

Механіка агротехнологічних матеріалів
Mechanics of agrotechnological materials

УДК 621.794.42:546.56

<https://doi.org/10.5281/zenodo.6967426>Обґрунтування сорбційної активності
відвальних доменних шлаківО.М. Шуліченко¹, В.В. Даценко², І.В. Грайворонська³, Е.Б. Хоботова⁴¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна (м. Харків, Україна)^{2,3,4} Харківський національний автомобільно-дорожній університет(м. Харків, Україна) email: ¹ shulichenko@karazin.ua, ² dacenkovita14@gmail.com;³ inna_gra@ukr.net; ⁴ elinahobotova@gmail.comORCID: ² 0000-0001-8331-8863; ⁴ 0000-0001-6377-5186

Мета роботи – обґрунтування сорбційної активності відвальних доменних шлаків. Для досягнення мети визначено мінералогічний, елементний та радіонуклідний склад відвальних доменних шлаків підприємств України. Використано сучасні методи дослідження: мінерали визначено за допомогою рентгенофазового аналізу на порошковому дифрактометрі Siemens D500 з подальшим розрахунком рентгенограм за методом Ритвельда; хімічний елементний склад шлаків визначено за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV; гамма-спектрометричний аналіз шлаку виконано за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С». Основними мінеральними фазами шлаків є псевдоволластоніт, ранкініт, окерманіт, бредигіт і геленіт. Виявлено мінеральні фази (псевдоволластоніт, бредигіт і окерманіт), які мають гідралічну активність. Підвищена гідралічна активність як різновид хімічної реакційної здатності пов'язана із сорбційною активністю. Тому за підвищеного сумарного вмісту гідралічно активних мінералів ці шлаки можна використовувати як сорбенти. Показано, що відповідно до елементного аналізу шлаки є нетоксичними. Наявність певних елементів (*Mn*, *Ti*, *K*, *Fe* і *S*), що не входять до складу мінералів свідчить про здійснення інших механізмів зв'язування елементів, крім входження в кристали мінералів, а саме про присутність аморфних речовин або адсорбцію елементів шлаковими частинками. Це підтверджується високорозвиненою поверхнею з великою кількістю осколкового матеріалу, мікронним розміром частинок пластинчастої і голчастої форми, що зумовлює велику кількість дислокацій вакансій. Обґрунтована радіаційна безпека досліджуваних фракцій шлаків. Встановлено наявність в шлаках радіонуклідів ²²⁶Ra, ²³²Th і ⁴⁰K. Експериментально визначено питомі активності природних радіонуклідів та розраховано ефективні питомі активності $C_{\text{еф}}$ гранулометричних фракцій шлаків. Основний вклад у величину $C_{\text{еф}}$ вносить радіонуклід ²²⁶Ra, потім – ²³²Th. $C_{\text{еф}}$ доменних шлаків нижче нормованого значення 370 Бк/кг для першого класу небезпеки, що визначає відсутність обмежень при використанні відходів як технічних матеріалів, в тому числі і сорбентів.

Ключові слова: відвальний доменний шлак, мінерал, токсичність, гідралічна активність, сорбція, радіонуклід

Постановка проблеми та її актуальність.

Накопичення великих обсягів твердих промислових відходів визначає актуальність розробки способів їх утилізації. Для забезпечення ефективності утилізації необхідно попереднє дослідження складу і характеристик промислових відходів. Тільки в даному випадку можливе використання технічно корисних властивостей відходів в цілому, їх фракцій або окремих компонентів.

Аналіз результатів останніх досліджень та публікацій, що стосуються проблеми. Адсорбційний процес із використанням промислових відходів як адсорбентів вирішує низку проблем: стимулювання ресурсозбереження, ліквідацію відвалів та очищення стічних вод [1, 2]. Шлакові відходи використовують у водоочищенні [3] і як шлакове добриво з додатковою функцією стабілізації важких металів у забруднених ґрунтах

[4]. Доведена сорбційна активність металургійного шлаку виробництва сплаву Fe-Ni з основним мінералом діоксидом $CaMg(SiO_3)_2$ стосовно органічних барвників після попередньої кислотної або основної активації шлаку [5, 6]. Запропоновано використовувати металургійні шлаки для очищення стічних вод від іонів важких металів [7]. Виявляють сорбційну активність сталеливарні шлаки. У роботі [8] вивчено чинники, які визначають їх абсорбційну здатність. Для сорбції фенолу запропоновано використовувати сталеливарні шлаки з попередньою кислотною обробкою їхньої поверхні [9], а також модифіковані промислові тверді відходи в присутності катіонної та аніонної поверхнево-активної речовини [10].

Червоний шлам як відходи виробництва *Al* запропоновано використовувати для сорбції іонів *F* – з ефективністю адсорбції 97,5 % [11]. Авторами роботи [12] доведено можливість сорбції фосфору з водних розчинів червоним шламом, кристалічними та аморфними доменними шлаками.

