

УДК 541.183:661.183.12

И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ, инженер

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

ВЫЯВЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОСПЛАВНЫХ ШЛАКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА

Определены элементный и минералогический составы шлаков производства ферросплавов. Показано наличие аморфного состояния и сорбционных свойств по отношению к органическим соединениям.

шлак, аморфное состояние, сорбция

Некоторые отходы могут служить заменителями материалов и продуктов, используемых в разных сферах деятельности человека. В этом плане определенный интерес представляют исследования, посвященные сорбционным свойствам шлаков и шламов различных производств [1, 2]. 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 меняющихся условиях; выяснения физико-механических характеристик, наличия инертности в вод-

ной и органических средах, стойкости к выщелачиванию, повышению температуры и другим факторам.

Цель данной работы – выяснение возможности использования шлаков производства ферросплавов в качестве сорбентов веществ органического и неорганического происхождения. Объект исследования – шлаки Побужского ферроникелевого комбината (ООО «ПФК») и Никопольского завода ферросплавов (ОАО «НЗФ»).

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, гамма-спектрометрический, электронно-зондовый микроанализ, атомно-абсорбционный, петрографический и



спектрофотометрический. Предварительное измельчение шлака проводилось с помощью комплексного дробления и измельчения с применением нескольких видов дробилок: ударением камня друг о друга в щековой (конусной) дробилке, затем перетиранием и измельчением в валковой дробилке.

Состав кристаллической части шлаков определялся с помощью рентгенофазового анализа [3], проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором для образца шлака ООО «ПФК» и с никелевым фильтром – для образцов шлаков ОАО «НЗФ». Использовано примерно по 0,5 см³ каждого образца. Это количество тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке в течение 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см³ для регистрации дифрактограмм.

Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $10 < 2\theta < 130^\circ$ ($110\text{--}120^\circ$) с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (средний размер кристаллитов и наличие микродеформаций). Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [4], после чего произведен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [5].

Состав аморфной части шлаков определялся в петрографических исследованиях иммерсионных препаратов в проходящем свете при помощи микроскопа МИН-8.

Атомно-абсорбционный анализ проводился с использованием спектрофотометра «Сатурн».

Гамма-спектрометрический анализ шлака выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», у которого диапазон измеряемых энергий гамма-излучения составляет от 50 до 3000 кэВ. При этом исследуемая проба помещалась в измерительный сосуд Маринелли объемом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов – в среднем – 2 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» ($P=0,95$) – не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовано программное обеспечение Akwin.

Морфологические особенности поверхности шлака изучены по методу электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA [6]. Увеличение поверхности образцов находилось в пределах 55–20000. Отклонения в определении массовых долей минералов и элементов составляли 1,5–8,5 %.

Сорбционные свойства шлаков определялись в статических условиях по изменению концентраций поглощаемых веществ в растворе. В зависимости от природы сорбата использовали спектрофотометрический метод исследования, атомно-абсорбционный и капиллярного электрофореза.

Сорбция шлаками органических веществ изучена спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11. Концентрации органических соединений определены по предварительно построенным калибровочным кривым. Предел допускаемой основной погрешности составил 5 %. Статическая обменная емкость шлака (СОЕ) определена по формуле

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г,}$$

где C_1 и C_2 – концентрации сорбата метиленового синего (МС) до и после сорбции; V – объем раствора; m – масса сорбента.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, основным минералом шлака ПФНК является диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [7].

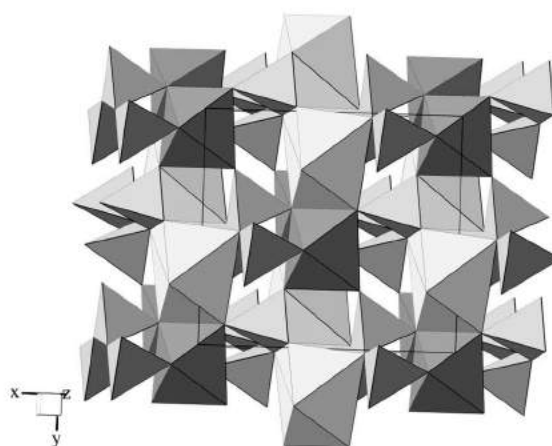


Рисунок 1 – Структура диопсида по данным [7]
(моноклинный, пр. гр. $C2/c$; $a = 9,750$; $b = 8,926$;
 $c = 5,251\text{Å}$; $\beta = 105,90^\circ$)

