

**Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В.**

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет*

## **Сорбционные свойства металлургических шлаков**

Изучен минералогический состав металлургических шлаков. Показано наличие аморфного состояния и сорбционных свойств по отношению к органическим соединениям. Показано соответствие шлаков металлургических производств основным критериям, предъявляемым к сорбентам загрязняющих веществ при очистке промышленных сточных вод: отсутствие токсичных элементов, присутствие в их составе алюмосиликатов кальция и магния, наличие веществ в аморфном состоянии, отсутствие вымывания собственных компонентов шлаков в раствор. Определены оптимальные условия активации шлакового сорбента. Доказано практическое отсутствие десорбции поглощенного вещества.

**Ключевые слова:** шлак, диоксид, сорбция, десорбция, статическая обменная емкость.

Вивчено мінералогічний склад металургійних шлаків. Показано наявність аморфного стану та сорбційних властивостей по відношенню до органічних сполук. Показано відповідність шлаків металургійних виробництв основним критеріям, що висунуті до сорбентів забруднюючих речовин при очищенні промислових стічних вод: відсутність токсичних елементів, присутність у їх складі алюмосилікатів кальцію та магнію, наявність речовин у аморфному стані, відсутність вимивання власних компонентів шлаків у розчин. Визначено оптимальні умови активації шлакового сорбенту. Доведено практичну відсутність десорбції поглиненої речовини.

**Ключові слова:** шлак, діоксид, сорбція, десорбція, статична обмінна ємність.

На сегодняшний день улучшение экологической ситуации в районах накопления промышленных отходов и обеспечение экологической безопасности в связи с уменьшением объемов жидких стоков возможно при использовании продуктов переработки отходов в технологиях очистки. Одним из перспективных способов очистки вод является сорбция. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов и отходов, в том числе производственных шлаков.

Наилучшие сорбционные показатели обнаружены у шлаков металлургических производств. В [1–3] нами исследованы сорбционные характеристики шлака Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК), определен минералогический состав ферроникелевого шлака, доказано наличие сорбционных свойств шлака по отношению к органическим соединениям и выявлены условия химической активации шлака.

Цель данной работы — оценка возможности использования металлургических шлаков ОАО Никопольского завода ферросплавов производства FeSi (шлак I) и гранулированного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (шлак II) в качестве сорбентов для веществ ор-

ганического происхождения при очистке промышленных сточных вод.

Экспериментальные методы исследования обеспечили достоверные данные по химическому элементному и минералогическому составам, а также по сорбционной активности металлургических шлаков. Состав кристаллической части шлаков определен с помощью рентгенофазового анализа [4], проведенного на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором для образцов шлака II и с никелевым фильтром для образцов шлаков I. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $10^\circ < 2\theta < 130^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана. Первичный поиск фаз выполнен по карте PDF-1 [5], после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [6].

Химический элементный состав шлаков и морфологические особенности поверхности шлаковых частиц изучены с помощью метода электронно-зондового микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского анализа INCA. Локаль-

ность анализа по глубине — около 5 мкм. Использован метод расчета ZAF-коррекция. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1,5–8,5 %.

Сорбция шлаками органических веществ изучена спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11 относительно дистиллированной воды при длине волны  $\lambda = 620$  нм. В качестве сорбата использован метиленовый синий (МС). Предел допустимой основной погрешности составляет 5 %. Статическую обменную емкость шлака (СОЕ) определяли по формуле

$$\text{СОЕ} = (C_1 - C_2) V / m,$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  — массовая концентрации сорбата МС до и после сорбции, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  — масса сорбента, г.

Концентрации катионов и анионов в водной фазе определяли методом капиллярного электрофореза, основанного на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием электрического поля. Использовался прибор «Капель-104Т».