Доменні шлаки та їх модифікації, отримані при обробці розбавленим розчином *HCl*, виявили високу сорбційну активність на іони *Cu(II)* і *Pb(II)* [13]. Доменні шлаки – це побічні продукти виробництва чавуну та сталі, на фізико-хімічні характеристики яких впливає тип застосовуваного виробничого процесу і склад сировини. Відвальні доменні шлаки в основному складаються з кристалічних фаз, мають високу пористість і знижену механічну міцність. Їхні гранулометричні фракції розрізняються за хімічним складом і гідравлічною активністю [14]. У роботі [15] зразки відвальних доменних шлаків були охарактеризовані за допомогою дифракції рентгенівських променів, інфрачервоної спектроскопії, рентгенівської флуоресценції та скануючої електронної мікроскопії. Подібний комплексний підхід у дослідженні спрямований на визначення тих характеристик шлаків, які дають змогу найбільш оптимально визначити напрям їх утилізації, в тому числі й у сорбційних технологіях.

Мета дослідження – обґрунтування сорбційної активності відвальних доменних шлаків. Для досягнення мети дослідження необхідно розв'язати такі завдання:

– визначити мінералогічний склад відвальних доменних шлаків для виявлення мінеральних фаз, які можуть мати підвищену гідравлічну активність;

– встановити елементний і радіонуклідний склад шлаків для доведення відсутності токсичності та високого рівня радіоактивності;

– вивчити морфологічні особливості поверхні шлакових частинок.

Виклад основного матеріалу досліджень та його обґрунтування. Основні матеріали та

методи дослідження. Досліджені відвальні доменні шлаки металургійних комбінатів (МК) України: ПАТ Дніпровський металургійний комбінат (ДМК), ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» (ММК), ПАТ Алчевський металургійний комбінат (АМК), ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (АрселорМіттал). Шлаки були розсіяні на фракції, мм: >20, 10–20, 5–10, 2,5–5, 1,25–2,5, 0,63–1,25, <0,63, але в роботі використані ті фракції (або середні проби), які мають високу гідравлічну активність, що показано в попередніх дослідженнях [14].

Рентгенофазовий аналіз проведено на порошковому дифрактометрі Siemens D500 із додатковими умовами: мідне випромінювання; графітовий монохроматор; інтервал кутів $5 < 2\theta < 100^\circ$ крок $0,02^\circ$; час накопичення 30 с. Використано картотеку PDF-1 [16] для пошуку мінеральних фаз. Розрахунок рентгенограм за методом Ритвельда проведено з використанням програми FullProf [17] з уточненням параметрів решітки й параметрів, які описують профіль рентгенівських ліній. Для врахування інструментальної функції профілю використовували рентгенограму гексабориду лантану.

Хімічний елементний склад шлаків визначено за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV із додатковими умовами: система мікрорентгенівського аналізу INCA; відхилення у визначенні масових часток елементів 1,5 – 5,5 %.

Гамма-спектрометричний аналіз шлаку виконано за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С» із додатковими умовами: діапазон вимірювальних енергій гамма-випромінювання 50-3000 кеВ; об'єм проб у вимірювальній посудині Марінелли 1 л; час вимірювання радіоактивності 2 години; програмне забезпечення Akwin для обробки результатів вимірювання; похибка вимірювання радіоактивності при $P = 0,95$ не більше 25%.

Мінеральний склад відвальних доменних шлаків.

Мінеральний склад відвальних доменних шлаків наведено в таблиці 1. Окремо виділено гідравлічно активні фази. Підвищена гідравлічна активність як різновид хімічної реакційної здатності опосередковано пов'язана із сорбційною активністю. Тому можна припустити, що за підвищеного сумарного вмісту гідравлічно активних мінералів цей шлак можна випробувати як сорбент.

Основними фазами шлаку ДМК є геленіт, псевдоволластоніт, мервініт і делаїт. Окерманіт і бредігіт наявні в меншій кількості. Високодисперсний делаїт, очевидно, є продуктом взаємодії шлаків з атмосферними опадами.