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). Благодаря наличию в структуре катионных позиций с координатой 4, 6 и 8, в структурах типа диопсида возможно образование твердых растворов, содержащих другие катионы. Поэтому некоторые расхождения вычисленной и экспериментальной дифрактограмм могут быть обусловлены частичным замещением кальция, магния и кремния.

Слоистая структура диопсида предрасполагает к проявлению им сорбционных свойств.

Элементный анализ с помощью рентгеновского микроанализа показал, что в образце содержится кремний, алюминий, магний, железо, калий, натрий, марганец и некоторые другие элементы в незначительных количествах. В связи с этим в использованной для уточнения структурной модели диопсида неокислородные элементы объединены в группы, в каждой из которых элементы задавались с коэффициентами в соответствии с результатами элементного анализа. Так, например, в тетраэдрах, кроме кремния, задавался алюминий, в октаэдрических позициях – магний, титан, железо и марганец, а в восьмивершинниках – кальций, натрий и калий.

Поиск по картотеке PDF-1 показал соответствие фаз шлака НЗФ производства FeSi нескольким стандартам для диопсида. Кроме того, зарегистрировано наличие фазы с отличной от диопсида структурой – титанит $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$. Элементный анализ показал, что в образце содержится кремний, алюминий, кальций, магний, калий, натрий, марганец, титан, кислород, фтор и сера, исходя из чего для уточнения по методу Ритвельда были взяты структурные данные для диопсида и титанита [7, 8] с изоструктурным замещением атомов переходных металлов в октаэдрических позициях, щелочных металлов – в позициях кальция, атомов фтора – в позициях кислорода (в соответствии с данными элементного анализа). Установлено, что образец содержит 86 % диопсида и 13,7 % титанита [9]. Поскольку образец может содержать 2–3 диопсидные фазы, указанное весовое соотношение следует считать приблизительным.

Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект в обоих образцах не наблюдается, однако имеют место значительные микронарушения (деформации элементарных ячеек), особенно в диопсиде, которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов. Структура титанита приведена на рис. 2.

С помощью микрорентгеновского анализа определен химический элементный состав шлаков (табл. 1), который полностью соответствует их минералогическому составу. Элементный состав гранулометрических фракций ПФНК практически идентичен составу шлака производства FeSi НЗФ. В последнем случае наблюдаются отличия по завышенному содержанию S, Mn и F.

Диопсиды обычно не содержат значительного количества примесных элементов [10], однако результаты анализов показали их наличие.

Результаты атомно-абсорбционного анализа также свидетельствуют о присутствии в составе шлака ООО «ПФК» в незначительных концентрациях ионов

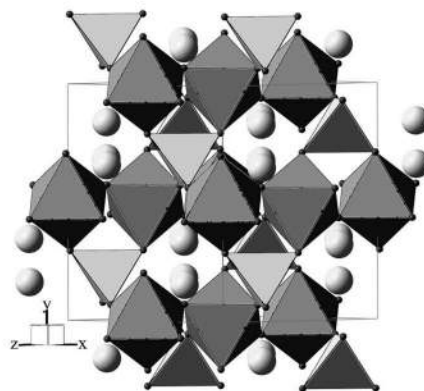


Рисунок 2 – Структура титанита по данным [8]
(моноклинный, пр. гр. C2/c; a=6,533; b=8,672; c=7,051Å; β=114,03°)

Таблица 1 – Элементный состав образцов шлака производства ПФНК и НЗФ

Химический элемент	Массовая доля элемента, % в шлаке	
	ПФНК	НЗФ
O	52,60	49,98
Na	0,00	0,66
Mg	3,15	4,10
Al	8,95	3,38
Si	18,01	18,72
S	0,10	0,31
Cl	–	–
K	0,24	1,54
Ca	8,76	10,10
Ti	0,15	0,21
Cr	0,65	–
Mn	0,40	9,10
Fe	7,00	–
F	–	1,89

