

**ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ КОНКУРС СТУДЕНТСЬКИХ НАУКОВИХ РОБІТ
З ПРИРОДНИЧИХ, ТЕХНІЧНИХ І ГУМАНІТАРНИХ НАУК
2018/2019 НАВЧАЛЬНОГО РОКУ
ЗА ГАЛУЗЗЮ НАУКИ «ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА»**

**ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУРГІЙНИХ
ШЛАКІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЇХ У ОЧИСТЦІ ВОДИ**

«МЕТАЛУРГІЙНІ ШЛАКИ»

2018-2019

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	3
1. МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ КРИСТАЛІЧНОЇ КОМПОНЕНТИ ШЛАКІВ	4
2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МІКРОАНАЛІЗУ	13
3. ПЕТРОГРАФІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ШЛАКУ ПФНК ВИРОБНИЦТВА СПЛАВІВ FeNi	17
4. РОЗРАХУНОК МАСОВОЇ ЧАСТКИ КРИСТАЛІЧНОГО І АМОРФНОГО СТАНІВ В ШЛАКУ ПФНК ВИРОБНИЦТВА FeNi	19
5. ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ ШЛАКУ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ПОВІТРОПРОНИКНОСТІ	21
6. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ШЛАКОВИХ ЧАСТИНОК	22
7. РАДІОАКТИВНІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ	25
ВИСНОВКИ	29
ЛІТЕРАТУРА	30

ВСТУП

Комплексне використання, повна утилізація відходів виробництва і зниження рівня забруднення навколишнього середовища в даний час є дуже актуальними завданнями. У шламо-, шлаковідвалах і хвостосховищах скупчуються відходи, що містять цінні компоненти і мінерали. Таким чином, їх можна розглядати як техногенні джерела корисних копалин [1]. До одним з перспективних видів відходів відносяться металургійні шлаки, які можуть бути перероблені в щебінь, шлакову борошно, що використовується в сільському господарстві та з метою зміцнення ґрунтів, в якості добрив, для нейтралізації промислових стоків, в дорожньому будівництві і для отримання цементного клінкеру [2]. Використання шлаків і шлаків як сорбентів при очищенні стічних вод вимагає ретельного попереднього наукового дослідження їх хімічного складу, структури та сорбційних ємностей по різних з'єднанням і іонам в мінливих умовах. Необхідно з'ясування фізико-механічних характеристик, наявності інертності в водної та органічних середовищах, стійкості до вилуговування, підвищенню температури і іншим факторам. Вивчення поєднання хімії поверхні шлакових адсорбентів і природи міжмолекулярних взаємодій з різними сорбат дозволяє оптимізувати технологічні процеси очищення вод.

Вибір методів дослідження заснований на необхідності вивчення мінералогічного та елементного складу шлаків, структури їх поверхні. Методами дослідження були рентгенофазовий, гамма-спектрометричний, петрографічний, електронно-зондовий мікроаналіз.

Попереднє подрібнення шлаків до гранулометричних фракцій, мм: <2,5; 10-20; > 20 проведено за допомогою комплексного дроблення і подрібнення із застосуванням декількох видів дробарок.

Питомі поверхні шлаків визначені методом повітропроникності.

1. МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ КРИСТАЛІЧНОЇ КОМПОНЕНТИ ШЛАКІВ

Склад кристалічної частини шлаків визначений за допомогою рентгенофазового аналізу [3], проведеного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором для зразків шлаку ПФНК і ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»; з нікелевим фільтром - для зразків шлаків ПАТ НЗФ. Використано приблизно по $0,5 \text{ см}^3$ кожного зразка. Цю кількість ретельно розтирали і перемішували в алундовій ступці протягом 20 хв., після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $10 < 2\theta < (100-130^\circ)$ з кроком $0,02$ і часом накопичення 30 с . Для обліку інструментальної функції профілю використана рентгенограма гексаборіда лантану, отримана в ідентичних умовах, що необхідно для розрахунку мікроструктурних характеристик уточнюваних фаз: середнього розміру кристалітів та наявності мікродеформацій. Первинний пошук фаз виконаний по картотеці PDF-1 [4], після чого був виконаний розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [5].

Зразки шлаку ТОВ Побузького ФНК виробництва сплавів FeNi. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу рентгенограми подрібненого ($< 2,5 \text{ мм}$) і неподрібненого ($> 20 \text{ мм}$) шлаку ПФНК подібні. Пошук по картотеці [4] показав, що спостерігається відповідність обох рентгенограм з декількома стандартами – 38-466 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11-654 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside), 41-1370 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (діопсид, збагачений кальцієм) та ін. Зазначені картки відповідають представникам широкого класу мінералів, так званих клінопіроксенів, що є силікатами або алюмосилікатами. Спроба уточнення отриманих рентгенограм за методом Рітвельда з використанням структурної моделі чистого діопсиду [6] показала задовільну відповідність між обчисленими і спостережуваними рентгенограмами, хоча деякі лінії на рентгенограмах під малими кутами мали майже нульову інтенсивність.

Структура діопсид показана на рис. 1.1. Силікатні тетраедри об'єднуються в трійки, в яких ребро одного тетраедра пов'язане з вершинами двох сусідніх тетраедрів. Трійки тетраедрів розташовуються в проміжках між шарами, що складаються з магнієвих октаедрів (темніші) і спотворених кальцієвих восьмивершинників (світлі).

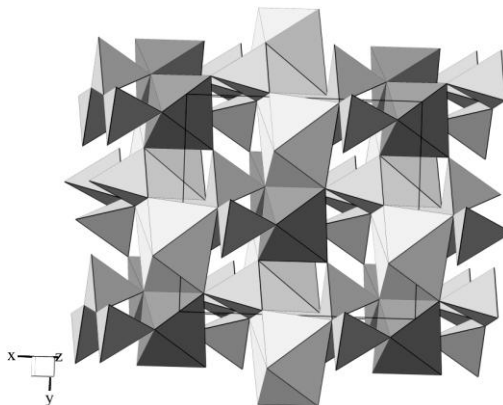


Рисунок 1.1 - Структура діопсиду по даним [6] (моноклінний, пр. гр. $C2/c$; $a=9,750$; $b=8,926$; $c=5,251$ Å; $\beta=105,90^\circ$)

Завдяки наявності в структурі катіонних позицій з координацією 4, 6 і 8, в структурах типу діопсиду можливе утворення твердих розчинів, що містять інші катіони. Тому деякі розбіжності обчисленої та експериментальної дифрактограм можуть бути обумовлені частковим заміщенням кальцію, магнію і кремнію. Шарувата структура діопсид може сприяти до прояву їм сорбційних властивостей.

Рентгенофазовий аналіз показав, що зразки шлаку, сухий і змочений у воді протягом 1 місяця, подібні один одному і містять одну або декілька фаз зі структурою діопсиду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ чи $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. У вимоченому зразку шлаку розрахунком за методом Рітвельда знайдено незначні кількості кварцу SiO_2 , маргариту $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, альбіту $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ілліту $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$. Масовий вміст діопсидної фази становить 92,4 %, кварцу - 3,1 %, маргариту - 1,8 %, ілліту - 0,9 %, альбіту - 1,9 %.

Виразений хвилястий характер фону на обох дифрактограмах дозволяє припустити, що в зразках міститься аморфна фаза. Мікроскопічний аналіз

вологого зразка виявив наявність декількох типів частинок: приблизно ізометричних кристалів темно-зеленого (основна маса) і червоного кольорів, а також безбарвних краплеподібних частинок, ймовірно, аморфних.

Наявність кварцу і альбіту обумовлена тим, що при тривалому витримуванні у воді зразка при недостатньому його подрібненні відбувається, в основному, не хімічна взаємодія з водою, а вимивання поверхневих дисперсних складових у розчин. На відміну від цього, маргарит і ілліт можуть утворюватися при тривалому впливі води на зразок.