Таблиця 1. Результати рентгенофазового аналізу відвальних доменних шлаків

Фаза	Масова частка мінералів у фракціях шлаків			
	ДМК, середня проба	ММК, 2,5–5 мм	АМК, 5–10 мм	«Арселор Міттал», середня проба
Геленіт $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	33	–	34,2	–
*Псевдоволластоніт $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$	16,5	5,39	16,4	–
Мервініт $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	24	–	–	–
Ранкініт $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	5,5	12,0	16,7	16
*Окерманіт $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$	4,2	24,4	9,4	10,0
Делаїт $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$	8,9	–	–	–
*Бредигіт $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ ($\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)	7,8	3,9	14,1	1,6
Кварц SiO_2	–	24,5	0,9	–
Мікроклін KAlSi_3O_8 ($0,5\text{K}_2\text{O}\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$)	–	15,0	2,9	2,5
Мусковіт $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10})(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23}$	–	6,5	–	–
Енстатит $(\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,44})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$	–	8,5	–	–
Кальцит CaCO_3	–	–	3,0	–
Гіпс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	1,6	–
Везувіаніт $\text{Ca}_{19,06}(\text{Al}_{8,82}\text{Mg}_{2,71}\text{Fe}_{1,45}\text{Ti}_{0,16})(\text{SiO}_4)_{10}$ (Si_2O_7) $_4\text{O}(\text{OH})(\text{OH})_{6,56}\text{F}_{1,44}$)	–	–	0,8	–
Сребродольскіт $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	–	–	29,8
Якобсит $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	–	–	–	8,5
*Ларніт $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	–	–	–	32
Сумарний вміст гідралічно активних фаз	28,5	33,7	39,9	43,6

*Гідралічно активні мінерали

У фракції 2,5–5 мм шлаку ММК найбільший масовий вміст у мінералів окерманіту, псевдоволластоніту і ранкініту. Окерманіт – аналог геленіта, у катіонних поліедрів якого можливе заміщення магнію залізом. Окерманіт і псевдоволластоніт характеризуються гідралічною активністю, на відміну від геленіту, тому така заміна одного меліліта іншим у цій фракції є вигідною з позиції її використання у виробництві в'язучих речовин. Псевдоволластоніт є метастабільним мінералом, із цим і пов'язана його підвищена активність. Бредигіт також гідралічно активний.

Основними фазами у фракції 5 – 10 мм шлаку АМК є геленіт, псевдоволластоніт, ранкініт, бредигіт і окерманіт, вміст інших фаз значно менший. Вміст ізоструктурних мінералів геленіту й окерманіту перевищує 40 %. Можливе заміщення перехідними металами магнію або алюмінію в бредигіті, геленіті, окерманіті. Натрій, виявлений елементним аналізом (табл. 2), може частково заміщувати кальцій у кальцієвмісних фазах та ізоморфно заміщувати калій у мікрокліні. Природний мікроклін зазвичай містить деяку кількість натрію. Кальцит є або продуктом взаємодії оксиду кальцію з атмосферним вуглекислим газом, або утворюється під час руйнування шлакових мінералів багатокомпонентного складу (везувіаніт) в процесі старіння та кристалізації шлаку.

У відвальному доменному шлаку «Арселор-Міттал» підвищений масовий вміст ларніту та залізовмісної фази сребродольскіту, в помітній кількості наявний ранкініт, окерманіт і залізо-марганцева шпінель – якобсит. У малих кількостях виявлені мікроклін і бредигіт. Відвальний шлак містить велику кількість гідралічно активних мінералів 43,6 %. Ця обставина спростовує загальновизнану думку про низьку гідралічну активність відвальних доменних шлаків порівняно з гранульованими шлаками і підтверджує доцільність обов'язкової оцінки гідралічних властивостей шлакових відходів перед їх використанням як компонентів будівельних матеріалів, наприклад, шлакопортландцементу. Таким чином, у всіх шлаках містяться гідралічно активні мінеральні фази, що є сприятливою умовою для вияву сорбційної активності.

Хімічний елементний склад доменних шлаків

Результати хімічного елементного складу доменних шлаків, визначеного за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (табл. 2) дещо розходяться з їхнім мінералогічним складом (табл. 1), на підставі цього можна зробити припущення про наявність аморфного складника у шлаках.

У шлаку ДМК відсутні мінерали, які містять *Mn*, *Ti*, *K*, *Fe* і *S*, проте ці елементи є в результатах елементного аналізу. Щодо цього можна зробити припущення про наявність сполук в аморфному стані або про сорбційне їх зв'язування поверхнею шлакових частинок.

Розбіжності в мінералогічному елементному складі фракції 2,5–5 мм шлаку ММК полягають у відсутності в результатах елементного аналізу *F* і *Na*. Однак згідно з рентгенофазовим аналізом фторвмісні сполуки наявні. Із цього можна зробити припущення про заміщення *F* у цих фазах гідроксильними групами. Крім того, у невеликих кількостях *F* в подібних структурах може заміщуватися *Cl*, у якого радіус більше. Вклад подібних фаз (мусковіт) незначний, що практично не змінює масову частку мінералів. Рентгенофазовим аналізом (табл. 1) не виявлено сірко- або марганцевовмісних фаз або їхній вміст дуже малий. Проте *S* і *Mn* є в елементному аналізі. Підтвердженням наявності *S* у мінералах був виразний запах сірководню в процесі подрібнення зразків шлаку. Можливо, *S* наявна у вигляді нестійких сполук: сульфідів або гідросульфідів кальцію або феруму. Щодо наявності вказаних елементів у шлаках можна зробити такі припущення. По-перше, сполуки елементів можуть бути аморфними, тому не дають ліній на дифрактограмах. По-друге, іони елементів або їхніх сполук можуть сорбуватися шлаковими частинками. Малий масовий вміст *Mn* також підтверджує припущення про сорбцію.