меди – $4,8 \cdot 10^{-4}$ %, кобальта – $3,0 \cdot 10^{-3}$ %. Опыты по десорбции данных катионов в течение суток в растворы кислоты и щелочи показали, что устанавливающиеся концентрации ионов металлов меньше норм СанПиН [11] и ГОСТ [12] (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты атомно-абсорбционного анализа ионов меди и кобальта, десорбирующихся из шлака ООО «ПФК» в растворы различного состава

Элемент	Концентрация ионов металлов, мг/дм ³			
	после десорбции раствор		СанПиН	ГОСТ
	1 Н H ₂ SO ₄	1 Н NaOH		
Cu ²⁺	0	0,04	1	1
Co ²⁺	0,08	0,05	не нормируется	0,1



Рентгенофазовый анализ выявил наличие аморфной фазы в образцах шлаков ООО «ПФК» и ОАО «НЗФ» (производство FeSi). Элементный анализ также подтвердил наличие Na, K, O и Si, входящих в состав стеклофазы. В связи с этим проведено петрографическое исследование образцов измельченного (до 5 мм) шлака ПФНК (производство FeNi). Исследованные обломки шлака темно-серого цвета неоднородны по составу и структуре. В результате петрографического исследования определен состав усредненной пробы, % (мас.):

- пироксены (диопсид-геденбергит) $\approx 40-50$;
- железистые шпинелиды $\approx 10-20$;
- стеклофаза $\approx 40-50$.

Химический спектральный анализ подтвердил соответствие оксидного состава шлака ООО «ПФК» результатам рентгенофазового и петрографического исследований (табл. 3).

Таблица 3 – Результаты химического спектрального анализа шлака ПФНК

$\Delta m_{\text{прк}}$	% (мас.) оксида элемента			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
привес	50,0	9,6	15,7	6,5

Поглотительная способность шлаков как сорбентов во многом определяется химическим составом и, в первую очередь, присутствием стеклофазы. По данным рабо-

ты [13], абсорбционная емкость неактивированных доменных шлаков за 1 сутки варьирует от 1,6 до 4,8 %. Большое содержание аморфного состояния предрасполагает к проявлению шлаком ПФНК сорбционной активности.

Еще одним фактором опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды. Радиационные характеристики шлаков очень важны, если их использовать в качестве сорбентов. Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов и удельная эффективная активность шлака. Результаты представлены в табл. 4. Значения $C_{\text{эф}}$ определялись по формуле [14]

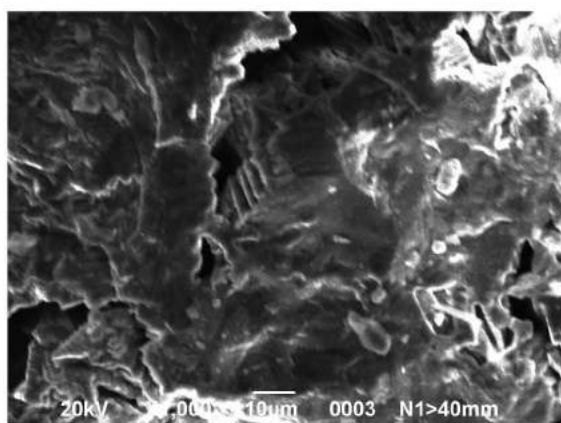
$$C_{\text{эф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}$$

Величина $C_{\text{эф}}$ для всех шлаков не превышает 370 Бк·кг⁻¹, что соответствует I классу радиационной опасности, т.е., согласно радиационным характеристикам, исследованные шлаки могут использоваться в качестве технологических материалов – строительных материалов и сорбентов.