Елементний склад, визначений рентгенівським мікроаналізом, показав, що в зразках в незначних кількостях міститься кремній, алюміній, магній, залізо, калій, натрій, марганець і деякі інші елементи. Розбіжності складів не подрібненого і подрібненого зразків мінімальні. У зв'язку з цим у використаній для уточнення структурній моделі діопсиду некисневі елементи об'єднані в групи, в кожній з яких елементи задавалися з коефіцієнтами відповідно до результатів елементного аналізу. Так, в тетраедрах, крім кремнію, задавався алюміній, в октаедричних позиціях задавалися магній, титан, залізо і марганець, а в восьмивершинниках - кальцій, натрій і калій. Рентгенограма попередньо вимоченого у воді зразка, в цілому, мало відрізняється від такої, отриманої для вихідного шлаку. Незначні відмінності спостерігаються в інтенсивності ліній по всьому полю рентгенограми. Слід зазначити, що для деяких ліній все ж спостерігаються помітні відмінності. Крім того, деякі лінії при детальному розгляді виявляються дублетами з невеликим зсувом. Така невідповідність може бути обумовлена тим, що насправді зразки містять не одну, а 2-3 діопсидних фази з дуже близькими значеннями параметрів решітки і відмінним від заданого розподілом катіонів по позиціях. Однак, внаслідок дуже малих відмінностей в параметрах решітки, уточнення такої системи як неодноразної практично неможливо. Аналіз мікроструктурних характеристик, отриманих в результаті уточнення, показав, що розмірний ефект (зменшення розмірів кристалітів) в обох зразках не спостерігається, але спостерігаються значні мікронарушеності у вигляді деформації елементарних комірок, практично завжди супутні утворенню твердих розчинів.

Таким чином, обидва зразки подібні і містять одну або кілька фаз зі структурою діопсиду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, в кожній з катіонних позицій яких може міститися декілька елементів. Крім того, виражений хвилястий характер фону на обох дифрактограмах дозволяється припустити, що в зразках міститься помітна кількість склоподібного матеріалу.

Визначення мінералогічного складу шлаку дозволяє класифікувати його за кислотно-основними властивостями за допомогою модулів кислотності (M_k) та основності (M_o), які, відповідно, дорівнюють відношенню сум кислих і основних оксидів і навпаки:

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

Основний мінерал шлаку діопсид складу $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ дозволяє розрахувати хімічний склад шлаку і показники його кислотно-основних властивостей. Результати розрахунку представлені в таблиці 1.1.

Відповідно до класифікації В. В. Лапіна [7] за величиною показника кислотності (1,0-1,5) шлак відноситься до середньої групи, а за величиною показника основності (0,5-1,0) і вмістом SiO_2 (45-60 %) - до кислих шлаків. Оксидний склад шлаку дозволяє більш точно розрахувати його кислотно-основні властивості (таблиця 1.2). Амфотерний оксид Al_2O_3 в кислих шлаках проявляє себе як основний, що і враховувалося при розрахунках. Точний розрахунок M_k і M_o дозволяє віднести шлак до кислих.

Таблиця 1.1 - Оксидний склад шлаку ПФНК виробництва сплавів феронікелю згідно $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, модулі кислотності і основності

Масова частка оксидів, %			M_k	M_o
CaO	MgO	SiO ₂		
26	18	56	1,27	0,79

Таблиця 1.2 - Оксидний склад шлаку ПФНК виробництва сплавів феронікелю, модулі кислотності і основності

Масова частка оксидів, %									M _к	M _о
CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	інші	1,38	0,72
12,5	9,0	50,0	14,0	7,0	1,5	0,9	0,4	4,7		

Кристалічні фази в кислих шлаках добре кристалізуються, проте аморфна фаза може складати 50 % обсягу, що пов'язано з первісної кислотністю розплаву. Зі збільшенням кислотності різко зростає в'язкість і знижується кристалізаційна здатність силікатних розплавів [8]. Вязкокислі розплави зазвичай тверднуть з утворенням скла. У розглянутому випадку це підтверджувалося дифрактограмами і мікрофотографіями, на яких добре видно склофазу і рідкісні пори на поверхні неподрібненого зразку.

Зразки шлаку ПАТ НЗФ виробництва сплавів FeSiMn. Пошук по картотеці PDF-1 показав відповідність фаз шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn з декількома стандартами для діопсиду – 38-466 Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ (Diopside aluminian), 11-654 CaMg(SiO₃)₂ (Diopside) та 41-1370 CaMgSi₂O₆ (діопсид, збагачений кальцієм). Крім того, зареєстровано наявність фази з відмінною від діопсиду структурою – титаніт Ca(Ti_{0,818}Al_{0,182})(O_{0,818}F_{0,182})(SiO₄) (карт. 31-305). Елементний аналіз показав, що в зразках міститься кремній, алюміній, кальцій, магній, калій, натрій, марганець, титан, кисень, фтор і сірка. Тому для уточнення за методом Рітвельда були взяті структурні дані для діопсиду і титаніту [9] з ізоструктурним заміщенням атомів перехідних металів у октаедричних позиціях, лужних металів - в позиціях кальцію і атомів фтору - в позиціях кисню, відповідно до даних елементного аналізу. Результати уточнення за методом Рітвельда з використанням такої моделі виявило задовільну відповідність обчислених і експериментальних дифрактограм. Для деяких ліній діопсиду спостерігаються помітні відмінності. Аналогічно зразкам шлаку Побузького ФНК ці лінії виявляються дублетами з невеликим зсувом, що свідчить про наявність 2-3 діопсидних фази з дуже близькими значеннями параметрів решітки.

Знайдено, що зразок містить 86 % діопсиду і 13,7 % титаніту [10]. Оскільки зразок може містити 2-3 діопсидні фази, вказане вагове співвідношення слід вважати приблизним. Аналіз мікроструктурних характеристик, отриманих в результаті уточнення, показав, що розмірний ефект в обох зразках не спостерігається, але спостерігаються значні мікронарушенності у вигляді деформацій елементарних комірок, особливо в діопсиді, які практично завжди супроводжують утворення твердих розчинів. Структура титаніту наведена на рис. 1.2. Таким чином, зразки шлаків ПФНК (виробництва сплавів Fe Ni) і НЗФ (виробництво FeSiMn) містять одну або декілька фаз зі структурою діопсид і титаніт. У кожній з катіонних позицій фаз знаходиться по кілька елементів. Крім того, виражений хвилястий характер фону на дифрактограмах дозволяє припустити, що в зразках міститься помітна кількість склоподібного матеріалу.

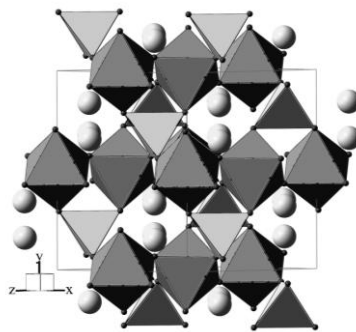


Рисунок 1.2 – Структура титаніту за даними [9] (моноклінний, пр. гр. $C2/c$; $a=6,533$; $b=8,672$; $c=7,051$ Å; $\beta=114,03^\circ$)

Зразки шлаку ПАТ НЗФ виробництва сплавів FeMn. За даними картотеки PDF-1, в зразках шлаку НЗФ виробництва FeMn можлива наявність фаз $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ (карт. 31-833), когеніту Fe_3C (34-1, 35-772), карбїду марганцю Mn_5C_2 (14-176) та фосфїду залїза FeP (39-809). Однак для деяких з цих фаз літературні дані по структурі погано відповідають картками з PDF-1 або відсутні, що ускладнює кількісний розрахунок за методом Рїтвельда. За даними цього розрахунку, склад зразка наступний: $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$ – 13 %, Fe_3C – 38 %, Mn_5C_2 – 41 %, Mn_7C_3 – 4 %, Mn_5SiC – 3,8 %. Деякі лінії на рентгенограмі не відповідають жодній з зазначених фаз, так як для них немає структурних даних

або ці фази не виділені в чистому вигляді. Використані для уточнення за методом Рітвельда структурні дані взяті з робіт [11-15]. Мікронарушенності і нанокристалічності фаз методом Рітвельда не виявлено.

