

УДК 504.064.4:658.567.1:574.63

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКІВ ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКОГО МЕТАЛУРГІЙНОГО КОМБІНАТУ В ЯКОСТІ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Баклажко В. А., Колябіна І. Л., Перкатий К. Є.

Баклажко В. А. магістрант НТУУ «Київський політехнічний інститут» viktoriya_baklaz@mail.ru

Колябіна І. Л. к. г. н., пров. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», kolira_igns@i.ua

Перкатий К. Є. м. н. с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України».

В статті розглянуто питання можливості використання шлаків Дніпродзержинського металургійного комбінату в якості сорбційних матеріалів. Актуальність даної теми полягає у використанні нових технологій для покращення екологічної ситуації в промислових районах. Використання відходів металургійних комбінатів у якості сорбентів для очищення промислових стічних вод дозволяє не тільки покращити стан водних об'єктів, але і мінімізувати великотонажні накопичення відходів у промислових районах. Сорбційні властивості шлаку досліджуються на прикладі очищення води, забрудненої двошвалентним свинцем. Для оцінки сорбційної можливості досліджуються: мінеральний склад за допомогою рентгенофазного аналізу, склад мікроелементів за допомогою спектрального аналізу, вміст макроаніонів і макрокатионів. Вибрані найбільш ефективні умови адсорбційного очищення. Проведено аналіз вилугування власних компонентів шлаку в розчин та процесу десорбції поглиненого сорбату.

Ключові слова: *шлак, адсорбція, рентгенофазний аналіз, вилугування, сорбат, спектральний аналіз, десорбція.*

Вступ

Однією з важливих складових сталого розвитку сучасного суспільства є екологічна безпека та охорона довкілля. Велику небезпеку та навантаження на природне середовище створюють великотонажні відходи промислових добувних та переробних підприємств.

Відвали твердих відходів гірничо-добувної та металургійної промисловості створюють потужне навантаження на ґрунти та ґрунтові води. Споруди для зберігання відходів займають великі площі, які могли б використовуватися в господарчій діяльності регіону, наприклад як сільськогосподарські угіддя. Має місце непомітне пролонговане проникнення розчинних складових окремих токсичних елементів відходів, зокрема золи, у ґрунт за рахунок вітрової ерозії, змивів з атмосферними опадами, фільтрації в підземні джерела, ґрунтові води і транслокація їх у рослинність, що в свою чергу становить загрозу довкіллю і здоров'ю населення [1, 2].

Низький обсяг переробки відходів в Україні (10 - 15 %) зумовлює зростання техногенного забруднення всіх компонентів довкілля. Проблема відходів має ряд серйозних екологічних і економічних аспектів і вимагає прийняття невідкладних заходів щодо її вирішення [3-4].

Одним з перспективних та ефективних шляхів є використання промислових відходів для створення нових технічних матеріалів. Вирішенню проблеми промислових відходів сприяє оптимізація їх використання, стимулювання та розвитку безвідходних технологій.

Певні гранулометричні фракції шлаків можуть потенційно бути використані як сорбенти для очищення питних, побутових і промислових стічних вод. Це зумовлюється високорозвиненою поверхнею частинок, їх гострою і пластинчастою формою, наявністю шаруватих структур, великою кількістю пор і пустот.

Мета роботи: виявлення корисних властивостей доменних шлаків для їх переробки та використання в якості технічних матеріалів, а саме в якості сорбентів з подальшим використанням в будівельній промисловості.

Запропонований у роботі спосіб очищення води доцільно буде використовувати на перших ступенях очищення стічних вод з високою концентрацією забруднюючих речовин.

Для досягнення мети було визначено мінеральний склад зразків шлаків та визначено вміст мікроелементів в них, досліджено склад водних витяжок шлаків, досліджено по годинну кінетику сорбції свинцю шлаками.

Об'єкти та методи дослідження

Дослідження проводились на зразках шлаків Дніпродзержинського металургійного комбінату (далі ДМК), відібраних з трьох різних точок відвалів (м. Дніпродзержинськ).

Нижче наведена узагальнена характеристика відходів ДМК за літературними даними (табл.1. рис.1.) [2]. Склад основних компонентів шлаку наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Усереднений склад основних відходів ДМК (% мас).