Таблиця 2. Результати електронно-зондового мікроаналізу відвальних доменних шлаків

Елемент	Масова частка елементів у фракціях шлаків			
	ДМК, середня проба	ММК, 2,5–5 мм	АМК, 5–10 мм	«Арселор-Міттал», середня проба
Si	14,29	9,66	5,01–6,31	7,37
Ca	39,10	47,22	38,64–40,91	35,42
Mg	2,52	1,62	0,66–0,87	1,83
Al	2,00	1,68	0,90–1,32	1,01
Fe	0,38	0,78	0,30–0,34	15,38
K	0,42	0,72	0,29–0,38	0,28
Na	–	–	0,15–0,54	–
Mn	0,36	0,14	0–0,06	5,34
Ti	0,22	–	0–0,11	0,19
S	1,95	2,0	9,37–12,57	0,80
P	–	0,10	–	–
Cl	–	–	0–0,05	–
O	38,75	36,072	39,80–41,44	33,10

Фракція 5–10 мм шлаку АМК має неоднорідний склад, тому наведено розкид масових часток елементів. Отримані результати дещо розходяться з даними рентгенофазового аналізу (табл. 1), а саме:

- елементний аналіз додатково продемонстрував наявність елементів *Na*, *Mn*, *Ti*, *Cl*;
- у результатах елементного аналізу відсутній *F*, зареєстрований у мінералі везувіаніті рентгенофазовим аналізом;

– масова частка *S* вище, ніж очікувалося за даними рентгенофазового аналізу за мінералом гіпсу. Не простежується кореляція між вмістом гіпсу у фракціях шлаку й масовим внеском *S*.

В елементному аналізі відвального шлаку «АрселорМіттал» (табл. 2) наявні *S* і *Ti*, водночас не зареєстровані сірко- і титановмісні мінерали (табл. 1).

Таким чином, виняткова наявність певних елементів у результатах елементного аналізу може свідчити про здійснення інших механізмів зв'язування елементів, крім входження в кристали мінералів. Можливим є введення хімічних елементів до складу аморфної речовини або адсорбційне поглинання сполук шлаковими частинками.

Морфологія поверхні шлакових частинок

Морфологія поверхні шлакових частинок вивчена за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Раніше висловлене припущення щодо можливого сорбційного механізму утримання сполук деяких елементів поверхнею шлаків підкріплено мікрофотографіями (рис.1). Поверхня шлакових частинок високорозвинена, розпушена з великою кількістю осколкового матеріалу.

Зареєстровано велику кількість частинок мікронних розмірів. Форма кристалів пластинчаста або голчаста, що зумовлює велику кількість дислокацій вакансій. Ці чинники приводять до здійснення адсорбції.

Радіонуклідний склад доменних шлаків

Радіонуклідний склад доменних шлаків був визначений для обґрунтування радіаційної безпеки досліджуваних фракцій шлаків. Гамма-спектрометричним методом визначено питомі активності природних радіонуклідів (C_i). Ефективні питомі активності (C_{ef}) гранулометричних фракцій шлаків розраховувалися за рівнянням [18]:

$$C_{ef} = C_{Ra} + 1,31C_{Th} + 0,085C_{K}, \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Результати гамма-спектрометричного дослідження наведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Результати гамма-спектрометричного аналізу фракцій доменних шлаків

Гранулометрична фракція, мм	C_{ef} , Бк/кг	C_i , Бк/кг (% $C_{сум.}$)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Відвальный доменний шлак ДМК				
Середня проба	100	84,9 (49,8)	57,5 (34,1)	27,2 (16,1)
Відвальный доменний шлак ММК				
2,5–5	109	158 (64,3)	62,1 (25,3)	25,6 (10,4)
Відвальный доменний шлак АМК				
5–10 мм	83	58,7 (45,0)	51,2 (39,2)	20,6 (15,8)
Відвальный доменний шлак «АрселорМіттал»				
Середня проба	17	–	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)

