

УДК 541.183:661.183.12

Э.Б. ХОБОТОВА, д.х.н., профессор, **И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ**, инженер,
В.В. ДАЦЕНКО, к.х.н., доцент, **В.Н. БАУМЕР**, к.х.н., старший научный сотрудник
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ФЕРРОНИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучены химический, минералогический и радионуклидный состав шлака производства ферроникеля. Выявлено наличие аморфной фазы в шлаке и его сорбционные свойства по отношению к органическим соединениям, что может быть перспективным для его использования в водоподготовке.

шлак, аморфная фаза, сорбция, радиоактивность

Утилизация отходов производства в настоящее время является очень актуальной задачей. В шламо-, шлакоотвалах и хвостохранилищах скапливаются отходы, содержащие ценные компоненты и минералы. Их можно рассматривать как техногенные источники полезных ископаемых [1]. К одним из перспективных видов отходов для дальнейшего использования относятся сталеплавильные и ферросплавные шлаки. Например, ферросплавные шлаки применяются в качестве удобрений, для нейтрализации промышленных стоков, в дорожном строительстве и для получения цементного клинкера [2].

Интересны исследования, посвященные сорбционным свойствам шлаков и шламов различных производств. В литературе по этому вопросу встречаются отдельные публикации [3, 4]. В работе [5] разработан способ гранулирования сорбентов с органическим связующим. Разработан [6] сорбент на основе магнезиально-железистых шлаков, который предложено использовать для очистки стоков цветной металлургии. Использование шламов и шлаков в качестве сорбентов требует тщательного предварительного научного исследования их химического состава, структуры и сорбционных емкостей по различным соединениям и ионам в изменяющихся условиях.

Целью данной работы являлось изучение химического, минералогического и радионуклидного составов и структуры шлаков Побужского ферроникелевого комбината и выяснение возможности их использования в качестве сорбентов для водоподготовки.

Методами исследования являлись рентгенофазовый, гамма-спектрометрический, спектрофотометрический и электронно-зондовый микроанализ. Рентгенофазовый анализ [7] образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Первичный поиск фаз выполнен

по картотеке PDF-1 [8], после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [9].

Элементный анализ образцов и морфологические особенности поверхности шлака изучены с помощью метода электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Отклонения в определении массовых долей минералов и элементов составляли 1,5–8,5 %.

Гамма-спектрометрический анализ шлака выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С». Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» (при доверительной вероятности $P=0,95$) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Сорбционные свойства тонкоизмельченного шлака изучались спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11. Концентрации метиленового синего (МС) определялись по калибровочной кривой. Предел допускаемой основной погрешности составляет 5 %.

Предварительное измельчение шлака до гранулометрических фракций, мм: <2,5 (измельченный шлак); 10–20 (мелкая фракция); >40 (крупная фракция) – проведено с помощью комплексного дробления и измельчения с применением дробилок: щековой (конусной) и валковой.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, рентгенограммы измельченного (<2, 5 мм) и неизмельченного (>40 мм) шлака сходны. Поиск по картотеке [8] показал соответствие обеих рентгенограмм с несколькими стандартами – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ диопсид, обогащенный алюминием, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ диопсид, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ диопсид, обогащенный кальцием. Данные минералы относятся к клинопироксенам, являющимся силикатами



или алюмосиликатами. Структура диопсида показана на рис. 1. Силикатные тетраэдры объединяются в тройки, в которых ребро одного тетраэдра соединено с вершинами двух соседних тетраэдров. Такие тройки тетраэдров располагаются в промежутках между слоями, состоящими из магниевых октаэдров (более темные) и искаженных кальциевых восьмивершинников (светлые). Некоторые расхождения вычисленной и экспериментальной дифрактограмм могут быть обусловлены частичным замещением кальция, магния и кремния.

