

УДК 541.183:661.183.12

Даценко В. В., Грайворонская И. В., Хоботова Э. Б., Баумер В. Н.  
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВОВ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

*Определены элементный и минералогический составы шлаков производства ферросплавов. Показана возможность использования шлаков с основным минералом диопсидом в качестве сорбентов для очистки вод.*

*Ключевые слова: металлургические шлаки, минералогический и элементный состав, поликристаллические минералы.*

Вторичное применение отходов производства в других отраслях промышленности позволяет многократно повысить эффективность природоохранных мероприятий, увеличить эффективность производства [1–3]. В настоящее время накоплено огромное количество отходов, содержащих ценные химические элементы и соединения. Их можно рассматривать как вторичные техногенные источники полезных ископаемых. Комплексное использование сырья — это по существу безотходная или малоотходная технология. В металлургической отрасли накапливается огромное количество шлаков, причем большая часть отвальных шлаков не утилизируется. Металлургические шлаки можно классифицировать как технический камень, выпускаемый миллионами и сотнями тысяч тонн. Наравне со шлаками к техническому камню можно отнести окатыши, штейны, огнеупоры, керамику и стекло. Шлаки — это техногенные вещества, являющиеся аналогами природных минералов и одновременно отличающиеся от них многими специфическими особенностями. Они представляют собой поликристаллические минералы — продукты технологического процесса. Главным фактором, определяющим их свойства, являются высокие температура и давление [4, 5].

Металлургические шлаки образуются путем регулируемой кристаллизации из расплава. Расплавы, в основном, представляют собой силикатные системы, затвердевающие по объемно-последовательному механизму [4]. Строение плавных продуктов характеризуется отсутствием пор, высокой плотностью дислокаций, прочностью и микротвердостью. Существенное влияние на технические свойства материала оказывает образующаяся форма минеральных индивидов, то есть кристаллов и выделений аморфного или коллоидального вещества. Чем ниже величина вязкости и скорости охлаждения, тем более совершенной будет кристаллическая текстура и структура образующегося шлака [5]. В реальных условиях строение продукта меняется в широком интервале соотношений от кристаллического до аморфного. Топография поверхности шлаков может быть изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Наличие стеклофазы обуславливает повышенную внутреннюю энергию системы, так как представляет собой метастабильную систему. Таким образом, химическая активность шлаков и определенные их технические характеристики напрямую связаны с присутствием вещества в аморфной форме.

Сталеплавильные и ферросплавные шлаки, наряду с другими металлургическими шлаками, находят применение в различных отраслях промышленности и хозяйства. Сталеплавильные шлаки перерабатываются в щебни разных видов, шлаковую муку для укрепления грунтов и нужд сельского хозяйства [6]. Шлаки производства ферросплавов применяются как шлакоизвестковые удобрения, для нейтрализации промышленных сточных вод, в дорожном строительстве и для получения шлакопортландцементного клинкера [7]. Однако ресурсы использования ферросплавных шлаков остаются очень большими. Для утилизации шлаков и повышения эффективности их применения в какой-либо отрасли промышленности необходимо предварительное изучение свойств шлаков, их химического и минералогического составов и структурных особенностей. Одной из разновидностей металлургических шлаков производства ферросплавов является диопсид, рассматриваемый как перспективный техногенный минерал, который может найти применение в различных отраслях промышленности, в том числе и в качестве сорбента.

Целью работы являлся сравнительный химический и минералогический анализ отходов металлургических предприятий для выявления шлаков, которые могут быть использованы в качестве сорбентов для очистки питьевой воды и промышленных сточных вод от загрязняющих веществ. Главными требованиями, предъявляемыми к сорбентам, являются высокая сорбционная емкость по отношению к органическим и неорганическим загрязнителям, отсутствие их десорбции и собственной токсичности сорбента. В связи с этим различными физико-химическими методами были определены элементный, оксидный и минералогический составы кристаллической и аморфной составляющей шлаков Побужского ферроникелевого комбината и Никопольского завода ферросплавов.

Рентгенофазовый анализ [8] образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором для образца шлака Побужского ферроникелевого комбината (с никелевым фильтром — для образцов шлаков Никопольского ЗФС). Использовано примерно по  $0,5 \text{ см}^3$  каждого образца. Это количество тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке на протяжении 20 мин, после чего полученный порошок помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом  $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$  для регистрации дифрактограмм. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $10 < 2\theta < 130^\circ$  ( $110\text{--}120^\circ$ ) с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления 30 с. Для учета инструментальной функции профиля использована рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (средний размер кристаллитов и наличие микродеформаций). Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [9], после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [10].