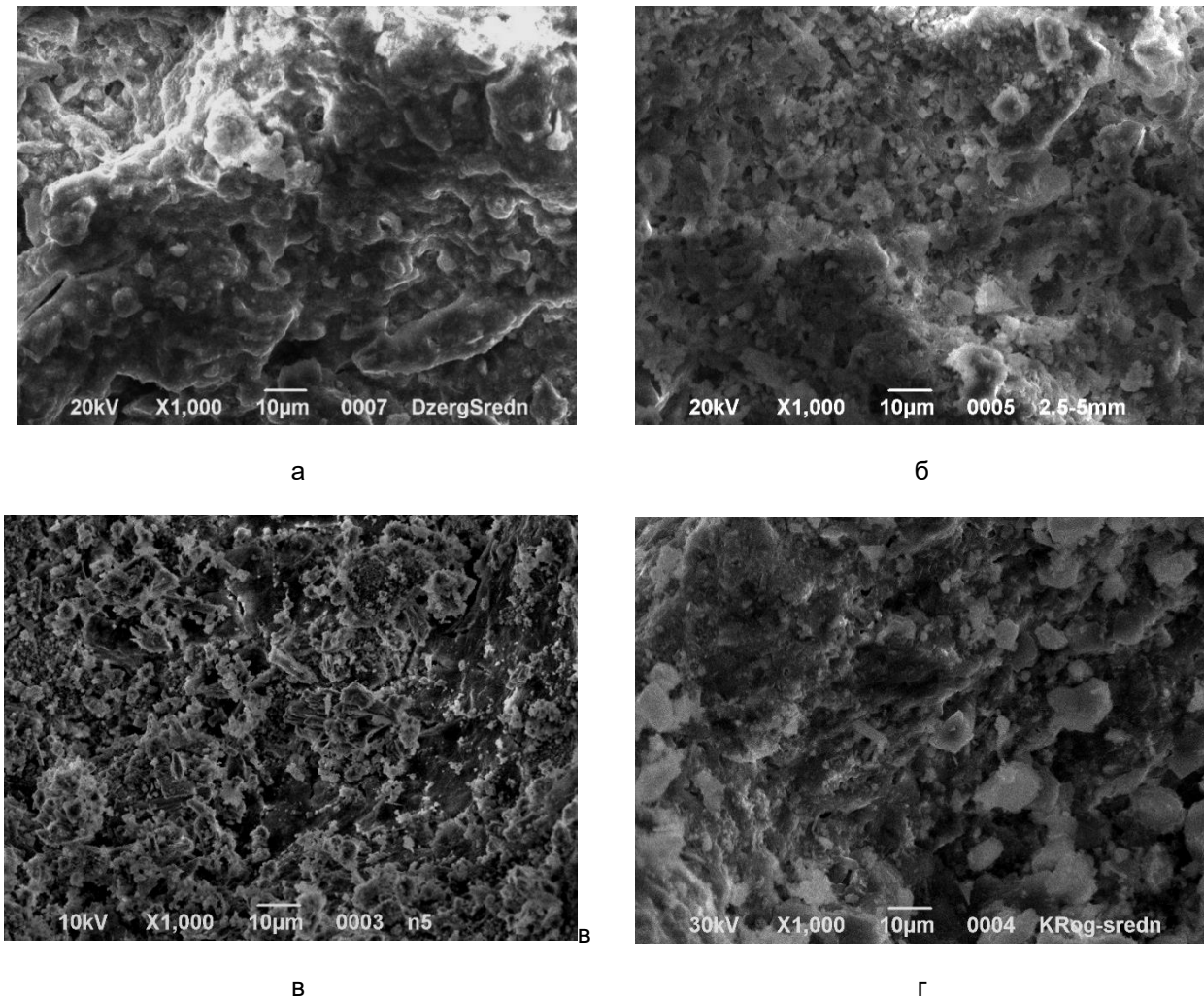


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні частинок відвальних доменних шлаків при збільшенні 1000:
а – середня проба шлаку ДМК; б – фракція 2,5–5 мм ММК; в – фракція 5–10 мм АМК;
г – середня проба «АрселорМіттал»

До складу досліджених шлаків входять ^{226}Ra , ^{232}Th та ^{40}K . Основний вклад у величину $C_{\text{еф}}$ практично в усіх випадках вносить радіонуклід ^{226}Ra , потім – ^{232}Th . Величина $C_{\text{еф}}$ проб доменних шлаків нижче нормованого значення 370 Бк/кг для першого класу небезпеки [18], подібні матеріали можуть використовуватися в будівництві без обмежень.

Висновки. Виявлено мінерали відвальних доменних шлаків, які знаходяться в кристалічному стані. Доведена наявність у складі доменних шлаків мінералів, які мають гідравлічну активність. Порівняння результатів рентгенофазового та хімічного елементного аналізу підтвердило наявність аморфного стану речовин, який характеризується потенційною сорбційною активністю.

Хімічний елементний аналіз шлаків підтвердив відсутність їх токсичності. Розбіжність між результатами рентгенофазового та мікрорентгенівського

аналізу за хімічними елементами Ti , Mn , S , Cl , K і Na свідчить про їх наявність в аморфній фазі або можливий сорбційний механізм утримання їхніх сполук мінералами шлаків. Сорбційна активність шлаків може бути зумовлена високорозвиненою розпушеною поверхнею, наявністю частинок мікронних розмірів, які мають пластинчасту або голчасту форму.