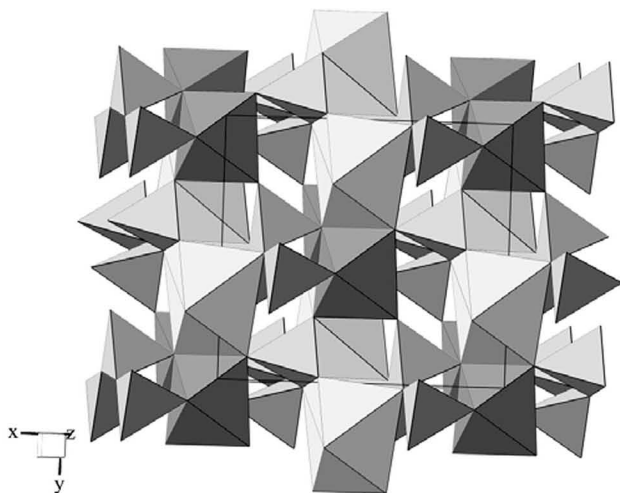


Рисунок 1 – Структура диопсида по данным [10]
(моноклинный, пр. гр. C2/c, $a = 9,750$,
 $b = 8,926$ $c = 5,251E$, $\beta = 105,90^\circ$)

Элементный анализ с помощью рентгеновского микроанализа показал (табл. 1), что в образцах содержится кремний, алюминий, магний, железо, калий, натрий, марганец и некоторые другие элементы в незначительных массовых концентрациях. В тетраэдрах, кроме кремния, может размещаться алюминий, в октаэдрических позициях – магний, титан, железо и марганец, а в восьмивершинниках – кальций, натрий и калий. Повторное уточнение по методу Ритвельда с использованием такой модели дало улучшение соответствия рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм.

Таблица 1 – Элементный состав образцов шлака производства ферроникеля

Химический элемент	Массовая доля элемента, %	
	Фракция > 40 мм	Фракция < 2,5 мм
O	63,94	52,60
Na	0,57	0,00
Mg	3,50	3,15
Al	4,44	8,95
Si	17,28	18,01
S	0,07	0,10
Cl	0,06	0,00

Таблица 1 – Продолжение

Химический элемент	Массовая доля элемента, %	
	Фракция > 40 мм	Фракция < 2,5 мм
K	0,18	0,24
Ca	6,38	8,76
Ti	0,11	0,15
Cr	0,23	0,65
Mn	0,19	0,40
Fe	3,05	7,00

Следует отметить, что для некоторых линий все же наблюдаются заметные различия, обусловленные тем, что в действительности образцы содержат не одну, а 2–3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки и отличным от заданного распределением катионов по позициям. Наблюдаются значительные микроразрывы (деформации элементарных ячеек), которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

Определение минералогического состава шлака позволяет классифицировать его по кислотно-основным свойствам с помощью показателей кислотности (K) и основности (O), которые, соответственно, равны отношениям сумм кислых и основных оксидов и наоборот:

$$K = \frac{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}$$

$$O = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}$$

Основной минерал шлака диопсид состава $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ или $\text{CaO MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ позволяет рассчитать химический состав шлака и показатели его кислотно-основных свойств. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Оксидный состав шлака ферроникелевого производства в соответствии с химической формулой основного минерала, показатели кислотности и основности

Массовая доля оксидов, %			K	O
CaO	MgO	SiO ₂		
26	18	56	1,27	0,79

Согласно классификации В.В. Лапина [11], по величине показателя кислотности (1,0–1,5) шлак относится к средней группе, а по величине показателя основности

сти (1,0–0,5) и содержанию SiO₂ (45–60 %) – к кислым шлакам. Оксидный состав шлака позволяет более точно рассчитать его кислотно-основные свойства (табл. 3). Амфотерный оксид Al₂O₃ в кислых шлаках проявляет себя как основной, что и учитывалось при расчетах.

Таблица 3 – Оксидный состав шлака ферроникелевого производства, показатели кислотности и основности

Массовая доля оксидов, %									К	О
CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	другие	1,38	0,72
12,5	9,0	50,0	14,0	7,0	1,5	0,9	0,4	остальное		

Точный расчет показателей К и О позволяет отнести шлак к кислым. Кристаллические фазы в кислых шлаках хорошо кристаллизуются, однако аморфная фаза может составлять 50 % по объему, что связано с первоначальной кислотностью расплава. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и снижается кристаллизационная способность силикатных расплавов [12]. Вязкокислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла. В рассматриваемом случае это подтверждалось рентгенофазовым анализом и микрофотографиями, полученными с

помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), на которых хорошо видна стеклофаза и редкие поры на поверхности неизмельченного образца. Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов.