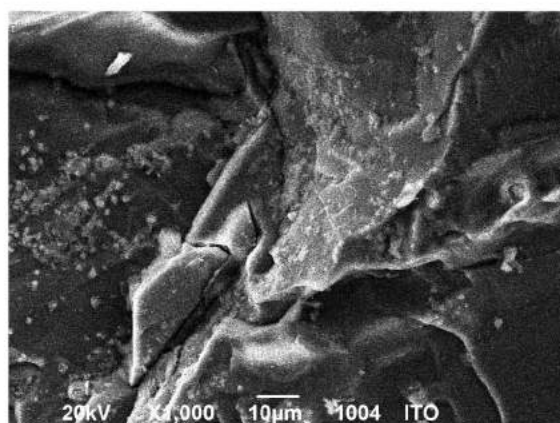
С помощью растровой электронной микроскопии показано присутствие стеклофазы и редких пор на поверхности образцов шлаков ПФНК и шлака НЗФ производства FeSi (рис. 3).

Таблица 4 – Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлаков производства ферросплавов

Фракции шлака производства сплава	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг			Суммарная активность, Бк/кг	Удельная эффективная активность, Бк/кг
	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th		
Побужский ФНК					
FeNi < 2,5 мм	112,0	63,0	36,3	211,0	120,0±12,5
Никопольский ЗФ					
FeSi 20–40 мм	670	169	32,3	871,0	268±26,2



а



б

Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности частиц:

а – фракции шлака >40 мм ПФНК; б – шлака НЗФ производства FeSi. Увеличение – 1000

Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов. По данным работы [15], шлаки НЗФ производства FeSi имеют очень малую открытую пористость 0,51 %, поэтому их использование в качестве сорбентов не должно опираться на способность шлаков поглощать вещества только порами. Необходима предшествующая стадия активации, предусматривающая повышение сорбционной емкости.

Кристаллический диоксид является химически инертным веществом. Высокие температуры технологического процесса получения ферроникеля приводят к перекристаллизации его структуры, т.е. сокращению количества дефектов кристаллической решетки и свободных валентностей. Наличие же аморфного состояния предполагает повышенную внутреннюю энергию, более высокий потенциал к взаимодействиям и способность шлака к сорбции. Однако аморфная фаза составляет меньшую массовую часть шлака. Поэтому для повышения сорбционной способности шлака использовалась его предварительная химическая активация в растворах кислот и щелочи NaOH при разных температурах.

Изучена сорбционная способность фракций шлака 0,8–0,315 мм по отношению к метиленовому синему (МС) с помощью спектрофотометра СРЕКОЛ 11. Шлак предва-

рительно готовился к сорбции выдержкой в течение суток в воде, растворах кислот и щелочи NaOH при разных температурах. Сорбцию проводили в статических условиях. Соотношение раствора и шлака ($C = 0,01$ г/л МС) – 100 мл: 5 г. Время выдержки (3 суток), согласно литературным данным [16], вполне достаточно для установления обменного равновесия при сорбции органического вещества на сорбенте неорганической природы. Результаты эксперимента приведены в табл. 5.

Активация шлака как сорбента в растворах кислот более эффективна по сравнению со щелочной обработкой и вымачиванием в воде. Для исследованных кислот наивысшая СОЕ и эффективность извлечения МС из раствора достигаются 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.

Изучена зависимость эффективности активации шлака от температуры. СОЕ и эффективность извлечения МС из жидкой фазы при активации водой изменяются незначительно. Максимум эффективности активации достигается при 40 °С, однако СОЕ при этом повышается только на 3,7 % по сравнению с 20 °С. Обработка паром в течение одного часа дает значение СОЕ 0,11 мг/г, что

Таблица 5 – Изменение сорбционной емкости шлака ферроникелевого производства при кислотной и щелочной активации

