, угнетая рост высеванных в нее микроорганизмов [15].

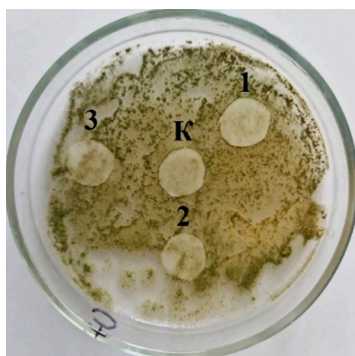
Фунгицидность с использованием ДДМ оценивали по характеру роста грибов в присутствии водной вытяжки шлака. Для этого бумажные диски смачивали вытяжкой шлака и контрольной пробой. В качестве тест-объекта использовали чистые культуры

микроскопических грибов двух видов рода *Aspergillus* (аспергиллы). Контролем служили диски, смоченные отстоянной водопроводной водой (К). Плесневые грибы культивировали в течение 7 суток на твердой питательной среде Чапека в присутствии локально расположенных участков, содержащих вытяжку шлака. Опыты с исследуемой пробой проводили в трех повторностях.

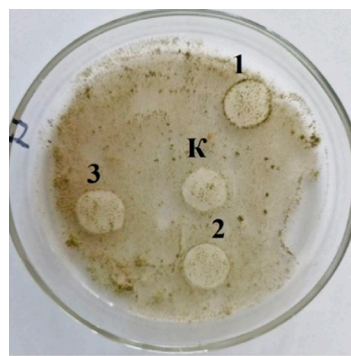
Второй метод заключался в определении грибостойкости твердого шлака. С этой целью исследуемый измельченный шлак (размер частиц составил менее 0,063 мм) помещали в чашки Петри с твердой питательной средой Чапека и заражали водной суспензией спор (объем 0,1 мл) микроскопических грибов двух видов рода *Aspergillus* в двух повторностях и выдерживали в течение 3 суток, до зарастания поверхности шлака аспергиллом в чашках Петри с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов в соответствии с ГОСТ 9.049-91 [16, 17].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты определения фунгицидной активности с использованием диско-диффузионного метода представлены на фотографиях (рис. 2).



Культура гриба первого вида



Культура гриба второго вида

Рис. 2. Рост культуры грибов двух видов рода *Aspergillus* на твердой питательной среде в присутствии исследуемой и контрольной проб: К – контрольная проба; 1, 2, 3 – водная вытяжка шлака в трех повторностях

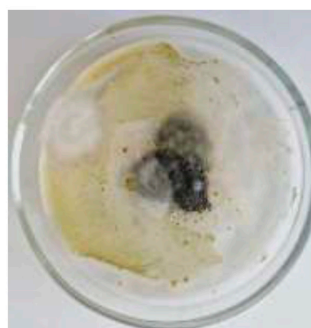


Рис. 3. Рост культуры гриба рода *Aspergillus* на поверхности шлака в двух повторностях

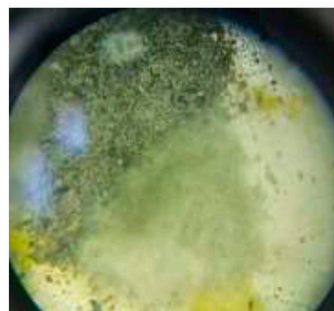
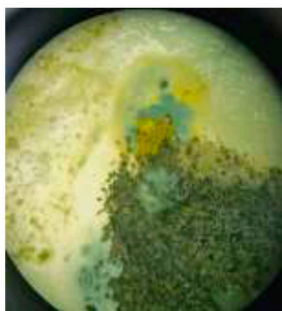


Рис. 4. Рост культуры гриба рода *Aspergillus* на поверхности шлака под микроскопом (суммарное увеличение $\times 7,5$)

На дисках наблюдается интенсивный рост культуры гриба двух видов как на поверхности диска с контрольной пробой (К), так и на поверхности дисков с исследуемой вытяжкой шлака (1–3). Это свидетельствует о том, что вытяжка шлака не обладает фунгицидной активностью. Результаты оценки грибостойкости твердого шлака представлены на рис. 3.

Согласно ГОСТ 9.048-89, по внешнему виду (рис. 4, 5) отчетливо видно развитие гриба, покрывающего более 25 % испыты-

ваемой поверхности шлака. Следовательно, грибостойкость исследуемого материала соответствует 5 баллам [16].

Под микроскопом при суммарном увеличении 80х (рис. 5) виден развитый мицелий со спорангиями на поверхности частиц шлака.

По результатам оценки фунгицидной активности (грибостойкости) исследуемого шлака можно сделать вывод, что шлак в твердом виде не обладает стойкостью к воздействию плесневых грибов (негрибостоек) согласно ГОСТ 9.049-91 [17].