Зразки шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». На металургійних підприємствах одночасно утворюються як відвальні, так і гранульовані шлаки. Тому становить інтерес порівняти їх за хімічним складом і властивостями, що було зроблено на прикладі доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».

Гранульований доменний шлак «АрселорМіттал Кривий Ріг». Отримані дифрактограми фракцій < 0,63 мм і 1,25-2,5 мм гранульованого доменного шлаку в значній мірі подібні, тоді як дифрактограми зразків фракції > 10 мм білого і сірого кольору помітно відрізняються як від них, так і між собою. Результати пошуку в картотеці PDF-1 підтвердили ці відмінності і потребували підтвердження розрахунками за методом Рітвельда. У таблиці 1.3 наведені масові частки кожної із знайдених у зразках фаз. У дужках вказані стандартні відхилення величин, отримані в результаті уточнення. Розрахунок мікроструктурних характеристик показав відсутність уширення піків у всіх зразках, тобто середній розмір часток перевищує верхню межу виявлення, приблизно > 500 нм, помітні мікронапруги відсутні.

Шлаки не є хімічно інертними, що, обумовлено наявністю в них сульфідів кальцію і кальциту. Можна припустити, що ці компоненти реагують як з водою атмосферних опадів, так і між собою, створюючи в масі шлаку хімічно агресивне середовище, при дії якої на інші компоненти шлаку утворюються нові некристалічні компоненти. Останні можуть поступово вимиватися водою з основної маси шлаку. Мусковіт, виявлений в незначних кількостях у фракції < 0,63 мм (табл. 1.3), є одним з продуктів такої взаємодії.

Наявність аморфних продуктів добре видно на рентгенограмах порошку і гранул шлаку у вигляді розмитого максимуму на тлі в області кутів 20-40 °. При цьому дані кількісного фазового аналізу, наведені в табл. 1.3, відносяться тільки до кристалічної частини відповідних зразків. Додатковим аргументом на користь цього твердження може служити і те, що дрібні і великі фракції шлаку вельми істотно розрізняються за складом.

Таблиця 1.3 - Результати рентгенофазового аналізу гранулометричних фракцій гранульованого і відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Фаза	Масова частка мінералів (%) в гранулометричних фракціях, мм				
	Гранульований шлак				Відвальний шлак
	<0,63	1,25-2,5	>10, колір		
білий			сірий	середня проба	
Кварц SiO_2	8,6(3)	7,7(3)	–	–	–
Галіт NaCl	58(2)	82(2)	–	–	–
Альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	14(2)	0,97(4)	–	–	–
Кальцит CaCO_3	9,3(9)	9,3(1,7)	5,3(2)	33,2(5)	–
Мусковіт $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}$ $(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$	9,8(6)	–	–	–	–
Геленіт $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$	–	–	55,9(6)	24,5(5)	–
Окерманіт $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	–	–	9,5(3)	5,5(3)	10,0(5)
Мікроклін KAlSi_3O_8	–	–	–	6,5(4)	2,5(7)/400
Ранкініт $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	–	–	28,9(3)	4,8(4)	16(1)/102
Псевдоволластоніт CaSiO_3	–	–	–	4,3(4)	–
Ольдгаміт CaS	–	–	0,48(6)	15,1(2)	–
Мервініт $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	–	–	–	6,1(2)	–
Бредігіт $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	–	–	–	–	1,6(3)
Сребродольскіт $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	–	–	–	–	29,8(9)/141
Якобсіт MnFe_2O_4	–	–	–	–	8,5(3)/418
Ларніт $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	–	–	–	–	32(1)/90

Спільним компонентом для них є кальцит. Другим спільним компонентом може бути галіт NaCl . Справа в тому, що галіт і ольдгаміт належать до одного структурного типу і дають дуже схожі рентгенограми, оскільки параметри решітки для обох структур близькі (5,64 Å для NaCl та 5,68 Å для CaS). Оскільки елементний аналіз показав наявність натрію і хлору тільки в дрібних фракціях, а рентгенофазового аналіз чітко показав наявність в каменеподібних зразках фази зі структурою типу NaCl , то при уточненні за методом Рітвельда в якості однієї з фаз використана структура CaS . Присутність цієї фази трохи суперечить даним елементного аналізу і її структура схожа із структурою NaCl . Однак отримані в результаті уточнення значення параметрів решітки більше відповідають структурі NaCl , ніж структурі CaS . Хоча не можна заперечувати і того, що якщо структура CaS є дефектною внаслідок, наприклад, часткового заміщення кальцію залізом

або марганцем, то для такої структури можна очікувати зменшення параметру решітки.

У фракціях < 0,63 мм і 1,25-2,5 мм відсутні силікатні мінерали, характерні для великої фракції. Основними фазами у фракції > 10 мм білого кольору є геленіт і ранкініт, а в зразках сірого кольору - кальцит, геленіт і ольдгаміт. Домішковими фазами в першому випадку є кальцит, окерманіт і ольдгаміт, у другому - окерманіт, мікроклін, ранкініт, псевдоволластоніт і мервініт. Геленіт і окерманіт - ізоструктурні мінерали, в яких магній та алюміній знаходяться в тетраедричному оточенні. При уточненні рентгенограм знайдено, що частина атомів магнію в структурі окерманіту заміщена атомами марганцю: 19 % у зразках білого кольору і 32 % - сірого.

Порівняльний аналіз мінералогічного складу частинок білого і сірого кольору фракції шлаку > 10 мм показав, що в частинках білого кольору відсутній мікроклін, нижче вміст кальциту і ольдгаміту, вище сумарний масовий внесок алюмосилікатів кальцію і магнію: 94,3 % проти 45,2 %. Це послужило основним критерієм вибору частинок білого кольору фракції > 10 мм в якості об'єкта дослідження сорбційних властивостей.

Відвальний доменний шлак ВАТ «АрселорМіттал» істотно відрізняється по мінералогічному складу від гранульованого шлаку. Спільними мінералами для двох видів шлаку є окерманіт, ранкініт і мікроклін (табл. 1.3). Мінерали, характерні тільки для відвального доменного шлаку: бредігіт, ларніт, яacobсіт і сребродольскіт, причому масова частка останнього істотна і складає 29,8 %. За сумарним вкладом алюмосилікатів кальцію і магнію 59,6 % відвальний шлак може розглядатися як перспективний сорбент.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МІКРОАНАЛІЗУ

Хімічний елементний склад шлаків визначений за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою мікрорентгенівського аналізу INCA. Локальність аналізу по глибині близько 5 мкм. Використано метод розрахунку - ZAF-корекція. Результати електронно-зондового мікроаналізу, представлені в таблицях 2.1 і 2.2, добре відповідають мінералогічному складу шлаків. Відхилення у визначенні масових часток елементів становили 1,5-8,5 %.

Зразки шлаків ПФНК і НЗФ. Елементний склад гранулометричних фракцій Побузького ФНК практично ідентичний один одному та складу шлаку НЗФ виробництва FeSiMn (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 - Елементний склад зразків шлаку виробництва ПФНК і НЗФ

Хімічний елемент	Масова частка елементу, %			
	Шлак ПФНК, фракція		Шлак НЗФ виробництва сплавів FeSiMn	FeMn без визначення С та О
	>20 мм	<2,5 мм		
O	63,94	52,60	49,98	–
Na	0,57	0,00	0,66	–
Mg	3,50	3,15	4,10	–
Al	4,44	8,95	3,38	-
Si	17,28	18,01	18,72	0,43
S	0,07	0,10	0,31	0,27
Cl	0,06	–	–	–
K	0,18	0,24	1,54	–
Ca	6,38	8,76	10,10	–
Ti	0,11	0,15	0,21	–
Cr	0,23	0,65	-	–
Mn	0,19	0,40	9,10	82,72
Fe	3,05	7,00	–	15,90
F	–	–	1,89	–
P	–	–	–	0,68
Sr	–	–	–	0,37

В останньому випадку спостерігаються відмінності за підвищеним вмістом S, Mn і F. Шлаки НЗФ виробництва сплавів FeMn за своїм хімічним елементним і мінералогічним складом суттєво відрізняється від шлаку Побузького ФНК і НЗФ

виробництва сплаву FeSiMn. Порівняння з літературними даними складу шлаку НЗФ виробництва FeMn показало завищений в порівнянні з літературними даними [16] вміст Mn (5-75% MnO) і відсутність оксидів Mg, Al, Si, Ca, в той час як в середньому їх вміст становить, % : MgO 5-15; Al₂O₃ 5-40; SiO₂ 10-80; CaO 20-35 [17].