Установлено наявність у техногенних матеріалах радіонуклідів ^{226}Ra , ^{232}Th та ^{40}K . Основний вклад у величину $C_{\text{еф}}$ вносять радіонукліди ^{226}Ra й ^{232}Th . Доведено відповідність досліджених відходів I класу радіаційної небезпеки, визначальну відсутність обмежень при використанні відходів як технічних матеріалів. Перспективи досліджень. Для повноти наукових даних і обґрунтованості висновків досліджень в подальшому планується дослідити відвальні і гранульовані шлаки інших металургійних підприємств України на предмет їх складу, гідравлічної і сорбційної активності.

Цікавим є вивчення адсорбційних процесів за участю фракцій відвальних доменних шлаків як сорбентів і розчинів сорбатів різної природи: органічних барвників, низькомолекулярних органічних сполук, ПАР, пестицидів, іонів металів та ін.

Література

1. Чижевский, В.Б.; Гришин, И.А.; Шавакулева, О.П. Разработка высокоэффективной технологии глубокой переработки и комплексного использования сталеплавильных шлаков // Черные металлы. – 2016. – № 9. – С. 19–24.
2. Лупандина, Н.С.; Кирюшина, Н.Ю.; Свергузова, Ж.А.; Ельников, Д.А.; Использование производственных отходов для очистки сточных вод // Экология и промышленность России. – 2010. – С. 38–41.
3. Кирюшина, Н.Ю.; Тарасова, Г.И.; Свергузова, С.В. Шлаковые отходы в водоочистке // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2010. – № 4. – С. 140–145.
4. Das, S.; Kim, G.W.; Hwang, H.Y.; Verma, P.P.; Kim, P.J. Cropping With Slag to Address Soil, Environment, and Food Security // Front. Microbiol. – 2019. – № 10. – P. 1320. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2019.01320>
5. Хоботова, Э.Б.; Грайворонская, И.В. Вторичное использование металлургических шлаков в качестве сорбентов при очистке сточных вод // Черные металлы. – 2019. – № 7. – С. 55–61.
6. Khabotova, E.; Hraivoronska, I.; Kaliuzhna, Iu.; Ihnatenko, M. Sorption purification of wastewater from organic dyes using granulated blast-furnace slag // ChemChemTech. – 2021. – V. 64. – № 6. – P. 89–94. DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6302>
7. Проскурина, И.И.; Свергузова, С.В.; Василевич, Н.Н. Использование металлургических шлаков для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Экология и промышленность России. – 2006. – № 5. – С. 16–18.
8. Reis, B.H.; Bielefeldt, W.V.; Vilela, A.C.F. Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel // ISIJ International. – 2014. – V. 54. – № 7. – P. 1584–1591. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1584>
9. Wang, J.-P.; Liang, H.-H. Adsorption of phenol on acid-treated slag wastes in waste water // J. of Chem. and Pharmaceutical Research. – 2014. – V. 6. – № 4. – P. 754–761.
10. Tan, G.; Xue, Y.; Wan L. Phenol Adsorption onto Modified Industrial Solid Waste Adsorbents in the Presence of Cationic and Anionic Surfactant // International Conference on Computer Science and Electronic Technology (ICCSET 2014). – 2014. – P. 97–102.

11. Minh, V.X.; Dung, N.T.; Giang, N.V.; Trinh, B.C.; Ле, Т.М.Х. Исследование адсорбции фторид-ионов на поверхности активированного серной кислотой красного шлама Вьетнама // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2019. – Т. 62. – № 3. – С. 108–112. DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5868a>
12. Kostura, B.; Dvorsky, R.; Kukutschová, J.; Študentová, S.; Bednář, J.; Mančík, P. Preparation of sorbent with a high active sorption surface based on blast furnace slag for phosphate removal from wastewater // Environment Protection Engineering. – 2017. – V. 43. – № 1. – P. 161–168. DOI: <http://dx.doi.org/10.5277/epe170113>
13. Bláhová, L.; Navrátilov, Z.; Mucha, M.; Navrátilová, E.; Neděla, V. Influence of the slags treatment on the heavy metals binding // J. Environ. Sci. Technol. – 2018. – V. 15. – № 4. – P. 697–706. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1437-5>
14. Khabotova, E.B.; Ignatenko, M.I.; Storchak, O.G.; Kalyuzhnaya, Y.S.; Graivoronskaya, I.V. Mineral composition of dump blast furnace slag // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2019. – V. 62. – № 10. – P. 774–781. DOI: <http://dx.doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-774-781>
15. Gill, B.; Martínez-Pavetti, B.; Monteiro, M. Chemical and microstructural characterization of blast furnace slag // Revista de la Sociedad Científica del Paraguay. – 2020. – V. 25. – № 2. – P. 101–110. DOI: <http://dx.doi.org/10.32480/rscp.2020.252.101>
16. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
17. 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 №.20 (May-August) Summer, 1998.
18. НРБУ-97. Нормы радиационной безопасности Украины и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. – Київ. – 1998. – 159 с.