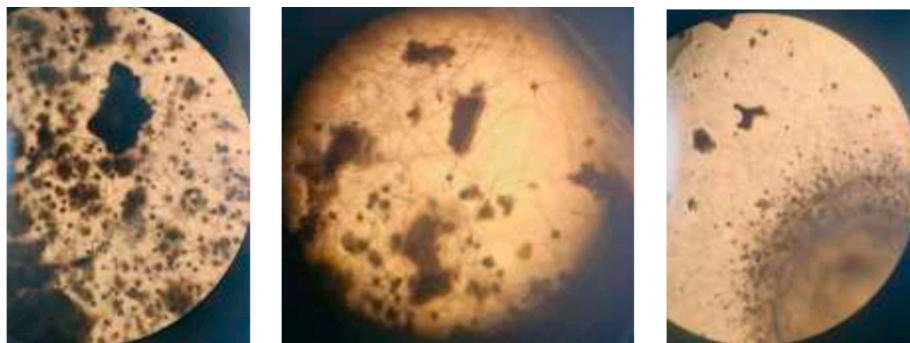


Рис. 5. Мицелий плесневого гриба рода *Aspergillus* на поверхности шлака под микроскопом (суммарное увеличение $\times 80$)

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что титаносодержащий шлак Нижнетагильского металлургического комбината АО «ЕВРАЗ НТМК» доменного передела железнорудного концентрата уральских титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения и его водная вытяжка не обладают фунгицидной активностью (грибостойкостью). Следовательно, анализируемый материал не может рассматриваться в качестве фунгицидной составляющей строительных конструкций, препятствующей развитию микроскопических плесневых грибов, а шлакосодеждающие строительные материалы и конструкции, эксплуатируемые при активном воздействии влажности и температуры, могут быть подвержены биоповреждению микромицетами.

Список литературы

1. Журавлев А.А. Оценка влияния различных оксидов в шлаке на свойства металлургических шлаков // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. С. 13–15.
2. Романов П.С., Романова И.П. Рециклинг отходов металлургической промышленности как способ сбережения природных ресурсов и снижения экологической напряженности // Синергия. 2016. № 2. С. 94–99.
3. Бодяков А.Н., Бугряшов Д.В. Актуальные проблемы металлургических шлаков // Образование. Наука. Производство: сборник материалов XIII Международного молодежного форума. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021. С. 1016–1020.
4. Осипов А.И. История и практические аспекты известкования кислых почв в России // Агрехимический вестник. 2019. № 3. С. 28–36. DOI: 10.24411/0235-2516-2019-10038.
5. Беланов И.П., Наумова Н.Б., Семина И.С., Савенков О.А. Шлаки металлургического производства – перспективный материал для рекультивации техногенных отходов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 61, № 12. С. 987–992. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-12-987-992.

6. Белецкая В.А., Румянцева Е.Л. Перспективы использования электросталеплавильных шлаков ОЭМК // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 140–145.

7. Пашкевич М.А., Куликова Ю.А. Современные тенденции управления отходами доменного производства // Вестник Евразийской науки. 2022. Т. 14, № 6. [Электронный ресурс]. URL: <https://esj.today/PDF/30NZVN622.pdf> (дата обращения: 28.09.2024).

8. Титова Л.А., Бейлина М.И., Шабалин В.А., Митюкова Е.В. Эффективность применения гранулированных доменных шлаков при производстве бетонных смесей и бетонов // Бетон и Железобетон. 2021. № 2 (604). С. 16–20.

9. Сахно О.Н., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю. Биостойкость полимерных материалов и методы ее оценки: учеб. пособие. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2018. 84 с.

10. Samson R.A., Hong S., Peterson S.W., Frisvad J.C., Varga J. Polyphasic taxonomy of *Aspergillus* section *Fumigati* and its teleomorph *Neosartorya* // Studies in Mycology. 2007. No. 59. P. 147–203. DOI: 10.3114/sim.2007.59.14.

11. Горбань М.В. Грибостойкость полимерных материалов в отношении коллекционных и аборигенных штаммов микроскопических грибов // Вестник Сургутского государственного университета. 2014. № 2 (4). С. 48–51.

12. Потехина Р.М., Тарасова Е.Ю., Семенов Э.И., Калимуллин Ф.Х., Мингалеев Д.Н., Галиуллин А.К., Нургалiev Ф.М., Семенова С.А., Красовская Ю.В. Микроскопические грибы рода *Fusarium*: учебное пособие. Казань: КГАВМ им. Баумана, 2024. 40 с.

13. Журавская Н.Е., Шевченко К.В., Журавский Д.А. Биоповреждения бетонных конструкций, мероприятия по восстановлению // Проблемы современного строительства: материалы Международной научно-технической конференции. Минск: БНТУ, 2020. С. 229–237.

14. Смирнов Л.А., Кошкарлов Д.А., Заякин О.В., Мионов К.В., Крашенинин А.Г., Форшев А.А., Калимулина Е.Г. Состав и свойства титаносодержащих доменных шлаков // Металлург. 2023. № 5. С. 84–88. DOI: 10.52351/00260827-2023-05-84.

15. Дмитриева М.Б. Разработка технологии биозащиты волокнистых материалов музейного назначения и методов ее оценки: дис ... канд. техн. наук. М., 2016. 179 с.

16. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 23 с.

17. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1992. 15 с.