Переважає карбідів Fe і Mn, високий вміст елементів Fe, Mn, S, присутність елементів P і Sr, практична відсутність склофази призводить до того, що шлак НЗФ сплавів FeMn не можна розглядати як перспективний шлаковий сорбент.

Зразки шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Хімічний елементний склад зразків шлаку наведено в таблиці 2.2. Можна відзначити деякі відмінності між результатами мінералогічного (табл. 1.3) та хімічного елементного аналізу. Наприклад, присутність сірки у фракціях < 0,63 мм і 1,25-2,5 мм гранульованого шлаку і в середній пробі відвального шлаку, в той час як в даних зразках не зареєстровані сірковмісні мінерали. Аналогічно по іншим елементам: Mg виявлений у фракції 1,25-2,5 мм; K - у фракціях 1,25-2,5 мм і > 10 мм зразка білого кольору; Mn - у фракціях < 0,63 мм і 1,25-2,5 мм; Ti - в середній пробі відвального шлаку. Фракції гранульованого шлаку також різняться між собою по елементному складу, що раніше відзначено і для мінералогічного складу (табл. 1.3). Масова частка кальцію істотно вище у великих фракціях, ніж у дрібних. У зразках фракції > 10 мм відсутні Na і Cl.

Порівняння елементного складу гранульованого (фракція > 10 мм) і відвального доменного шлаків показує їх незначну відмінність, а саме: у відвальному менше масова частка Ca, зате присутні залізо і марганець. Гранульований шлак може на 40-95 % затвердівати у скло [18]. Аморфний стан є для нього переважаючим. Внутрішня структура шлакових стекел зазвичай дефектна і не відповідає класичній теорії розташування елементів-просвітників і елементів-модифікаторів. Відповідно до теорії [19] скло розглядається як суцільна аніонна структура, що складається з кисню, кремнію та інших відносно електронегативних елементів, заряд яких врівноважується кальцієм та іншими

електропозитивні елементами. Подібна модель справедлива для кислотних стекел і рідко відповідає шлаковим стеклам.

Таблиця 2.2 - Результати електронно-зондового мікроаналізу зразків гранульованого і відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Елемент	Масова частка елемента (%) в гранулометричній фракції доменного шлаку, мм				
	гранульованого			відвального	
	<0,63	1,25-2,5	>10, колір		середня проба
білий			сірий		
Si	12,053	15,596	5,964	12,165	7,37
Ca	14,683	15,535	57,770	43,834	35,42
Al	2,051	2,289	0,731	2,385	1,01
Fe	–	–	–	–	15,38
S	0,415	0,526	0,607	0,774	0,80
Mg	2,037	3,016	1,939	3,272	1,83
K	1,632	1,573	0,251	0,650	0,28
Na	7,764	6,116	–	–	–
Cl	20,779	13,950	–	–	–
Mn	5,795	5,439	–	–	5,34
Ti	–	–	–	–	0,19
O	32,790	35,959	32,742	36,924	33,10

Згідно хімічного елементного складу гранульованого шлаку фракції > 10 мм розраховані відношення елементів:

відношення елементів	величина відношення для шлаку кольору	
	білого	сірого
O/Si	5,49	3,04
O/(Si+Al)	4,89	2,54
O/(Si+Al+P+Mg+Fe+Mn)	3,79	2,07.

Всі відношення елементів у фракції шлаку > 10 мм білого кольору перевищують 4,0, а у фракції сірого кольору - < 4,0. Ці відношення вказують на те, що нічого схожого на суцільну сітку не може утворитися за окремими атомам кремнію, алюмінію і кисню [19]. Ймовірно утворення прямих або розгалужених ланцюжків різної довжини.

Результати рентгенофазового аналізу та електронно-зондового мікроаналізу дозволили розрахувати масові частки оксидів, відповідно, в кристалічній частині шлаку і загальне по кристалічній і аморфній складовим (таблиці 2.3 і 2.4).

Таблиця 2.3 - Масова частка оксидів елементів в середній пробі відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і величина M_0

Оксид	Масова частка оксидів(%) за результатами аналізу	
	рентгенофазового	мікрорентгенівського
SiO ₂	24,43	15,76
CaO	47,6	49,56
Al ₂ O ₃	0,46	1,91
Fe ₂ O ₃	23,41	21,98
SO ₃	–	0,20
MgO	1,47	3,04
K ₂ O	–	0,34
MnO	–	6,90
TiO ₂	–	0,32
M_0	1,02	1,33

На основі оксидного складу розрахований модуль основності. Для відвального і фракцій гранульованого шлаку кристалічна частина є більш кислою, ніж шлак в цілому. Відзначено збільшення кислотності гранульованого шлаку для дисперсних фракцій.

Таблиця 2.4 - Масова частка оксидів елементів у фракціях гранульованого доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і величина M_0

Оксид	Масова частка (%) оксидів у фракціях шлаку (мм) за результатами аналізу					
	рентгенофазового, >10 мм колір зразка		мікрорентгенівського			
	білий	сірий	<0,63	1,25-2,5	>10 мм, колір зразка	
					білий	сірий
SiO ₂	28,62	18,56	25,78	33,36	12,76	26,02
CaO	46,54	38,86	20,54	21,74	80,83	61,33
Al ₂ O ₃	20,68	10,24	3,88	4,33	1,38	4,51
SO ₃	–	–	1,04	1,31	1,52	1,93
MgO	1,39	1,53	3,38	5,00	3,22	5,43
K ₂ O	–	–	1,97	1,90	0,30	0,78
Na ₂ O	–	–	10,47	8,25	–	–
MnO	–	–	7,48	7,02	–	–
Cl ₂ O	–	–	25,47	17,10	–	–
M_0	0,97	1,4	0,81	0,71	5,94	2,19

3. ПЕТРОГРАФІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ШЛАКУ ПФНК ВИРОБНИЦТВА СПЛАВІВ FeNi

Рентгенофазовий аналіз показав наявність аморфної фази в зразках шлаків ПФНК і НЗФ (виробництво FeSiMn). Елементний аналіз також підтвердив наявність Na, K, O і Si, що входять до складу склофази. У зв'язку з цим проведено петрографічне дослідження зразків подрібненого (до 5 мм) шлаку ПФНК виробництва сплавів FeNi у вигляді імерсійних препаратів в світлі за допомогою мікроскопа МІН-8.

Досліджені уламки шлаку темно-сірого кольору неоднорідні по складу і структурі. Розрізняють три основних види уламків:

1. Верхня, швидко застигша частина уламків на 97-99 % складається з скла. Аморфна фаза змінює забарвлення від слабо-зеленуватого, слабо-буроватого до густо-зеленуватого, буро-зеленуватого і до темно-бурого. Показник заломлення склофази N варіює від 1,60 до 1,63. У склі спостерігаються поодинокі виділення піроксенів до 20 мкм в довжину. У деяких ділянках скла темно-бурого забарвлення спостерігається анізотропія, тобто присутня кристалізація, але кристали під оптичним мікроскопом не розрізняються. Середній показник заломлення таких ділянок, сумарний для скла та кристалічної фази, $N_{\text{cp}} \approx 1,67$ свідчить про можливу присутність піроксенів. Місцями розрізняються дуже дрібні, «точкові» (≤ 4 мкм) виділення залізистих шпінелідів.

2. Середня частина уламків складається з зеленувато-жовтуватого скла $N \approx 1,60-1,63$ і кристалізувавшихся в ньому піроксенів. Діюксид і геденбергіт утворюють кісткові форми виділень у вигляді подовжених призм довжиною 8-20 мкм, максимум 40 мкм. Також у склі спостерігаються дрібні (≤ 4 мкм) виділення зеленувато-бурих залізистих шпінелідів. Кількість скла в таких уламках становить 50-70 %.