№ п/п	Компоненти	Шлаки		Пил колошниковий доменний
		Сталеплавильні	Доменні	
1	Залізо	4,9	0,4	43,6
2	SiO ₂	40,1	38,7	10,0
3	Al ₂ O ₃	2,7	8,9	1,2
4	CaO	31,0	48,0	15,5
5	MgO	6,8	4,7	1,6
6	MnO ₂	13,4	0,1	-
7	S	0,1	-	0,4
8	K ₂ O	-	-	0,3
9	Na ₂ O	-	-	0,2
10	C	-	-	8,5

Гранулометричні фракції досліджених промислових відходів при розсіюванні даної проби шлаку ДМК виділені фракціями, мм: >25, 10-25, 5-10, 2,5-5, 1,25-2,5, 0,63-1,25, <0,63. Гранулометричний склад відвального доменного шлаку наведено на рис.1.

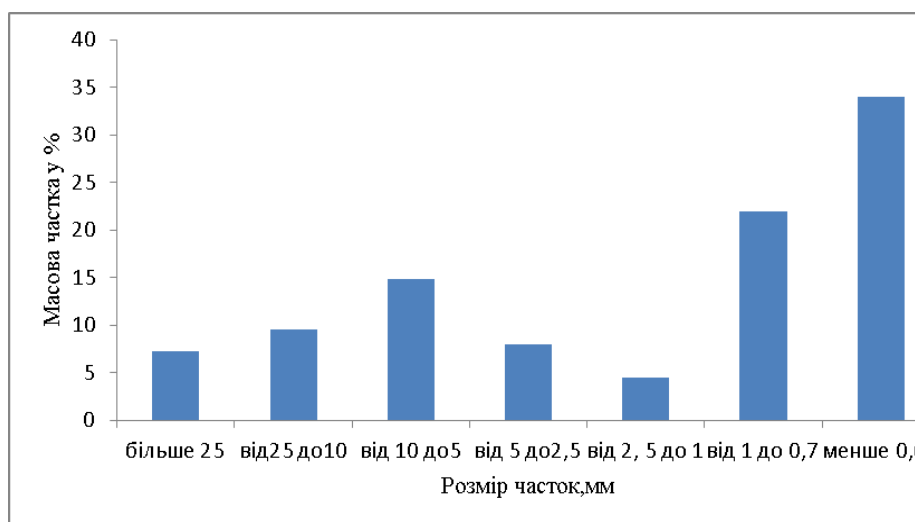


Рис. 1. Гранулометричний склад шлаку Дніпродзержинського металургійного комбінату

Визначення мінерального складу зразків шлаку ДМК здійснювалося методом рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі загального призначення

ДРОН-3. Основною перевагою рентгенографічного аналізу є те, що досліджується саме тверде тіло в незмінному стані і результатом аналізу є безпосередньо визначення речовини або її складових.

Визначення значень рН, концентрації Pb^{2+} та макроаніонів і макрокатионів у фільтратах проводилось потенціометричним методом.

Визначення вмісту мікроелементів у зразках матеріалів відвалів ДМК виконувалося із застосуванням методу оптичної спектроскопії. Аналіз зразків проводився на спектрографі СТЕ-1 з почерговим фотографуванням проби і робочого стандарту в процесі однієї експозиції з застосуванням напівавтоматичної приставки УСА-5.

Приготування усіх розчинів здійснювалось в поліетиленовому посуді.

Для визначення вмісту макрокатионів та макроаніонів наважку зразка шлаку заливали дистильованою водою та залишали на добу при постійному перемішуванні. Після цього отриману водну витяжку відфільтровували і за допомогою іономіра та відповідних електродів потенціометричним методом вимірювали концентрацію макроаніонів і макрокатионів.

Для проведення експерименту по сорбції був приготований 0,001М робочий розчин нітрату свинцю, і шляхом розбавлення розчину досягалась необхідна концентрація.

Для дослідження відбиралися подрібнені та просіяні крізь сито зразки шлаку фракцією <2 мм. Наважку проби шлаку масою 10 г заливали робочим розчином у співвідношенні 1:5, 1:10, 1:100 та залишали у контакті на добу при періодичному перемішуванні. Після цього проби відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка».

В отриманих розчинах потенціометричним методом визначалися рН розчину та концентрація Pb^{2+} .

Для дослідження погодинної кінетики сорбції наважки (7 шт.) зразків шлаку по 10г. кожна, заливали робочим розчином у співвідношенні 1:10 і залишали на різні інтервали часу від 1 до 24 годин з періодичним перемішуванням. Після 1-ї, 2-ї, 4-ї, 6-ї, 8-ї, 16-ї, 24-ї години проби відфільтровували і в розчинах проводили вимірювання концентрації Pb^{2+} .