References:

1. Chizhevskij V.B., Grishin I.A., SHavakuleva O.P. Razrabotka vysokoeffektivnoj tekhnologii glubokoj pererabotki i kompleksnogo ispol'zovaniya staleplavil'nyh shlakov. Chernye metally, 2016, 9, pp. 19–24.
2. Lupandina N.S., Kiryushina N.YU., Sverguzova ZH.A., El'nikov, D.A. Ispol'zovanie proizvodstvennyh othodov dlya ochistki stochnyh vod. Ekologiya i promyshlennost' Rossii, 2010, pp. 38–41.
3. Kiryushina N.YU., Tarasova G.I., Sverguzova S.V. Shlakovye othody v vodoochistke. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. SHuhova, 2010, 4, pp. 140–145.

4. Das S., Kim G.W., Hwang H.Y., Verma P.P., Kim, P.J. Cropping With Slag to Address Soil, Environment, and Food Security. *Front. Microbiol.*, 2019, 10. – pp. 1320. DOI: <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2019.01320>

5. Hobotova E.B., Graivoronskaya I.V. Vtorichnoe ispol'zovanie metallurgicheskikh shlakov v kachestve sorbentov pri oчитке stochnyh vod. *Chernye metally*, 2019, 7, pp. 55–61.

6. Khabotova E., Hraivoronska I., Kaliuzhna Iu., Ihnatenko M. Sorption purification of wastewater from organic dyes using granulated blast-furnace slag. *ChemChemTech*, 2021, 64(6), pp. 89–94. DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6302>

7. Proskurina I.I., Sverguzova S.V., Vasilevich N.N. Ispol'zovanie metallurgicheskikh shlakov dlya oчитki stochnyh vod ot ionov tyazhelyh metallov. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2006, 5, pp. 16–18.

8. Reis B.H., Bielefeldt W.V., Vilela A.C.F. Efficiency of Inclusion Absorption by Slags during Secondary Refining of Steel. *ISIJ International*, 2014, V. 54(7), pp. 1584–1591. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1584>

9. Wang J.-P., Liang H.-H. Adsorption of phenol on acid-treated slag wastes in waste water. *J. of Chem. and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(4), pp. 754–761.

10. Tan G., Xue Y., Wan L. Phenol Adsorption onto Modified Industrial Solid Waste Adsorbents in the Presence of Cationic and Anionic Surfactant. *International Conference on Computer Science and Electronic Technology (ICCSET 2014)*, 2014, pp. 97–102.

11. Minh V.X., Dung N.T., Giang N.V., Trinh B.C., Ле Т.М.Х. Исследование адсорбции фторид-ионов на поверхности активированного серной кислотой красного шлама Вьетнама. *Известия высших*

учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», 2019, 62(3), pp. 108–112. DOI: <http://dx.doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5868a>

12. Kostura B., Dvorsky R., Kukutschová J., Študentová S., Bednář J., Mančík P. Preparation of sorbent with a high active sorption surface based on blast furnace slag for phosphate removal from wastewater. *Environment Protection Engineering*, 2017, 43(1), pp. 161–168. DOI: <http://dx.doi.org/10.5277/epe170113>

13. Bláhová L., Navrátilov Z., Mucha M., Navrátilová E., Neděla V. Influence of the slags treatment on the heavy metals binding. *J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, 15(4), pp. 697–706. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-017-1437-5>

14. Khabotova E.B., Ignatenko M.I., Storchak O.G., Kalyuzhnaya Y.S., Graivoronskaya I.V. Mineral composition of dump blast furnace slag. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2019, 62(10), pp. 774–781. DOI: <http://dx.doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-774-781>

15. Gill B., Martínez-Pavetti B., Monteiro M. Chemical and microstructural characterization of blast furnace slag. *Revista de la Sociedad Científica del Paraguay*, 2020, 25(2), pp. 101–110. DOI: <http://dx.doi.org/10.32480/rscp.2020.252.101>

16. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.

17. 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 №. 20 (May-August) Summer, 1998.*

18. NRB-97. Normy radiacionnoj bezopasnosti Ukrainy i osnovnye sanitarnye pravila raboty s radioaktivnymi veshchestvami i drugimi istochnikami ionizirovannyh izluchenij. KiiV, 1998, 159 p.