3. Нижня, повільно застигша частина обломків також складається з скла і кристалічних фаз. Розрізняються кристали піроксенів розміром від 20-40 мкм до 160 мкм. Переважають подовжені призми субпаралельно, або безладно орієнтовані. Кристали від слабо-зеленуватих (майже безбарвних) до зеленуватих з

плеохроїзмом характеризуються величинами показників заломлення $N'_p \approx 1,700 \pm 0,005$ і $N'_g \approx 1,732 \pm 0,005$. Використання літературних даних [20] по величинам показників заломлення для діопсид ($N'_p = 1,664$; $N'_g = 1,694$) і геденбергітом ($N'_p = 1,739$; $N'_g = 1,757$) дозволяє зробити висновок про те, що кристали відносяться до твердих розчинів піроксенів $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ з приблизно рівним вмістом діопсидової і геденбергітової складової, тобто піроксен складу $\text{CaO} \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Кристали піроксенів цементуються зеленуватою, буроватою склофазою. Вміст склофази в таких уламках $\approx 20\text{-}30\%$, $N_{\text{скла}} \approx 1,60\text{-}1,63$.

Також спостерігаються ідіоморфні кристали залізистих шпінелідів розміром 4-12 мкм, максимум 20 мкм. Шпінеліди мають забарвлення від зеленувато-бурого до темно-бурого, або є непрозорими (магнітними). Склад шпінелідів варіює від $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ та $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ до магнетиту $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

У результаті петрографічного дослідження визначено склад усередненої проби, %:

піроксени (діопсид-геденбергіт)	$\approx 40\text{-}50$
залізисті шпінеліди	$\approx 10\text{-}20$
склофаза	$\approx 40\text{-}50$.

Хімічний спектральний аналіз підтвердив відповідність оксидного складу шлаку ПФНК результатам рентгенофазового і петрографічного досліджень (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 - Результати хімічного спектрального аналізу шлаку ПФНК

$\Delta m_{\text{прк}}$	Масова частка оксидів елементів, %				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	інші
надвага	50,0	9,6	15,7	6,5	18,2

Поглиняльна здатність шлаків як сорбентів визначається хімічним складом і, в першу чергу, присутністю склофази. За даними роботи [21] абсорбційна ємність неактивованих доменних шлаків за 1 добу варіює від 1,6 до 4,8%. Великий вміст аморфного стану сприяє до прояву шлаком ПФНК сорбційної активності.

4. РОЗРАХУНОК МАСОВОЇ ЧАСТКИ КРИСТАЛІЧНОГО І АМОΡФНОГО СТАНІВ В ШЛАКУ ПФНК ВИРОБНИЦТВА FeNi

Високотемпературний процес плавлення сплавів і кристалічний стан речовини не сприяють до прояву шлаком хімічної та сорбційної активності. Однак шлак ПФНК характеризується певними сорбційними властивостями, прояв яких пов'язаний з шаруватою структурою мінералу діопсиду і присутністю аморфного стану речовини. Останнє підтверджується вираженим хвилястим фоном на рентгенівських дифрактограмах. Сорбційне поглинання шлаком ПФНК молекул органічних барвників, ймовірно, пов'язано з поверхневою сорбцією сорбційно-активною аморфною речовиною. Проникнення великих органічних молекул в міжшаровий простір мінералу менш імовірно. Для підтвердження механізму сорбції за рахунок поверхневого поглинання сорбенту аморфною речовиною шлаку проведено розрахунок вмісту аморфного стану в шлаку. Розрахунок масової частки вкладу кристалічного (a) і аморфного стану ($1 - a$) у фракції шлаку $< 2,5$ мм проводився з рівняння:

$$ax_1 + (1 - a)x_2 = x_3, \quad (4.1)$$

де x_1 , x_2 , x_3 – відповідно масова частка (%) SiO_2 в кристалічному, аморфному станах, загальний вміст SiO_2 згідно елементного аналізу у фракції шлаку $< 2,5$ мм.

x_1 – визначається за даними рентгенофазового аналізу (таблиця 4.1);

x_2 – за даними петрографічного аналізу (таблиця 4.2);

x_3 – за даними мікрорентгенівського аналізу (таблиця 4.3).

Таблиця 4.1 - Масові частки оксидів елементів згідно з результатами рентгенофазового аналізу зразків шлаку ПФНК оброблених водою

Мінерал	Масова частка мінералу, %	Масова частка оксидів, %			
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Діопсид CaO·MgO·2SiO ₂	92,4	24,0	17,56	51,74	–
Кварц SiO ₂	3,1	–	–	3,1	–
Маргарит	1,8	–	–	–	–
Іліт 0,5K ₂ O·2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·1,5H ₂ O	0,9	–	–	0,27	0,46
Альбіт 0,5Na ₂ O·0,5Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	1,9	–	–	1,31	0,36
Сумарний вміст оксидів за всіма мінералами	–	24,0	17,56	56,42	0,82

Таблиця 4.2 - Масова частка SiO₂ згідно з результатами петрографічного аналізу

Фаза	Масова частка, %	Масова частка SiO ₂ , %
Na ₂ O·SiO ₂ склофаза	40-50 %	19,6-24,5 (середнє 22,0)

Таблиця 4.3 - Масові частки оксидів елементів згідно елементного аналізу фракції шлаку <2,5 мм

Оксид	Масова частка оксиду, %
CaO	12,33
MgO	5,25
SiO ₂	38,22
Fe ₂ O ₃	10,0
Al ₂ O ₃	16,87

Розрахунок середнього вмісту кристалічного і аморфного станів:

$$0,5642a + 0,22(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3442a = 0,1622; a = 0,47; (1 - a) = 0,53.$$

Крайні значення:

$$а) 0,5642a + 0,196(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3682a = 0,1862; a = 0,506; (1 - a) = 0,494;$$

$$б) 0,5642a + 0,245(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3192a = 0,1372;$$

$$a = 0,429; (1 - a) = 0,57.$$

Вміст кристалічного і аморфного станів діопсидового скла:

кристалічний 42,9-50,6 % (середнє 47 %);

аморфний 49,4-57 % (середнє 53 %).

Таким чином, шлак наполовину складається з діопсиду в аморфному стані, що повністю підтверджує механізм сорбції за рахунок поглинання сорбційно-активною поверхнею шлаку органічних барвників. Згідно з літературними даними [22] у адсорбентів з комбінованою структурою, що складається з кристалічного і аморфного станів речовини, аморфні зони мають менш щільну структуру, ніж кристаліти, і розмір цих зон наближається до розмірів невеликих молекул.

5. ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ ШЛАКУ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ПОВІТРОПРОНИКНОСТІ

Питома поверхня S шлаку визначалася на поверхностомірі методом повітропроникності. Згідно з отриманими експериментальними даними S шлаків розраховані за формулою:

$$S = K \cdot \frac{M_0 \sqrt{T}}{P}, \text{ см}^2/\text{г}, \quad (5.1)$$

де K – константа прибору, $K = 11,5778$ [128];

M_0 – константа, що залежить від температури та висоти завантаженої навіски, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ [23];

T – час, с;

P – маса навіски (9,32 г).

Експериментально визначені величини питомих поверхонь шлаків S : шлак НЗФ, фракція <0,63 мм: $S = 880 \text{ см}^2/\text{г}$; шлак «АрселорМіттал Кривий Ріг», фракція <0,63 мм білого кольору: $S = 1625 \text{ см}^2/\text{г}$.

6. МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ШЛАКОВИХ ЧАСТИНОК

Морфологічні особливості поверхні шлаку вивчені на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV [24]. Збільшення поверхні зразків знаходилося в межах 55-20000.

Зразки шлаків ПФНК і НЗФ. За допомогою растрової електронної мікроскопії показано присутність склофази і рідкісних пір на поверхні зразків шлаків ПФНК і шлаку НЗФ виробництва FeSiMn (рис. 6.1). Це так звана структуроутворююча пористість, для якої розмір пор дорівнює розмірам мінеральних індивідів 3-25 мкм. За даними роботи [25] шлаки НЗФ виробництва FeSiMn мають дуже малу відкриту пористість 0,51 %, тому їх використання в якості сорбентів не повинно спиратися на здатність шлаків поглинати речовини тільки порами. Необхідна попередня стадія активації, яка передбачає підвищення величини адсорбції.