#### Минералогический состав металлургических шлаков

**Образцы шлака ОАО Никопольского завода ферросплавов производства сплава FeSi (шлак I).** Поиск по картотеке PDF-1 показал соответствие фаз шлака I нескольким стандартам для модификаций диоксида  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$  и  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ . Обнаружена фаза с отличной от диоксида структурой —  $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$  — титанит. Элементный анализ доказал наличие в образцах кремния, алюминия, кальция, магния, калия, натрия, марганца, титана, кислорода, фтора и серы. Поэтому для уточнения по методу Ритвельда были взяты структурные данные для диоксида и титанита [7, 8] с изоструктурным замещением атомов переходных металлов в октаэдрических позициях, щелочных металлов в позициях кальция, атомов фтора в позициях



Рис.1. Структура диоксида, по [7] (моноклинный, пространственная группа (пр. гр.)  $C2/c$ ;  $a = 0,9750$  нм;  $b = 0,8926$  нм;  $c = 0,5251$  нм;  $\beta = 105,90^\circ$ ).

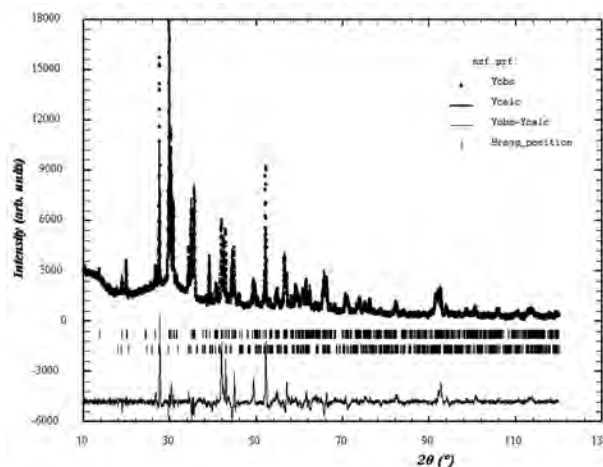


Рис.2. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака I.

кислорода, в соответствии с данными элементного анализа. Результаты уточнения по методу Ритвельда с использованием такой модели выявило удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных дифрактограмм.

Установлено, что образец шлака I содержит 86 % диоксида (рис.1) и 13,7 % титанита [9]. Поскольку шлак может содержать 2–3 диоксидные фазы, указанное массовое соотношение следует считать приблизительным. Анализ микроструктурных характеристик показал значительные микронарушения в виде деформаций элементарных ячеек, особенно в диоксиде, которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов.

Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака I, выраженный волнистый характер фона на дифрактограмме позволяют предположить, что в образцах содержится заметное количество веществ в аморфном состоянии (рис.2). Стеклообразное состояние характеризуется повышенной реакционной химической и сорбционной активностью, поэтому оценивается как положительный фактор при выборе сорбентов.

**Образцы гранулированного доменного шлака ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (шлак II).** С помощью рентгенофазового анализа исследованы все гранулометрические фракции шлака с размером частиц от  $< 0,63$  мм до  $> 10$  мм. Дифрактограммы образцов фракции  $> 10$  мм белого и серого цвета заметно отличаются от таковых для высокодисперсных фракций, а также между собой. Алумосиликаты кальция и магния, которые могут проявлять сорбционную активность, составляют большую массовую долю фракции  $> 10$  мм, поэтому в дальнейшем с позиций использования в

**Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа фракции > 10 мм шлака II**

Фаза	Минералы в частицах фракции > 10 мм, % (мас.)	
	белый цвет	серый цвет
Кальцит $\text{CaCO}_3$	5,3	33,2
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	55,9	24,5
Окерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	9,5	5,5
Микроклин $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	–	6,5
Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	28,9	4,8
Псевдоволастонит $\text{CaSiO}_3$	–	4,3
Ольдгамит $\text{CaS}$	0,48	15,1
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	–	6,1

качестве сорбентов рассматривалась гранулометрическая фракция шлака > 10 мм.