Предварительное вымачивание в растворе	t °С	Концентрация МС после сорбции, г/л	Эффективность извлечения МС из раствора, %	СОЕ шлака, мг/г
1 Н HCl	20	0,0028	72	0,144
1 Н HNO ₃	20	0,0028	72	0,144
1 Н H ₂ SO ₄	20	0,0023	77	0,154
0,5 Н H ₂ SO ₄	20	0,0031	69	0,138
0,25 Н H ₂ SO ₄	20	0,0032	68	0,136
0,1 Н H ₂ SO ₄	20	0,0033	67	0,134
0,05 Н H ₂ SO ₄	20	0,0038	62	0,124
0,01 Н H ₂ SO ₄	20	0,0039	61	0,122
1 Н H ₂ SO ₄	40	0,0049	51	0,102
1 Н H ₂ SO ₄	50	0,0061	39	0,078
1 Н H ₂ SO ₄	60	0,006	40	0,08
1 Н H ₂ SO ₄	70–80	0,0056	44	0,088
1 Н NaOH	20	0,0039	61	0,122
1 Н NaOH	40	0,0056	44	0,088
1 Н NaOH	50	0,0054	47	0,092
1 Н NaOH	60	0,0052	48	0,096
1 Н NaOH	70-80	0,003	70	0,14
H ₂ O	20	0,0046	54	0,108
H ₂ O	40	0,0044	56	0,112
H ₂ O	50	0,0051	49	0,098
H ₂ O	60	0,0059	41	0,082
H ₂ O	70-80	0,0054	46	0,092
H ₂ O (обработка паром)	100	0,0045	55	0,110



близко к значению при 20 °С. Кроме того, структура шлака изменяется до пылевидной. Данный фактор не благоприятствует использованию шлака как сорбента в питьевом водоснабжении.

При активации в растворе кислоты минимум СОЕ шлака по МС наблюдается в температурном интервале 50–60 °С. Повышение температуры до 70–80 °С приводит к незначительному увеличению СОЕ. Наивысшее значение СОЕ наблюдается при 20 °С (рис. 4).

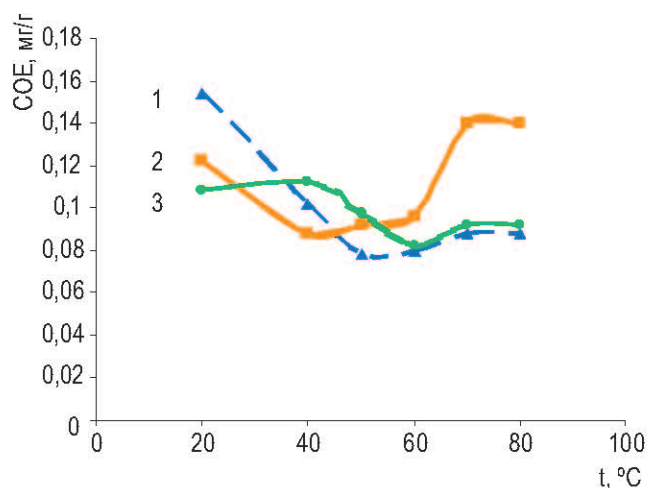


Рисунок 4 – Изменение сорбционной емкости шлака по МС при его активации:

1 – в растворе 1 Н Н₂SO₄; 2 – в растворе 1 Н NaOH;
3 – в воде при разных температурах

В растворе щелочи минимальное значение СОЕ наблюдается в температурном интервале 40–50 °С, максимальное – при 70–80 °С (рис. 4). Причем величина данного максимума (0,14 мг/г) ниже, чем для кислотной активации при 20 °С (0,154 мг/г); эффективность извлечения МС из раствора снижается на 7 %. Таким образом, наиболее целесообразной является химическая кислотная активация при температуре 20 °С.

Максимальное значение СОЕ шлака в статических условиях устанавливалось в эксперименте при выдержке 5 г шлака после кислотной активации в 100 мл раствора 0,01 г/л МС с измерением оптической плотности раствора в течение 20 суток. Результаты эксперимента приведены на рис. 5.

Эффективность сорбции подтверждается практическим отсутствием десорбции МС из шлака ПФНК без предварительной его активации. При месячной выдержке отработанного шлака в дистиллированной воде МС десорбировался в воду с установлением концентрации 0,0003 г/л, что соответствует уменьшению емкости шлака на 5,56 %. Отсюда можно заключить, что сорбция обеспечивается установлением достаточно прочных связей. Практическое отсутствие обратного процесса десорбции

обеспечивает безопасность захоронения отработанного шлака.