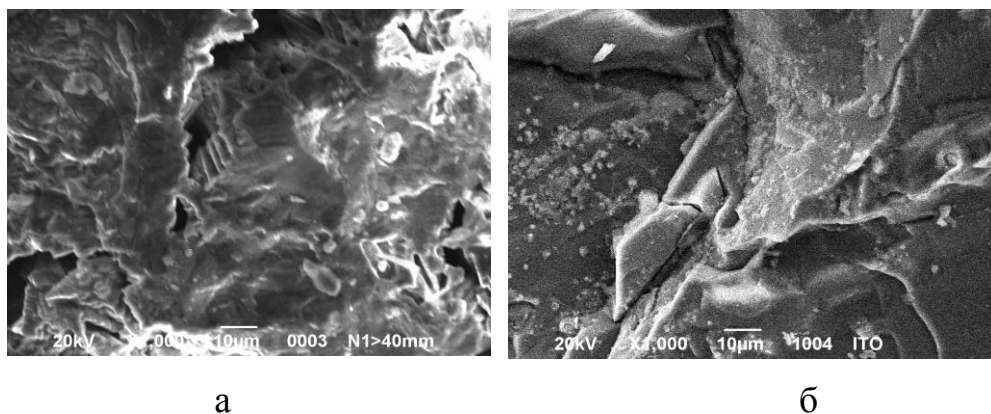


Рисунок 6.1 - Мікрофотографії поверхні частинок: а - фракції шлаку > 20 мм ПФНК; б - шлаку НЗФ виробництва FeSiMn. Збільшення 1000

Поверхні шлакових частинок НЗФ виробництва сплавів FeMn виглядають інакше, вони практично непористі, монолітні з великою кількістю осколкового матеріалу (рис. 6.2).

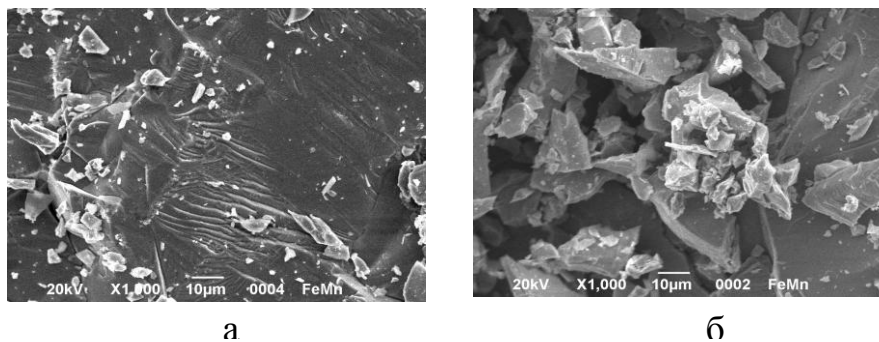


Рисунок 6.2 - Мікрофотографії поверхні частинок шлаків НЗФ виробництва сплавів: а, б - FeMn;

Зразки шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Морфологія поверхні доменних шлаків змінюється в залежності від способу його охолодження, що підтверджується мікрофотографіями, представленими на рис. 6.3. Поверхня відвального шлаку (рис. 6.3 а, б) в порівнянні з гранульованим (рис. 6.3 в-є) більш розпушена з великою кількістю осколкового матеріалу.

Для гранульованого шлаку можна відзначити наявність аморфного стану. Дрібні фракції гранульованого шлаку мають більш гладку поверхню. Зразки фракції > 10 мм складаються з окремих спечених частинок, що виходять на поверхню. Причому розмір і форма конгломератів для зразків білого і сірого кольору відрізняється, що пояснюється різним мінералогічним складом. Різна величина кристалітів і їх морфологія визначають напруги у шлаковому склі і впливають на реакційну і сорбційну здатність фракції. На мікрофотографіях видна структуроутворююча пористість.

З позицій вибору ефективного сорбенту за характеристиками поверхневого шару всі вивчені шлаки є хорошими адсорбентами, що володіють численними мікроскопічними виступами і поглибленнями. Ступінь насиченості валентних сил атомів, розташованих на різних ділянках поверхні, варіює, що обумовлює енергетичну неоднорідність поверхні і наявність сорбційних активних центрів. Наявна пористість шлаків, очевидно, не має великого значення при протіканні адсорбції з наступних причин: мала кількість пор; відсутність селективності в поглинанні сполук, так як розміри всіх вивчених органічних сполук набагато менше діаметра найменших пор (0,5 мкм); неповне використання обсягу занадто

широких пор (до 25 мкм) для вибіркової адсорбції з водних розчинів, так як вона протікає тільки в мономолекулярному шарі на внутрішній поверхні пор, яка прогресивно зменшується зі збільшенням діаметру пор. Характерна для шлакових частинок пористість є недоліком пористої структури адсорбенту.

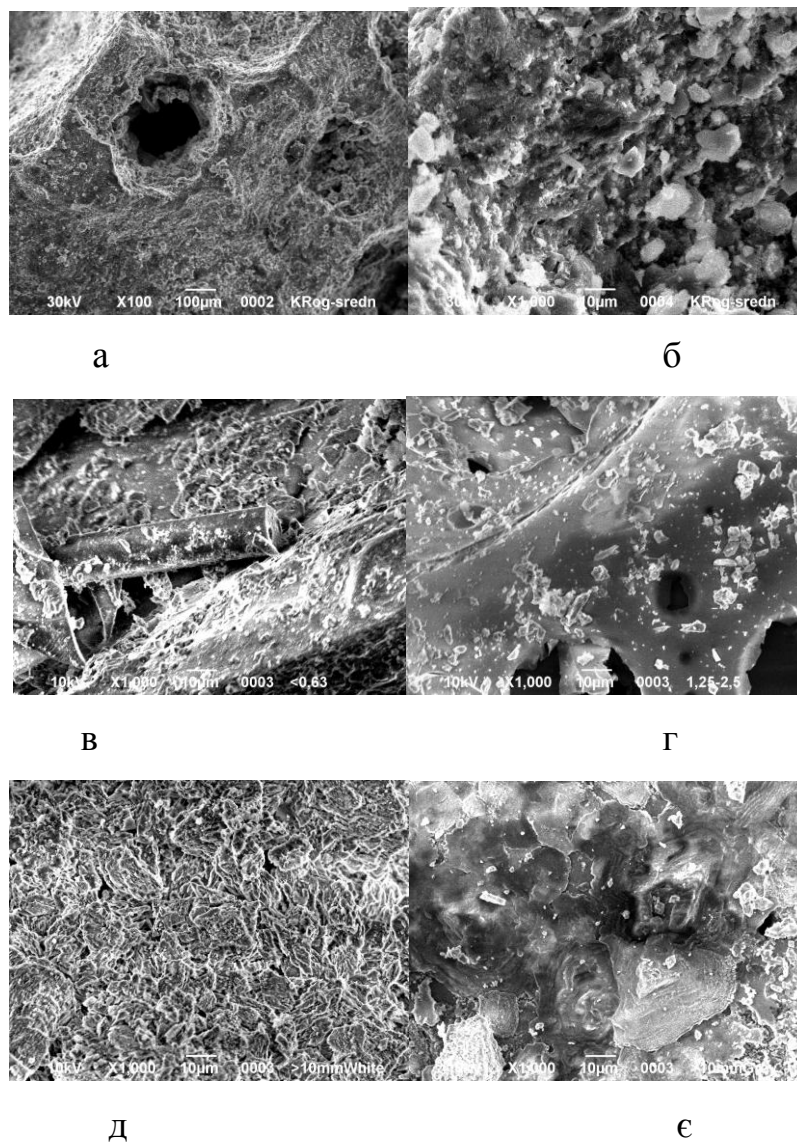


Рисунок 6.3 - Мікрофотографії поверхні частинок доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»: а, б - відвального, середня проба при збільшеннях а - $\times 100$; б - $\times 1000$; (в-є) - гранульованого різних фракцій $\times 1000$: в - $<0,63$ мм; г - (1,25-2,5) мм; д - >10 мм білого кольору; є - >10 мм сірого кольору

7. РАДІОАКТИВНІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ

Гамма-спектрометричний метод дослідження. Одним з факторів небезпеки, який необхідно попередньо вивчити, є радіоактивність матеріалу, так як шлаки концентрують у собі природні радіонукліди (ПР). Радіаційні характеристики шлаків дуже важливі при їх використанні як технічних матеріалів. Величина питомої радіоактивності матеріалу визначається як природою вихідної сировини, і сорбцією сполуками шлаків ПР. Сорбційна здатність мінералів шлаків по відношенню до ПР залежить від їх хімічного складу, кислотності, морфології поверхні і розмірів кристалітів. У зв'язку з різним мінералогічним складом гранулометричних фракцій шлаків їх питома радіоактивність варіює. Тому необхідний радіаційний контроль окремих фракцій шлаку і вибір для практичного використання фракцій, що відрізняються найменшою питомою активністю. Радіоактивність шлаків необхідно враховувати при їх використанні в якості сорбентів.

Питомі активності ПР шлаків визначені гамма-спектрометричним методом за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», діапазон вимірюваних енергій, гамма-випромінювання якого становить 50-3000 кеВ. Досліджувана проба містилася у вимірювальний посуд Маріселлі об'ємом 1 дм³. Час вимірювання активності ПР в середньому становив 2 години. Межа основної похибки вимірювання активності для геометрії «Маріселлі» ($P = 0,95$) не більше 25 %. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin. За результатами гамма-спектрометричного дослідження розраховані величини питомих ефективних активностей шлаків $C_{\text{еф}}$ за формулою [26]:

$$C_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг.} \quad (7.1)$$

Радіонуклідний склад шлаків. Результати гамма-спектрометричного аналізу і розрахунку $C_{\text{еф}}$ шлаків наведені в таблицях 7.1 та 7.2. До складу

досліджених шлаків входять ПР: ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Основний вклад у величину $C_{\text{еф.}}$, практично у всіх випадках, вносить радіонуклід ^{226}Ra , потім – ^{232}Th .

Величина $C_{\text{еф.}}$ проб досліджуваних шлаків (за винятком відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг») перевищує середнє значення $C_{\text{еф.}}$ шлаків кольорової металургії (65 Бк/кг), конвертерних шлаків (38 Бк/кг), фосфогіпсу (60 Бк/кг) і колчеданних недогарків (26 Бк/кг) [27]. Однак величина $C_{\text{еф.}}$ досліджуваних зразків доменних шлаків значно нижче відповідної величини для паливних (194 Бк/кг) і фосфорних шлаків (224 Бк/кг) [27] за винятком шлаку НЗФ виробництва FeSiMn.

Величина $C_{\text{еф.}}$ для всіх шлаків не перевищує 370 Бк/кг, що відповідає І класу радіаційної небезпеки, тобто, згідно радіаційним характеристикам, досліджені шлаки можуть використовуватися в якості технічних матеріалів: будівельних матеріалів і сорбентів.

Результати гамма-спектрометричного аналізу зразків шлаків ПФНК і НЗФ представлені в таблиці 7.1 питома активність ^{40}K в шлаках менше такої для паливних шлаків (462 Бк/кг), конверторних (122 Бк/кг) і фосфорних шлаків (115 Бк/кг) (за винятком шлаку НЗФ виробництва FeSiMn) і шлаків кольорової металургії (111 Бк/кг) [27] (за винятком шлаку НЗФ виробництва FeSi і фракції шлаку < 2,5 мм ПФНК виробництва FeNi).

Таблиця 7.1 - Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій шлаків виробництва феросплавів

Фракції шлаку виробництва сплаву	C_i , Бк/кг			$C_{\text{сум.}}$, Бк/кг	$C_{\text{еф.}}$, Бк/кг
	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th		
Побузький ФНК					
FeNi <2,5 мм	112,0	63,0	36,3	211,0	120,0 ± 12,5
FeNi 10-20 мм	84,3	53,1	44,5	182,0	119,0 ± 13,1
FeNi >40 мм	67,3	61,8	37,0	166,0	116,0 ± 13,5
Нікопольський ЗФ					
FeSiMn 20-40 мм	670	169	32,3	871,0	268 ± 26,2
FeMn	0	0	0	0	0

Питомі активності ^{40}K зростають при підвищенні ступеня дисперсності фракцій шлаку ПФНК майже в два рази, що свідчить про збільшення сорбційної активності фракцій шлаку по відношенню до даного ПР. Питома активність двох інших ПР практично не змінюється для різних фракцій.

Для ^{226}Ra спостерігається наступна залежність: величина $C_{\text{Ra-226}}$ фракцій шлаків менше в порівнянні з паливними шлаками (72 Бк/кг) (за винятком шлаку НЗФ виробництва FeSiMn) і фосфорними шлаками (192 Бк/кг). Однак $C_{\text{Ra-226}}$ вище в порівнянні з такою величиною для шлаків кольорової металургії (23 Бк/кг) та конверторних шлаків (20 Бк/кг) [27].

$C_{\text{Th-232}}$ у фракціях шлаків нижче, ніж для паливних (63 Бк/кг), однак перевищує середню величину $C_{\text{Th-232}}$ в конверторних шлаках (6 Бк/кг), фосфорних шлаках (17 Бк/кг) та в шлаках кольорової металургії (25 Бк/кг) [27].

Значення питомих ефективних активностей окремих фракцій шлаку ПФНК приблизно однакові і знаходяться в межах помилки вимірювань.

Результати гамма-спектрометричного аналізу зразків доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», наведені в таблиці 7.2, показують, що відвальний і гранульований шлак одного підприємства істотно відрізняються за радіонуклідним складом і рівнем радіоактивності.

Порівняння результатів за середніми пробам показує, що $C_{\text{эф}}$ відвального шлаку в 7,7 рази нижче, ніж гранульованого, він не містить ^{40}K , а активність ^{226}Ra та ^{232}Th відповідно у 6,6 та 8,8 раз нижче.

Середня активність ^{40}K в гранульованому шлаку менше такої для паливних шлаків (462 Бк/кг) та вище, ніж $C_{\text{K-40}}$ конверторних (122 Бк/кг), фосфорних шлаків (115 Бк/кг) і шлаків кольорової металургії (111 Бк/кг) [27].

Для ^{226}Ra спостерігається наступна залежність: величина $C_{\text{Ra-226}}$ середньої проби гранульованого шлаку вище в порівнянні з паливними шлаками (72 Бк/кг), шлаками кольорової металургії (23 Бк/кг) і конверторними шлаками (20 Бк/кг), але нижче, ніж $C_{\text{Ra-226}}$ фосфорних шлаків (192 Бк/кг) [27].

Середнє значення $C_{\text{Th-232}}$ в гранульованому шлаку нижче, ніж для паливних (63 Бк/кг), однак перевищує середню величину $C_{\text{Th-232}}$ в конверторних шлаках

(6 Бк/кг) та фосфорних шлаках (17 Бк/кг) та близько до активності ^{232}Th в шлаках кольорової металургії (25 Бк/кг) [27].