Сравнительный анализ минералогического состава частиц белого и серого цвета фракции шлака > 10 мм показал (табл.1), что в частицах белого цвета отсутствует микроклин, меньше содержание кальцита и ольдгамита, выше суммарный массовый вклад алюмосиликатов кальция и магния (94,3 % против 45,2 %). Это послужило основным критерием выбора частиц белого цвета фракции > 10 мм в качестве объекта исследования сорбционных свойств. Основными фазами частиц белого цвета являются геленит (рис.3) и ранкинит (рис.4). В структу-

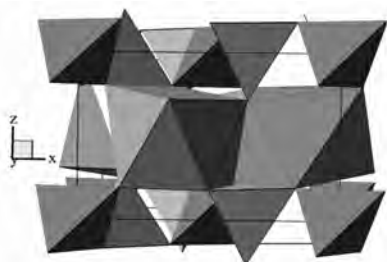


Рис.3. Структура геленита  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$  (тетрагональный, пр. гр.  $P-42_1m$ ,  $a = 7,677$ ;  $c = 5,059$  Е [10]). Атомы Al и Si занимают тетраэдры, атомы Ca находятся в восьмивершинниках.

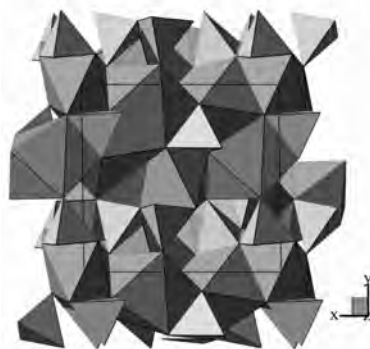


Рис.4. Структура ранкинита  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (моноклинный, пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $a = 10,557$ ;  $b = 8,885$ ;  $c = 7,858$ Е,  $\beta = 119,586^\circ$  [11]).

ре окерманита 19 % атомов магния замещены атомами марганца.

Таким образом, минералогический состав шлаков I и II (фракции > 10 мм, белого цвета) соответствует критериям выбора сорбентов: высокий массовый вклад алюмосиликатов кальция и магния; наличие веществ в аморфном состоянии.

Химический элементный состав образцов шлака проводили с целью обнаружения токсичных элементов. Результаты электронно-зондового микроанализа приведены в табл.2. Из токсичных элементов в шлаке I обнаружены тяжелые металлы титан и марганец, а из неметаллов фтор и сера, причем в исследуемой фракции шлака II содержание серы в 2 раза выше.

Результаты химического анализа позволили оценить гранулированный шлак II с позиций наличия веществ в аморфном состоянии. Гранулированный шлак может на 40–95 % затвердевать в стекло [12]. Аморфное состояние является для него преобладающим. Внутренняя структура шлаковых стекол обычно является дефектной и не соответствует классической теории расположения элементов-образователей и элементов-модификаторов [13]. Согласно данной теории, стекло рассматривается как сплошная анионная структура, состоящая из кислорода, кремния и других относительно электроотрицательных элементов, заряд которых уравнивается кальцием и другими электроположительными элементами. Подобная модель справедлива для кислотных стекол и редко соответствует шлаковым стеклам. Согласно химическому элементному составу шлака II (см. табл.2), рассчитаны некоторые важные отношения элементов:  $\text{O}/\text{Si} - 5,49$ ;  $\text{O}/(\text{Si} + \text{Al}) - 4,89$ ;  $\text{O}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{P} + \text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}) - 3,79$ . Отношения элементов превышают 4,0, что указывает на отсутствие сплошной структуры по отдельным атомам кремния, алюминия и кислорода [13].

**Таблица 2. Элементный состав образцов шлаков**

Элемент	Шлак I, % (мас.)	Шлак II, % (мас.)*
Si	18,72	5,964
Ca	10,10	57,770
Mg	4,10	1,939
Al	3,38	0,731
K	1,54	0,251
Na	0,66	–
Ti	0,21	–
Mn	9,10	–
S	0,31	0,607
F	1,89	–
O	49,98	32,742

\*Фракция > 10 мм, белого цвета.