Сорбционные характеристики необходимо проверить на измельченном образце шлака. Измеренные показатели твердости диоксида следующие: твердость по шкале Мооса 6,9–7,2, что соответствует микротвердости по шкале А.С. Поваренных 10000–146000 МПа и классу твердости по М.М. Хрущову 70–79 [12]. Столь высокие показатели твердости свидетельствуют о прочности химических связей, отсутствии дефектности структуры, малом количестве примесей и повышенной плотности дислокаций. Истинная плотность шлака 3 г/см³, насыпная плотность – 1,6 г/см³. Шлак имеет предел прочности на раздавливание – 16,6 %, на износ – 13,5 %. Частицы размолотого шлака имеют угловатую форму с минимальным размером 0,6 мм. При использовании шлака в качестве сорбента эти свойства будут обеспечивать высокие физико-механические характеристики слоя сорбента, отсутствие слеживаемости и размытия зерен.

Неорганическая природа шлаков предрасполагает к сорбции минеральных соединений. Остается открытым

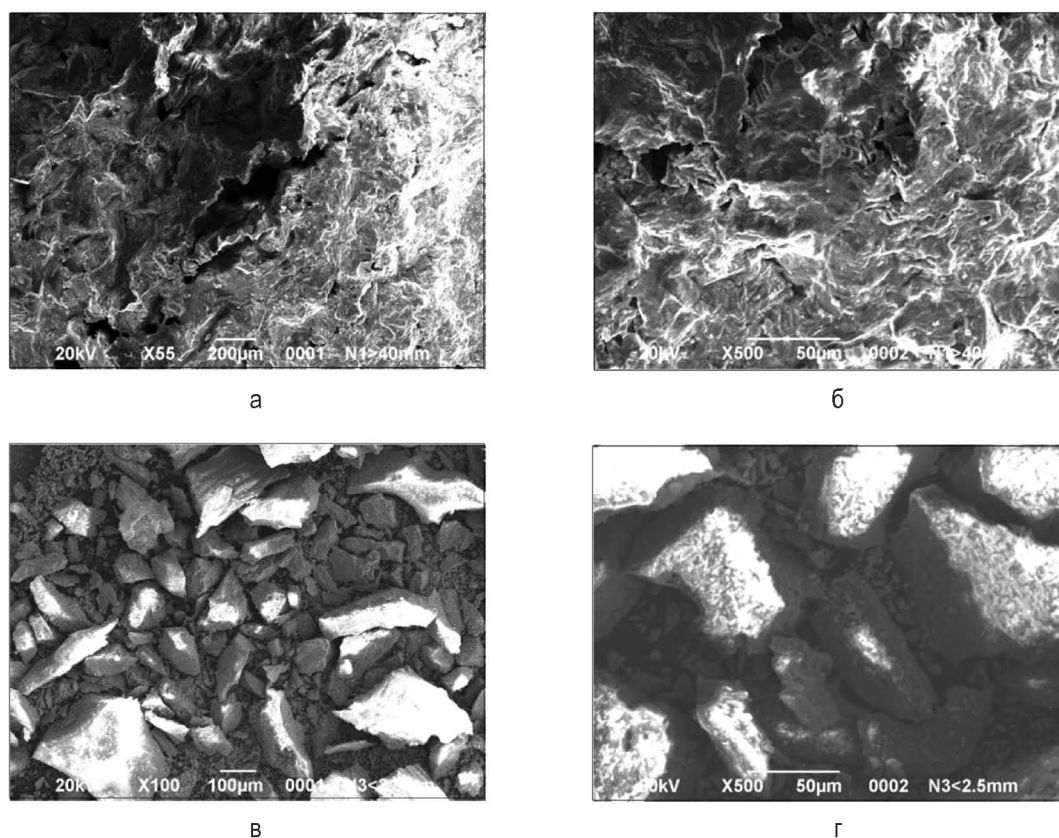


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов шлака производства ферроникеля:

а, б – неизмельченный образец; отчетливо видны поры (темные контрастные участки), стеклофаза (светлые); в, г – измельченный образец, видны отдельные фрагменты измельченного шлака. Увеличение: а – х55; б, г – х500; в – х100



вопрос о возможности адсорбции на шлаках органических соединений в малых количествах, содержащихся в водопроводной воде после всех стадий очистки. Изучена сорбционная способность размолотого шлака по отношению к МС с помощью спектрофотометра SPEKOL 11. Шлак предварительно подготавливали к сорбции выдержкой в течение суток в воде, растворах кислот или щелочи NaOH. Сорбцию проводили в статических условиях, выдерживая 5 г шлака в растворе МС массовой концентрации 10 мг/дм³ в течение 3 суток. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.

Предварительная подготовка шлака в растворах кислот несколько активизирует сорбцию по сравнению со щелочной обработкой и вымачиванием в воде. Наивысшая емкость достигается при предварительной выдержке в 1 Н растворе серной кислоты. По-видимому, концентрация кислоты 1 Н является оптимальной, так как ее повышение вызывает излишний расход реактива, а уменьшение снижает емкость шлака.

Обработка в растворе кислоты требует последующей промывки шлака. Проведена промывка разной длительности и в разных режимах. Исследования показали (табл. 5), что ни длительность, ни режим промывки практически не влияют на его сорбционную емкость. Отсюда можно рекомендовать наиболее простой вариант двухразовой промывки водой.

Таблица 4 – Сорбция МС шлаком производства ферроникеля

Предварительное вымачивание в растворе	Массовая концентрация МС после сорбции, мг/дм ³	Сорбционная емкость шлака, мг/г
H ₂ O	4,6	0,108
1 Н NaOH	3,9	0,122
1 Н HCl	2,8	0,144
1 Н HNO ₃	2,8	0,144
1 Н H ₂ SO ₄	2,3	0,154
0,5 Н H ₂ SO ₄	3,1	0,138
0,1 Н H ₂ SO ₄	3,3	0,134
0,05 Н H ₂ SO ₄	3,8	0,124
0,01 Н H ₂ SO ₄	3,9	0,122

Таблица 5 – Влияние режима и длительности промывки шлака на его сорбционную активность (1 г шлака на 100 мл раствора или 10 мг/дм³ МС)

Режим промывки	Массовая концентрация МС после сорбции, мг/дм ³
Двухразовая промывка	4,4
Выдержка в воде 1 сутки	4,6
Выдержка в воде 2 суток	4,5
Выдержка в воде 3 суток	4,2
Выдержка в воде 4 суток	4,3

Применение сорбентов должно быть безопасным с позиций отсутствия выщелачивания из него токсических соединений при длительной фильтрации воды. С этой целью проведена выдержка шлака в воде в течение 1 месяца. Сравнение результатов анализа контрольного образца воды и после погружения шлака приведено в табл. 6.

Диоксидовый шлак в разной степени сорбирует анионы и катионы щелочных металлов. Вместе с тем, из шлака одновременно выщелачиваются катионы магния и кальция (табл. 6). Однако установившиеся массовые концентрации катионов щелочноземельных металлов невелики. Содержание магния 2,1 мг/дм³ (табл. 6) не превышает нормы СанПиН [13] 10–80 мг/дм³. Массовая концентрация кальция нормируется по жесткости: 13,8 мг/дм³ (табл. 6) соответствует жесткости 0,69 мг-экв/дм³, то есть очень мягкой воде. Можно предположить, что в динамическом режиме концентрации катионов кальция и магния будут еще ниже. Подщелачивание воды после выдержки шлака можно предположительно объяснить переходом в раствор ионов силиката, то есть параллельно протекающими процессами для катионов и анионов минерала диоксида.