Таблиця 7.2 - Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Гранулометрична фракція, мм	$C_{\text{эф.}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% $C_{\text{сум.}}$)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Відвальний доменний шлак				
Середня проба	$16,5 \pm 4$	-	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранульований доменний шлак				
Середня проба	127 ± 15	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)
>10 мм	117 ± 17	209 (69,5)	67,1 (22,4)	24,3 (8,1)
>10 мм, колір сірий	140 ± 19	354 (77,9)	71,3 (15,7)	29,2 (6,4)
>10 мм, колір білий	$91,4 \pm 13$	95,4 (55,3)	57,8 (33,5)	19,4 (11,3)
5-10 мм	119 ± 18	244 (72,9)	65,4 (19,6)	25,1 (7,5)
2,5-5 мм	131 ± 18	269 (72,8)	74,6 (20,2)	25,7 (7,0)
1,25-2,5 мм	153 ± 19	369 (76,5)	87,7 (18,2)	25,5 (5,3)
0,63-1,25 мм	157 ± 19	368 (75,9)	88,6 (18,3)	28,3 (5,8)
<0,63 мм	161 ± 19	391 (76,7)	90,6 (17,8)	28,3 (5,6)

Ефективна питома активність різних фракцій гранульованого шлаку варіює і перевищує межі похибки вимірювання, найвищі значення $C_{\text{эф.}}$ зареєстровані для дрібних фракцій <0,63 мм та 0,63-1,25 мм. $C_{\text{эф.}}$ фракції <0,63 мм в 1,27 рази вище в порівнянні з середньою пробом і в 1,37 рази – в порівнянні з фракцією >10 мм. Найбільш радіаційно-чистими є великі фракції > 5 мм. Однак у фракції > 10 мм мінерали сірого та білого кольору мають різну радіоактивність. $C_{\text{эф.}}$ мінералів сірого кольору в 1,5 рази вище, ніж мінералів білого кольору.

Активність всіх ПР у фракціях гранульованого шлаку корелює зі зміною $C_{\text{эф.}}$. Радіонуклідної склад фракцій відрізняється один від одного, особливо істотно по ізотопу ^{40}K . Значне зростання $C_{\text{K-40}}$ відзначено для фракцій > 10 мм (сірий колір), 1,25-2,5 мм і особливо для фракції < 0,63 мм. Для самої дрібної фракції відмічено перевищення $C_{\text{K-40}}$ в 1,87 рази в порівнянні з фракцією >10 мм.

Активність ^{232}Th суттєво не змінюється. $C_{\text{Ra-226}}$ збільшується в 1,35 разу з підвищенням дисперсності фракцій і досягає величини 90,6 Бк/кг. З цим пов'язана небезпека збільшення радоновиділення при практичному використанні фракції < 0,63 мм [27].

ВИСНОВКИ

– Обґрунтовано вибір фізико-хімічних методів дослідження, що дозволяють достовірно визначити хімічний елементний, оксидний, мінералогічний і радіонуклідної склад металургійних шлаків. Показано, що вивчення властивостей і модифікації шлаків в різних умовах вимагає комплексного підходу, що включає рентгенофазовий, атомно-абсорбційний, гамма-спектрометричний аналіз, електронно-зондовий мікроаналіз, петрографічне дослідження і електронну мікроскопію. Використання сучасних фізико-хімічних методів дослідження дає можливість визначити склад шлаків і прогнозувати їх властивості як технічних матеріалів. Порівняльний аналіз складів металургійних шлаків показав їх істотне варіювання в залежності від виду металургійного виробництва [28].

– Обраний для дослідження рентгенофазовий аналіз дозволив виявити мінерали шлаків, що знаходяться в кристалічному стані, і визначити структури кристалів мінералів. Виявлено гранулометричні фракції шлаків з підвищеним вмістом алюмосилікатів кальцію і магнію, що проявляють сорбційну активність.

– Електронно-зондовий мікроаналіз дозволяє визначати шлаки або окремі гранулометричні фракції, що містять токсичні елементи. На підставі співвідношень основних і кислотних оксидів шлаків охарактеризовано їх кислотно-основні властивості.

– Методом растрової електронної мікроскопії зареєстровані морфологічні зміни поверхні шлакових частинок. Визначено питомі поверхні шлакових сорбентів.

– Результати рентгенофазового аналізу свідчать про присутність аморфного стану речовин. На підставі оксидних складів шлаків, їх кристалічної і аморфної частини розрахована масова частка склоподібного компоненту, яка складає близько половини маси шлаку ПФНК. Наявність склофази сприяє до прояву шлаками сорбційної активності.

– За допомогою гамма-спектрометричного аналізу встановлено присутність в шлаках ПР: ^{226}Ra , ^{232}Th та ^{40}K . Згідно радіаційним характеристикам, досліджені шлаки відносяться до I класу радіаційної небезпеки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ляшко И. И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами / И. И. Ляшко // Сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». УркГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2005. – С. 188-193.
2. Амитан В. Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением / В. Н. Амитан, Н. Н. Потапова // Менеджер. Вестник ДонГАУ. – 2002. – С. 115-120.
3. Бокий Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. Т. 1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
4. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. www.ICDD.com
5. 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.
6. Bruno E. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the CaMgSi₂O₆-Mg₂Si₂O₆ join / E. Bruno, S. Carbonin, G. Molin // TMRM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – Vol. 29. – P. 223-240.
7. Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков / В. В. Лапин // Труды института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 296 с.
8. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии / В. А. Перепелицын. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
9. Troitzsch U. Crystal structural changes in titanite along the join (TiO)- (AlF) / U. Troitzsch, D. J. Ellis, J. Thompson, J. Fitz-Gerald // European Journal of Mineralogy. – 1999. – Vol. 11. – P. 955-965.
10. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко // Наукова думка: – Киев, 1970. Часть 1. – С. 26.
11. Shoemaker B. Crystal structure and superstructure of the k phase, Mn₇₇Fe₄Si₁₉ / B. Shoemaker, D. Shoemaker // Acta Crystallogr. – 1977. – Vol. 33. – P. 743-754.
12. Wood I. G. Thermal expansion and crystal structure of cementite, Fe₃C, between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction / I. G. Wood, L. Vocadlo, K. S. Knight, D. P. Dobson, W. G. Marshall, G. D. Price, J. Brodholt // Journal of Applied Crystallography. – 2004. – Vol. 37. – P. 82-90.
13. Karen P. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides Mn₂₃C₆, Mn₅C₂ and Mn₇C₃ / P. Karen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, A. F. Andresen // Acta Chemica Scandinavica. – 1991. – Vol. 45. – P. 549-557.
14. Spinat P. Structure de Mn₅SiC / P. Spinat, R. Fruchart, M. Kabbani, P. Herpin // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. – 1970. – Vol. 93. – P. 171-184.
15. Keller-Besrest F. Structural aspects of the alpha transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase / F. Keller-Besrest, G. Collin // Journal of Solid State Chemistry. – 1990. – Vol. 84. – P. 194-210.
16. Сермягина К. Н. Получение гранулированного вермикулита, используемого в качестве сорбента // К. Н. Сермягина, А. Д. Караван, А. Н. Маслова // В кн.: Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 159-168.
17. Jahanshahi S. Recent developments in physico-chemical characterization and modeling of ferroalloys slag systems / S. Jahanshahi, S. Sun, L. Zhang // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. – N 10. – P. 529-540.
18. Резниченко П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / П. Т. Резниченко, А. П. Чехов. – Днепропетровск: Промінь, 1979. – 173 с.
19. Тейлор Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
20. Лазаренко Е. К. Курс минералогии / Е. К. Лазаренко. – К.: Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. – 687 с.
21. Hegmon R. R. The polishing resistance of selected slag aggregates / R. R. Hegmon, P. F. Ryan // National Slag Assotiation. Rep. No. S37, 2009. – 10 p.
22. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
23. Методичні вказівки до лабораторної роботи «Визначення питомої поверхні методом повітропроникності» з курсу «Основи технології тугоплавких неметалічних силікатних матеріалів» для студентів спеціальності 7.091606 усіх форм навчання / Упорядники В. В. Тараненкова, О. М. Проскурня, Г. М. Шабанова. – Харків: ХДПУ, 1998. – 14 с.
24. Гоулдстейн Д. Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М.: Мир, 1978 – С. 352-398.
25. 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. – N 8. – P. 29-30.
26. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. – К., 1998. – 159 с.
27. Крисюк Э. М. Радиационный фон помещений / Э. М. Крисюк. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 120 с.
28. Василенко І. В., Присяжна К. В., Грайворонська І. В. Дослідження сорбційних властивостей металургійних шлаків при використанні їх у очистці води / Матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених «Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах», Х.: ХНАДУ, 1-2 листопада 2018 р. – С. 81-83.