**Таблица 3. Влияние шлаков I и II на ионный состав воды, мг/дм<sup>3</sup>**

Ионы	Контрольный образец воды	Вода после выдержки в ней шлаков I/II
Cl <sup>-</sup>	12,6	13,7/16,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,8	21,7/21,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,3	1,9/1,9
K <sup>+</sup>	1,0	11,4/3,0
Na <sup>+</sup>	3,7	11,0/12,7
Mg <sup>2+</sup>	0,6	1,3/0,4
Si <sup>2+</sup>	< 0,5	1,9/0,3
Ca <sup>2+</sup>	11,3	27,4/57,4
Ba <sup>2+</sup>	–	1,9/–
pH	8,0	8,7/11,5

Вероятнее всего, образуются прямые или разветвленные цепочки различной длины.

Процессы десорбции собственных компонентов из шлаков I и II имеют большое значение при использовании шлака в качестве сорбента. Для проверки возможной десорбции токсичных соединений из твердой фазы сорбента проведена длительная выдержка (1 мес) шлаков I и II в дистиллированной воде с последующим анализом жидкой фазы. Результаты анализа образцов воды контрольного и после выдержки в ней шлаков, представленные в табл.3, свидетельствуют о протекании двух противоположных процессов: сорбции шлаками определенных ионов из воды и вымывания в воду определенных катионов и анионов.

Зарегистрирована сорбция нитрат-ионов из воды обоими шлаками, а также вымывание из обоих шлаков катионов натрия, калия, кальция, хлорид- и сульфат-анионов. Щелочноземельные металлы магний, стронций и барий вымываются только из шлака I и могут присутствовать в минералах шлаков как изоморфные заместители. Появление ионов натрия и хлора в гранулометрической фракции >10 мм шлака II может быть связано с захватыванием частиц минералов мелких фракций, которые содержат данные элементы.

Концентрации указанных ионов не превышают требований ГОСТ [14] и СанПиН [15], то есть не наблюдается превышения норм для питьевой воды по катионам и анионам. Подщелачивание воды после выдержки шлаков объясняется переходом в раствор ионов силиката и их гидролизом.

#### Морфологические особенности поверхности шлаковых частиц

С помощью метода растровой электронной микроскопии на микрофотографиях (рис.5) показано присутствие стеклофазы и редких пор на поверхности образцов шлака I, также нали-

чие аморфного состояния шлака II. По данным работы [16], шлаки I имеют очень малую открытую пористость (0,51 %).

Образцы шлака II фракции > 10 мм состоят из отдельных спеченных частиц, выходящих на поверхность. Различные величины кристаллитов и их морфология определяют напряжения в шлаковом стекле и влияют на реакционную и сорбционную способность фракции. На микрофотографиях видны отдельные поры. Наблюдаемая для обоих шлаков структурообразующая пористость характеризуется размером пор, соизмеримым с размерами минеральных индивидов.

Таким образом, поверхностные слои шлаковых частиц имеют малую открытую пористость, поэтому использование шлаков в качестве сорбентов не должно опираться на способность шлаков поглощать вещества только порами. Необходима предшествующая стадия активации, предусматривающая повышение сорбционной емкости.

Активация металлургических шлаков проведена с целью повышения эффективности сорбции ими органических соединений из раствора. Химическая активация шлаков проведена растворами кислоты и щелочи, а также выдержкой в воде в течение 1 сут. Соотношение «объем активизирующего агента : шлак» равно 20 мл : 5 г. Сорбция МС проводилась из растворов массовой концентрации 0,01 г/дм<sup>3</sup>. По данным о концентрации МС рассчитана величина СОЕ. Результаты эксперимента приведены в табл.4.