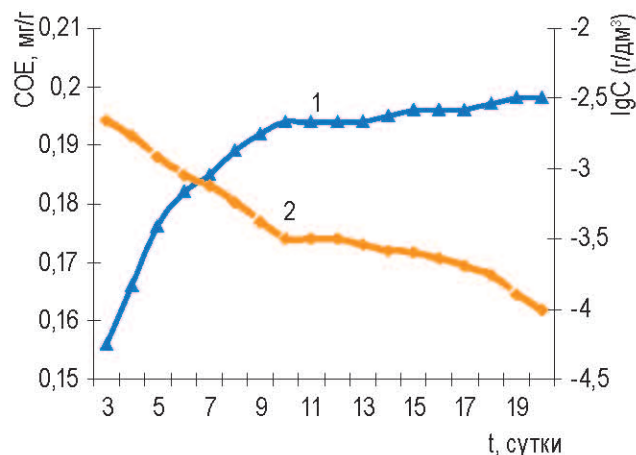


Рисунок 5 – Изменение СОЕ шлака и концентрации сорбата МС в растворе во времени:
1 – СОЕ, мг/г; 2 – lgC (г/дм³)

Таким образом, в процессе исследования установлен химический элементный, оксидный и минералогический состав шлаков ПФНК и НЗФ. Определена принадлежность шлаков к I классу радиационной опасности.

Показано, что шлаки с основным минералом диопсидом, наряду с химической инертностью, могут обладать сорбционными свойствами в результате слоистой структуры минерала и присутствия в их составе аморфной фазы. Показано, что диопсидовый шлак возможно использовать как сорбент для органических соединений на уровне низких концентраций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Федосеев, В.А.** Направления промышленного использования металлургических шлаков предприятий цветной металлургии Мурманской области / В.А. Федосеев, Н.А. Искрицкий, А.И. Полуэктов // Минеральное сырье и отходы промышленности для производства строительных и технических материалов. – Л. : Наука, 1982. – С. 121–126.
2. **Приймак, Т.И.** Использование магнезиально-железистых шлаков сухой грануляции для производства шлако-силикатных 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.
3. **Бокий, Г.Б.** Рентгеноструктурный анализ : Т. 1. / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
4. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.

5. **Rodríguez-Carvajal, J.** FullProf. 98 and WinPLOT: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter. – № 20 (May-August) Summer 1998.
6. **Гоулдстейн, Д.** Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М.: Мир, 1978. – С. 352–398.
7. **Bruno, E.** Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join / E. Bruno, S. Carbonin, G. Molin // *TMPM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* – 1982. – V. 29. – P. 223–240.
8. **Troitzsch, U.** Crystal structural changes in titanite along the join (Ti O)-(Al F) / U. Troitzsch, D.J. Ellis, J. Thompson, J. Fitzgerald // *European Journal of Mineralogy.* – 1999. – Vol. 11. – P. 955–965.
9. **Горощенко, Я.Г.** Химия титана. – К.: Наукова думка, 1970. – Ч. 1. – С. 26.
10. *Минералогическая энциклопедия* / под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. – 511 с.
11. Державний СанПін «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.legal.com.ua/document/kodeks/0000CH5A0136-97.html>.
12. **ГОСТ 28-74-82.** Вода питьевая.
13. **Hegmon, R.R.** The polishing resistance of selected slag aggregates / R.R. Hegmon, P.F. Ryan // *National Slag Association. Rep.* – 2009. – № 37. – P. 10.
14. *Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений.* – К.: 1998. – 159 с.
15. **Vagin, V.V.** Cast blocks of ferroalloy production slags / V.V. Vagin, V.V. Ermakov, V.V. Kileso, V.A. Nevedomskii // *All-Union Scientific-Research Institute for Mechanization in Ferrous Metallurgy. Nikopol' Ferroalloy Plant.* – 1984. – № 8. – P. 29–30.
16. О влиянии состояния поверхности слоистых алюмосиликатов на сорбцию органических веществ из растворов / В.П. Маковчук, К.Н. Сермягина, А.Д. Караван и др. // *Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов.* – Л.: Наука, 1977. – С. 150–159.

Поступила в редакцию 15.04.2010

Визначено елементний і мінералогічний склади шлаків виробництва феросплавів. Показано наявність аморфного стану та сорбційних властивостей відносно органічних сполук.

The elemental and mineralogical compositions of ferroalloys slag have been determined. The availability of amorphous state and sorption properties with regards to organic substances has been shown.