Анотація

Обоснование сорбционной активности отвальных доменных шлаков

Е.Н. Шуличенко, В.В. Даценко, И.В. Грайворонская, Э.Б. Хоботова

Цель работы – обоснование сорбционной активности отвальных доменных шлаков. Для достижения цели определен минералогический, элементный и радионуклидный состав отвальных доменных шлаков предприятий Украины. Используются современные методы исследования: минералы определены с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Siemens D500 с последующим расчетом рентгенограмм по методу Ритвельда; химический элементный состав шлаков определен с помощью метода электронно-зондового микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6390 LV; гамма-спектрометрический анализ шлака выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С». Основными минеральными фазами шлаков являются псевдоволластонит, ранкинит, окерманит, бредигит и геленит. Выявлены минеральные фазы (псевдоволластонит, бредигит и окерманит), которые имеют гидравлическую активность. Повышенная гидравлическая активность как разновидность химической реакционной способности связана с сорбционной активностью. Поэтому при повышенном суммарном содержании гидравлически активных минералов эти шлаки можно использовать как сорбенты. Показано, что согласно элементному анализу шлаки являются нетоксичными. Наличие определенных элементов (*Mn, Ti, K, Fe* и *S*), не входящих в состав минералов свидетельствует об осуществлении других механизмов связывания элементов, кроме вхождения в

кристаллы минералов, а именно о присутствии аморфных веществ или адсорбции элементов шлаковыми частицами. Это подтверждается высокоразвитой поверхностью с большим количеством осколочного материала, микронным размером частиц пластинчатой или игольчатой формы, что определяет большое количество дислокаций вакансий. Обоснована радиационная безопасность исследуемых фракций шлаков. Установлено наличие в шлаках радионуклидов ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K . Экспериментально определены удельные активности естественных радионуклидов и рассчитаны эффективные удельные активности $C_{\text{эф}}$ гранулометрических фракций шлаков. Основной вклад в величину $C_{\text{эф}}$ вносит радионуклид ^{226}Ra , затем – ^{232}Th . $C_{\text{эф}}$ доменных шлаков ниже нормируемого значения 370 Бк/кг для первого класса опасности, что определяет отсутствие ограничений при использовании отходов как технических материалов, в том числе и сорбентов..

Ключевые слова: *отвальный доменный шлак, минерал, токсичность, гидравлическая активность, сорбция, радионуклид*

Abstract

Substantiation of the sorption activity of dump blast furnace slag

O.M. Shulichenko, V.V. Datsenko, I.V. Hraivoronska, E.B. Khabotova

The purpose of this work is to substantiate the sorption activity of dump blast furnace slags. To achieve the goal the mineralogical, elemental and radionuclide composition of dump blast furnace slags from Ukrainian enterprises has been determined. Modern research methods were used: minerals were determined using X-ray phase analysis on a Siemens D500 powder diffractometer with subsequent calculation of X-ray diffraction patterns by the Rietveld method; the chemical elemental composition of the slags was determined using the method of electron probe microanalysis on a scanning electron microscope JSM-6390 LV; the gamma-spectrometric analysis of the slag was performed using a SEG-001 "AKP-S" scintillation gamma-spectrometer. The main mineral phases of slags are pseudowollastonite, rankinite, okermanite, bredigite, and helenite. Mineral phases (pseudowollastonite, bredigite and okermanite), which have hydraulic activity, have been identified. Increased hydraulic activity as a kind of chemical reactivity is associated with sorption activity. Therefore, with an increased total content of hydraulically active minerals, these slags can be used as sorbents. It is shown that, according to elemental analysis, the slags are non-toxic. The presence of certain elements (*Mn, Ti, K, Fe i S*) that are not part of the minerals indicates the implementation of other mechanisms of binding of elements in addition to entering the crystals of minerals, namely the presence of an amorphous substance or adsorption of elements by slag particles. This is confirmed by a highly developed surface with a large amount of fragmentary material, micron size of lamellar or needle-shaped particles, what defines a large number of vacancy dislocations. The radiation safety of the investigated slag fractions has been substantiated. The presence of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K radionuclides in the slags was established. The specific activities of natural radionuclides have been experimentally determined and the effective specific activities $C_{\text{эф}}$ of granulometric slag fractions have been calculated. The main contribution to the $C_{\text{эф}}$ value is made by the ^{226}Ra radionuclide, then by ^{232}Th . $C_{\text{эф}}$ of blast furnace slag is lower than the standard value of 370 Bq/kg for the first hazard class, which determines the absence of restrictions on the use of waste as technical materials, including sorbents, has been proved.

Keywords: *dump blast furnace slag, mineral, toxicity, hydraulic activity, sorption, radionuclide*

Бібліографічне посилання/ Bibliography citation: Harvard

Shulichenko, O. M. et al. (2021) 'Substantiation of the sorption activity of dump blast furnace slag', *Engineering of nature management*, 4(22), pp. 42 - 49.

Подано до редакції / Received: 28.09.2021