**Образцы шлака I.** Согласно данным табл.4, наиболее эффективным видом химической активации для шлака I является обработка раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 моль/л). Предел СОЕ достигается за 12 сут при эффективности очистки раствора от МС 95 %. Для щелочной и водной обработки СОЕ шлака достигает максимальной величины за 27 сут при эффективности очистки соответственно равной 90 и 96 %.

Однако перспективу практического использования статической сорбции целесообразно оценивать по количественным критериям за менее длительный интервал времени. За 3 сут

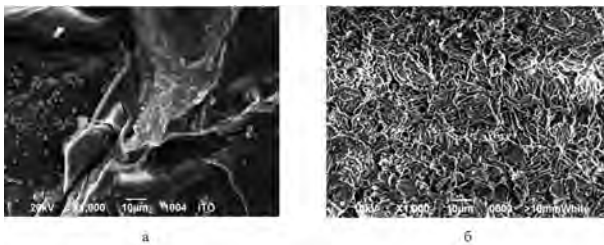


Рис.5. Микрофотографии поверхности частиц (×1000): а – шлак I; б – шлак II (фракция > 10 мм, белого цвета).

Таблица 4. Влияние вида химической активации шлаков I/II на показатели сорбции МС

Время активации	Активация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 моль/л)		Активация NaOH (1,0 моль/л)		Активация H <sub>2</sub> O	
	С, г/дм <sup>3</sup>	СОЕ, мг/г	С, г/дм <sup>3</sup>	СОЕ, мг/г	С, г/дм <sup>3</sup>	СОЕ, мг/г
4 ч	0,0014/-	0,172/-	-/-	-/-	-/0,0021	-/0,158
6 ч	0,0012/-	0,176/-	-/-	-/-	-/0,0011	-/0,178
24 ч	0,0009/-	0,182/-	-/-	-/-	-/0,0005	-/0,19
48 ч	0,0008/-	0,184/-	-/-	-/-	-/0,00025	-/0,195
3 сут	0,0008/0,0004	0,184/0,192	0,0021/0,0005	0,158/0,19	0,0028/0,00024	0,144/0,1952
5 сут	0,0008/0	0,184/0,2	0,0019/0,00025	0,162/0,195	0,002/0,00015	0,160/0,197
10 сут	0,0007/-	0,186/-	0,0016/0,0002	0,168/0,196	0,0013/0	0,174/0,2
12 сут	0,0005/-	0,19/-	0,0014/0	0,172/0,2	0,0009/-	0,182/-
14 сут	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0007	0,186
18 сут	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0006	0,188
21 сут	-	-	0,0012	0,176	0,0005	0,19
27 сут	-	-	0,001	0,18	0,0004	0,192
31 сут	-	-	0,001	0,18	0,0004	0,192

СОЕ кислотнoактивированного шлака составляет 97 % от максимальной величины при эффективности очистки раствора 92 %, что вполне достаточно для удаления органических соединений из промышленных сточных вод.

Сорбция МС при использовании щелочной и водной активации шлака характеризуется меньшей эффективностью очистки раствора за такой же интервал времени соответственно 79 % и 72 %. Таким образом, оптимально использование кислотной активации металлургического шлака I.

**Образцы шлака II.** Предел сорбции МС шлаком II не зависит от вида химической активации и во всех случаях равен 0,2 мг/г (см. табл.4). Наиболее быстрая сорбция протекает после предварительной кислотной активации шлака, более медленная — при обработке водой. Однако различия в скорости сорбции незначительны. Исходя из этого, в целях экономии химических реагентов и исключения стадии промывки шлака от активатора можно рекомендовать предварительную обработку водой.

#### Десорбция поглощенных органических соединений из отработанных шлаков

Отсутствие обратного поступления в жидкую фазу поглощенных сорбатов является важным критерием эффективности сорбционного процесса. Выдержка в воде шлаков, сорбированных МС до достижения максимальной величины СОЕ, проводилась в течение 30 сут, после чего МС не был обнаружен в контрольных образцах воды. Таким образом, эффективность сорбции подтверждается отсутствием десорбции МС из шлаков в результате установления достаточно прочных связей при сорбции. Отсутст-

вие десорбции органических соединений из отработанных шлаков обеспечивает безопасность их захоронения и утилизации в производстве строительных материалов.