Вилуговування Pb^{2+} зі шлаку проводилося при кімнатній температурі протягом тижня. Зразки шлаку були подрібнені та просіяні крізь сито. Для дослідження відбиралася фракція <2 мм. Так як найкращі результати сорбції спостерігалися при використанні співвідношення 1:10, то наважку проби масою 10 г заливали робочим розчином у співвідношенні 1:10 та залишали у контакті на добу при періодичному перемішуванні. Після цього пробу відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка». Твердий залишок заливали 1М розчином ацетату амонію у тому ж співвідношенні, що і для водної витяжки, та залишали на добу при періодичному перемішуванні. Потім також відфільтровували крізь паперовий фільтр «синя стрічка» та проводили вимірювання концентрації Pb^{2+} . Приготування усіх витяжок також здійснювалося в поліетиленовому посуді.

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз результатів визначення мінерального складу зразків методом рентгенофазового аналізу показало, що всі зразки мають приблизно однаковий мінеральний склад. Серед виявлених мінералів домінують кварц (SiO_2), доломіт ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), кальцит ($CaCO_3$), гематит (Fe_2O_3).

Водні витяжки із зразків шлаку (табл. 2.) характеризуються лужним середовищем (рН= 7,98 - 9,74), вмістом водорозчинних солей: хлоридів (10,4 - 102,5 мг/дм³), катионів кальцію (16,73 - 195,38 мг/дм³), натрію (3,49 - 43,61 мг/дм³), нітратів (55,7 - 360,6 мг/дм³).

Вміст мікроелементів за даними спектрального аналізу в г/т: Mn \geq 10000, Ni 80, Cr \geq 10000, P \geq 1000, Cu 200. Варто сказати, що хром, марганець завдяки своїм амфотерним

властивостям міють підвищену міграційну здатність в умовах лужного середовища, характерного для відвалів шлаку ДМК. Рb в зразках шлаку не виявлено.

Таблиця 2. Вміст катіонів та аніонів у водних витяжках.

Вміст катіонів та аніонів у водних витяжках					
Доба	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Na ⁺ , мг/дм ³	NH ₄ ⁻ , мг/дм ³	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³
1	16,73	3,488	7,283	55,7	10,409
3	37,488	8,989	13,533	104,5	30,020
7	52,472	15,756	19,197	152,5	48,569
10	71,208	22,841	25,326	198,2	65,964
14	87,66	29,013	33,091	256,0	82,140
21	137,623	35,503	39,529	309,7	92,775
28	195,38	43,611	46,128	360,6	102,496

Результати досліджень сорбції свинцю при різних співвідношеннях шлак–рідина (табл. 3) показали, що найбільш оптимальним співвідношенням з економічних і технічних міркувань є 1:10, при якому ступінь очищення складає 93,4%.

Таблиця 3. Співвідношення сорбент – рідина.

Співвідношення сорбенту до розчину	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Ступінь очищення, %
1:5	22,11	78,7
1:10	6,87	93,4
1:100	19,50	81,26
Початкова концентрація Pb ²⁺	104,13	

Для вибору оптимального часу контакту шлак – вода, було проведено погодинну кінетику сорбції свинцю. Як показали результати (табл. 4), максимальний ступінь очищення (96,09 %) досягається через 24 години після початку експерименту. Слід зазначити, що величини сорбції свинцю за одну добу, наведені у табл. 4 та 5, дещо відрізняються (відповідно 93,4 та 96,09%). Зазначена відмінність зумовлюється певною неоднорідністю шлаків, використаних в експериментах, проте вона складає менше 3% і не впливає суттєво на основні висновки роботи.

Таблиця 4. Погодинна кінетика сорбції свинцю шлаком

Погодинна кінетика сорбції свинцю шлаком		
години	мг/дм ³	%
1	16,79	83,92
2	13,40	87,17
4	12,65	87,89
6	12,49	88,04
8	12,4	88,06
16	12,83	87,71
24	1,31	96,09
Початкова концентрація Pb ²⁺	104,13	

Встановлено, що більша частина сорбованого свинцю (табл. 5) знаходиться в необмінній формі (понад 90%). Вміст водорозчинних форм (десорбція дистильованою водою) складає 5,02% а іонообмінних (десорбція 1 М ацетатом амонію) – 2,26% (табл. 6). Це свідчить про міцну фіксацію свинцю шлаками, що є важливим чинником, який сприяє можливості їх подальшого безпечного використання в будівельній та інших галузях промисловості.