Таблица 6 – Влияние шлака производства ферроникеля на ионный состав воды

Ионы	Массовая концентрация, мг/дм ³	
	Контрольный образец воды	Вода после выдержки шлака
Cl ⁻	23,6	18,7
SO ₄ ²⁻	58,2	45,3
NO ₃ ⁻	1,8	0,7
K ⁺	5,6	2,9
Na ⁺	37,8	34,7
Mg ²⁺	1,54	2,1
Sr ²⁺	<0,5	<0,5
Ca ²⁺	3,5	13,8
pH	6,65	8,15

Еще одним фактором опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность сорбента, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды. Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов и удельная эффективная активность шлака. Результаты представлены в табл. 7.

Наибольший вклад в суммарную активность вносит радионуклид ⁴⁰K. Значения удельных эффективных активностей отдельных фракций приблизительно одинаковы и находятся в пределах погрешности измерений. Значения C_{эф.} определялись по формуле [14]

$$C_{эф.} = C_{Ra} + 1,31 \cdot C_{Th} + 0,085 \cdot C_K.$$

Таблица 7 – Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлака производства ферроникеля

Фракция шлака, мм	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг			Суммарная активность, Бк/кг	Удельная эффективная активность, Бк/кг
	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th		
< 2,5	112,0	63,0	36,3	211,0	120,0±12,5
10-20	84,3	53,1	44,5	182,0	119,0±13,1
> 40	67,3	61,8	37,0	166,0	116,0±13,5

ВЫВОДЫ

В процессе исследований установлен химический элементный, оксидный, минералогический и радионуклидный состав шлака Побужского ферроникелевого комбината. Показано, что шлак может обладать сорбционными свойствами в результате присутствия в его составе аморфной фазы. Определены условия сорбции шлаком соединения метиленового синего.

Для разработки практических рекомендаций по использованию шлака в водоподготовке как сорбента необходима проверка его сорбционных свойств по отношению к другим веществам и изучение условий повышения эффективности сорбции и сорбционной емкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Болдырев А.С. Технический прогресс в промышленности строительных материалов. / Болдырев А.С., Добужинский В.И., Рекитар Я.А. – М. : Стройиздат, 1980. – 399 с.
- Эффективность использования промышленных отходов в строительстве / Под ред. Я.А. Рекитара. – М. : Стройиздат, 1975. – 184 с.
- Федосеев В.А. Направления промышленного использования металлургических шлаков предприятий цветной металлургии Мурманской области / Федосеев В.А., Искрицкий Н.А., Полуэтов А.И. // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л. : Наука, 1982. – С. 121–126.
- Использование магнезиально-железистых шлаков сухой грануляции для производства шлакосиликатных сорбентов / Т.И. Приймак, В.В. Тимашев, В.И. Черкесова [и др.] // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л. : Наука, 1982. – С. 105–108.
- Тиньгаева Е.А. Гальваношламы – сырье для получения неорганических ионообменных материалов / Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман // Экология и промышленность России. – 2005. – Ноябрь. – С. 17–18.
- Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина [и др.]. // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 502–505.
- Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. Т. 1. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
- JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
- Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No. 20 (May-August) Summer 1998.
- Bruno E., Carbonin S., Molin G. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the CaMgSi₂O₆-Mg₂Si₂O₆ join // T.M.P.M. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – Vol. 29. – P. 223–240.
- Лалин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков // Труды ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – М. : Изд-во АН СССР, 1956. – Вып. 2. – 296 с.
- Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. – М. : Недра, 1987. – 255 с.
- ДСанПіН 383. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. ГОСТ 28-74-82. Вода питьевая.
- Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. – К., 1998. – 159 с.

Поступила в редакцию 08.07.2009

Досліджено хімічний, мінералогічний та радіонуклідний склад шлаку у виробництві феронікелю. Показано наявність аморфної фази у шлаці та його сорбційні властивості відносно органічних сполук, що може бути перспективним для його використання у водопідготовці.

Chemical, mineralogical and radionuclide composition of ferronickel production slag has been investigated. The availability of amorphous phase and sorption properties as regards the organic substances has been shown.