#### Выводы

Показано соответствие шлаков металлургических производств основным критериям, предъявляемым к сорбентам загрязняющих веществ при очистке промышленных сточных вод: отсутствие токсичных элементов, присутствие в составе алюмосиликатов кальция и магния, наличие веществ в аморфном состоянии, отсутствие вымывания собственных компонентов шлаков в раствор.

Согласно минералогическому составу и наличию алюмосиликатов кальция и магния в качестве сорбентов могут использоваться металлургические шлаки I и II (фракция > 10 мм, белого цвета).

Подобраны режимы оптимальной химической активации шлаков: для шлака I оптимальна кислотная активация, для шлака II — предварительная обработка водой.

Доказана эффективность сорбции и прочность сорбционных связей при отсутствии десорбции органических красителей из отработанных шлаков.

#### Список литературы

1. Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н. Исследование сорбционных свойств шлаков ферроникелевого производства // Экология и пром-сть. — 2009. — № 4. — С. 68–72.
2. Грайворонская И.В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от

- их структуры и состава // Там же. — 2010. — № 3. — С. 46–52.
3. Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н. Изучение условий активации шлакового сорбента // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. — 2009. — Вип. 2. — С. 400–406.
  4. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. — М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1964. — Т. 1. — 620 с.
  5. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — www.ICDD.com.
  6. 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-Aug.) Summer 1998.
  7. Bruno E., Carbonin S., Molin G. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  join // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. — 1982. — Bd. 29. — P. 223–240.
  8. Troitzsch U., Ellis D.J., Thompson J., Fitz-Gerald J. Crystal structural changes in titanite along the join (TiO)–(AlF) // *Europ. J. Mineralogy*. — 1999. — Vol. 11. — P. 955–965.
  9. Горощенко Я.Г. Химия титана. — Киев: Наук. думка, 1970. — Ч. 1. — С. 26.
  10. Kimata M., Ii N. The structural property of synthetic gehlenite,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  // *Neues Jahrbuch for Mineralogie*. — 1982. — Vol. 144. — P. 254–267.
  11. Saburi S., Kusachi I., Henmi C. et al. // *Mineralogical J.* — 1976. — Vol. 8. — P. 240–246.
  12. Резниченко П.Т., Чехов А.П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности. — Днепропетровск.: Промінь, 1979. — 173 с.
  13. Тейлор Х. Химия цемента. — М.: Мир, 1996. — 560 с.
  14. ГОСТ 28-74-82. Вода питьевая. — Введ. 01.01.82.
  15. Державний СанПіН. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання.
  16. Vagin V.V., Ermakov V.V., Kileso V.V., Nevedomskii V.A. Cast blocks of ferroalloy production slags // *All-Union Scientific-Research Institute for Mechanization in Ferrous Metallurgy. Nikolov' Ferroalloy Plant*. — 1984. — № 8. — P. 29–30.

Поступила в редакцию 01.11.11

***Khobotova E.B., Grayvoronskaya I.V.***

*Kharkiv National Automobile and Highway University*

## The Sorption Properties of Metallurgical Slags

The mineralogical composition of metallurgical slags is investigated. The availability of amorphous status and sorption properties relatively to the organic substances is conducted. The conformance of metallurgical manufactures slags with the main criteria for sorbents for industrial wastewater treatment such as toxic elements absence, calcium and magnesium aluminum silicates absence in their composition, amorphous status substances presence and absence of proper leaching toxins into the solution components is displayed. The optimal conditions of slag sorbent activation are determined. The practical absence of desorption of absorbed substance is demonstrated.

**Key words:** slag, malacolite, sorption, static exchange capacity, desorption.

Received November 1, 2011