Таблиця 5. Послідовне вилуговування свинцю

Екстрагент	Концентрація, мг/дм ³	Відсоток вилуговування, %
Вода дистильована	5,183	5,02
Ацетат амонію 1М, рН 4,8	2,210	2,26

Авторами роботи [5, 6] показана можливість використання шлаків, після водоочищення, у виробництві. Хімічний та мінералогічний склад золошлаков такий, що їх правильніше вважати збагаченою сировиною для різних галузей промисловості. Шлаки можна використовувати як добавки і наповнювачі у виробництві широкого спектру будівельних матеріалів: цементу, бетонів, цегли, кераміки тощо. Вони добре зарекомендували себе при укладанні в земляне полотно автомобільних доріг та в інших виробництвах [5]. При виготовленні силікатних виробів, глиняної цегли, а також в якості добавки до в'язучих речовин можна застосовувати золу з вмістом кремнезему не менше 40%. У цементній промисловості зола ТЕС може застосовуватися в якості компонента сировинної суміші при випалюванні клінкеру, активною гідравлічною добавкою при помолі цементу і компонентів сировинної суміші. З урахуванням конкретної області застосування, в портландцементи можна вводити 20-40% золи в якості активної мінеральної добавки, а в кладочні цементи – до 50%[6].

Висновки

1. Встановлено, що всі досліджені зразки шлаків мають приблизно однаковий мінеральний склад. Серед знайдених мінералів домінують кварц (SiO_2), доломіт ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), кальцит (CaCO_3), гематит (Fe_2O_3).

2. Визначено оптимальні умови вилучення свинцю із розчинів шлаками ДМК. Встановлено, що з економічних і технічних міркувань найбільш оптимальним співвідношенням шлак–рідина є 1:10. Найбільш оптимальним часом сорбції є одна доба. За цей час досягається максимальний ступінь очищення в 96,09 %.

3. Встановлено, що поглинання свинцю шлаками визначається його необхідною фіксацією (понад 90%), що підвищує безпеку їх подальшого використання, наприклад в будівельній промисловості. Таким чином застосування шлаків в якості сорбентів є привабливим з екологічної точки зору. З одного боку це дозволить зменшити кількість їх у відвалах ДМК, тобто поступово скоротити площу яку вони займають, та частково зменшити техногенне навантаження на природне середовище у місті Дніпродзержинськ. З іншого боку, завдяки можливості безпечного використання шлаків після сорбції в будівельній промисловості, можна уникнути утворення вторинних відходів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Станкевич В.В.* Гігієнічні аспекти впливу шламо- та хвостосховищ на довкілля / В.В. Станкевич, І.В. Какура // *Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XII Междунар. научно-практ. конф., 31 мая – 4 июня 2004 г., г. Щёлкино, АР Крым.* – Харьков, 2004. – С. 274-278.

2. Шишелова Т.И. Мониторинг золоотвалов ТЭЦ и пути снижения их негативного влияния на окружающую среду / Т.И. Шишелова, М.Н. Самусева // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. – № 10. – 2008. – С. 46-52.
3. Галецкий Л.С. Региональный эколого-геохимический анализ влияния тяжёлых металлов промышленных отходов на состояние окружающей среды Украины / Л.С. Галецкий, Т.М. Егорова // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 10-14.
4. Суматохіна І.М. Промислові відходи як чинник стану екологічної безпеки регіону: оцінка, картографування, управління / І.М. Суматохіна, Н.М. Дук, О.А. Шевченко // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 1. – С. 69-75.
5. Галич С.А. Перспективы использования золошлаков ТЭС в качестве микроудобрения для почв / С.А. Галич // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV международной конференции. – Х., 2007. – С. 108-109.
6. Экономические проблемы малоотходных и безотходных производств / отв. ред. Ю.П. Лебединский. – К.: Наукова думка, 1987. – 238 с.

REFERENCES

1. V. Stankevich Hihienichni aspekty vplyvu shlamu- ta khvostokhovyshch na dovkillia [Hygienic aspects of tailings on the environment] / V. Stankevich, I. Kakura // Ekologia I zdorovie cheloveka. Okhrana vodnoho I vozdushnoho basseinov. Utilitziatsiia otkhodov [Environment and Human Health. Protection of water and air. Recycling.]: sb.nauch. statei XII Mezhdunar.nauchno-prakt.konf., 31 maia – 4 iiulia 2004 h., h.Shchelkino, AR Krym. – Kharkiv, 2004. – С. 274-278. [in Russian]
2. T. Shishelova Monitoring zolootvalov TETS i puti snizheniia negativnoho vliianiia na okruzhaiashchuiu sredu [Monitoring of ash dumps of thermal power stations and ways of reducing their negative impact on the environment] / T. Shishelova, M. Samuseva // Visnik Skhidnoukrainskoho nats.univer. im.V. Dalia. – № 10. – 2008. – С.46 - 52. [in Russian]
3. L. Haletskiy Rehionalnaia ekologo–geokhimicheckiy analiz vliyaniya tiazholykh metallov promyshlennykh otkhodov na sostoianie okruzhaiushchei sredey Ukrainy [Regional ecological geochemical analysis of the effect of heavy metals of industrial waste on the environment in Ukraine] / L. Haletskiy, T. Egorova // Ekologiya dovkillia ta bezpeka zhyttdiialnosti. -2008. -№ 5. – С. 10-14. [in Russian]
4. I. Sumatokhina Promyslovi vidkhody yak chynnyk stanu ekolohichnoi bezpeky regionu: otsinka, kartohrafuvannia, upravlinnia [Industrial waste as a factor of regional ecological security, assessment, mapping, management] / I. Sumatokhina, N. Duk, O. Shevshchenko // Ekologiya dovkillia ta bezpeka zhyttdiialnosti. – 2008. – № 1. – С. 69-75. [in Ukrainian]
5. S. Galich Perspektivy ispolzovaniia zooshlakov TES v kachestve mikroudobreniia dlia pochv [Prospects for the use of ash thermal power plants as micronutrient fertilizers for soil] / S. Galich // Sotrudnichestvo dlia resheniia problemy otkhodov: materialy IV mezhdunarodnoi konferenzyi. – H., 2007. – С. 108-109. [in Russian]
6. Ekonomicheskiy problemy malootchodnye i bezotchodnyh proizvodstv [Economic problems of low-waste and non-waste production] / отв. ред. Yu.P. Lebedynskiy. – K.: Naukova dumka, 1987. – 238 s. [in Russian]

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКА ДНЕПРОДЗЕРЖИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Баклажко В. А. Колябина И. Л., Перкатый К. Е.

Баклажко В. А. магистрант НТУУ «Киевский политехнический институт» viktoria_baklaz@mail.ru
Колябина И. Л. к. г. н., вед. н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», kolira_igns@i.ua
Перкатый К. Е. м. н. с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины».

В статье рассмотрены вопросы возможности использования шлаков Днепродзержинского металлургического комбината в качестве сорбционных материалов. Актуальность данной темы заключается в использовании новых технологий для улучшения экологической ситуации в промышленных районах. Использование отходов металлургических комбинатов в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных вод позволяет не только

улучшитъ состояние водных объектов, но и минимизировать крупнотоннажные накопления отходов в промышленных районах. Сорбционные свойства шлака исследуются на примере очистки воды, загрязненной двухвалентного свинцом. Для оценки сорбционной способности исследуется минеральный состав с помощью рентгенофазового анализа, состав микроэлементов с помощью спектрального анализа, содержание макроанионов и макрокатионов. Избраны наиболее эффективные условия адсорбционной очистки. Проведен анализ выщелачивания собственных компонентов шлака в раствор и процесса десорбции поглощенного сорбата.

Ключевые слова: *шлак, адсорбция, рентгенофазный анализ, выщелачивание, сорбат, спектральный анализ, десорбция.*

POSSIBILITY OF USE OF DNEPRODZERZHINSKY SLAG STEEL MILL AS SORPTION MATERIALS

V. Baklzhko, I. Koliabina, K. Perkatyi.

V. Baklzhko. Student, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute» viktoriya_baklaz@mail.ru

I. Koliabina. Ph. D. (Geol.), Principal Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», kolira_igns@i.ua

K. Perkatyi. Junior Researcher, SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine».

The paper considers the possibility of use of slag Dneprodzerzhinsk metallurgical plant as sorption materials. The relevance of this theme is to use new technologies to improve the environmental situation in industrial areas. Use of waste from smelters as sorbents for the purification of industrial waste water can not only improve the water bodies, but also minimize the accumulation of large waste in industrial areas. Sorption properties of slag are investigated by example of cleaning water contaminated with lead (II). To assess the sorption capacity, mineral composition is studied analysis using X-ray diffraction analysis, composition of trace elements by spectral analysis, and content makroanions and makrokations. It was selected the most effective conditions of adsorption treatment. The analysis of slag leaching of own components into the solution and desorption process of absorbed sorbate.

Keywords: *slag, adsorption, X-ray diffraction analysis, leaching, sorbate, spectral analysis, desorption.*