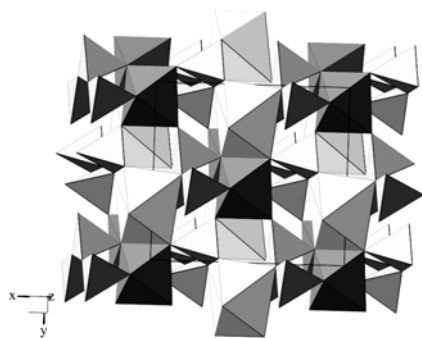
Элементный анализ образцов и морфологические особенности поверхности шлака изучены с помощью метода электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA. Отклонения в определении массовых долей минералов и элементов составляли 1,5–8,5%.

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

Петрографическое исследование образцов шлаков проводилось в иммерсионных препаратах в проходящем свете при помощи микроскопа МИН-8.

Гамма-спектрометрический анализ шлака выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С". Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии "Маринелли" (при доверительной вероятности  $P=0,95$ ) не более 25%. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

**Результаты рентгенофазового анализа образцов шлака Побужского ФНК производства сплава FeNi.** Рентгенограммы мелкой (<2,5 мм) и крупной фракции шлака (>40 мм) очень сходны. Поиск по картотеке PDF-1 показал, что наблюдается неплохое соответствие обеих рентгенограмм с несколькими стандартами — 38-466,  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$  (Diopside aluminian), 11-654,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  (Diopside), 41-1370,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (диопсид, обогащенный кальцием) и др. Все эти карточки соответствуют представителям широкого класса



**Рис. 1.** Структура диопсида по данным [11] (моноклинный, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a=9,750$ ;  $b=8,926$ ;  $c=5,251E$ ;  $\beta=105,90^\circ$ )

минералов, так называемых клинопироксенов, являющихся силикатами или алюмосиликатами. Попытка уточнения по методу Ритвельда полученных рентгенограмм с использованием структурной модели чистого диопсида [11] показала удовлетворительное соответствие между вычисленными и наблюдаемыми рентгенограммами, хотя некоторые линии на рентгенограммах под малыми углами имели почти нулевую интенсивность.

Структура диопсида показана на рис. 1. Силикатные тетраэдры объединяются в тройки, в которых ребро одного тетраэдра соединено с вершинами двух соседних тетраэдров. Тройки тетраэдров располагаются в промежутках между слоями, состоящими из магниевых октаэдров (темные) и искаженных кальциевых восьмивершинников (светлые). Благодаря наличию в структуре катионных позиций с координацией 4, 6 и 8, в структурах типа диопсида возможно образование твердых растворов, содержащих другие катионы, и поэтому некоторые расхождения вычисленной и экспериментальной дифрактограмм может быть обусловлено частичным замещением кальция, магния и кремния. Элементный анализ показал, что в образцах содержится кремний, алюминий, магний, железо, калий, натрий, марганец и некоторые другие элементы в незначительных количествах. Поэтому в использованной для уточнения структурной модели диопсида неокислородные элементы были объединены в группы, в каждой из которых элементы задавались с коэффициентами в соответствии с данными элементного анализа. Так, в тетраэдрах, кроме кремния, задавался алюминий; в октаэдрических позициях задавались магний, титан, железо и марганец; в восьмивершинниках — кальций, натрий и калий. Повторное уточнение по методу Ритвельда с использованием такой модели выявило намного лучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты показаны на рис. 2. Следует отметить, что для некоторых линий все же наблюдаются заметные различия и, кроме того, некоторые линии при детальном рассмотрении оказываются дублетами с небольшим смещением. Такое несоответствие может быть обусловлено тем, что в действительности образцы содержат не одну, а 2–3 диопсидных фазы с очень близкими

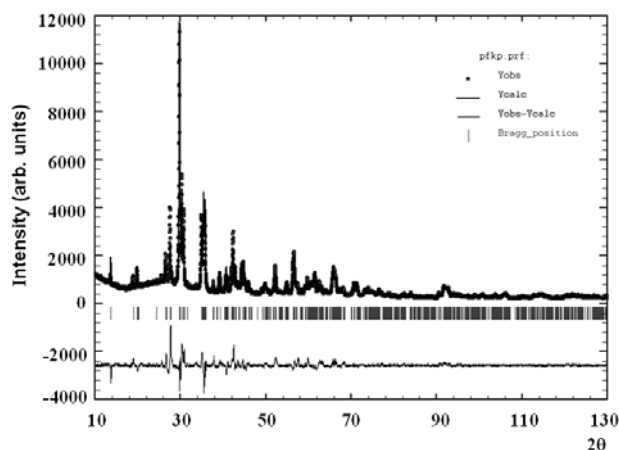


Рис. 2. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции (<2,5 мкм) образца шлака ПФК производства сплава FeNi

элементарных ячеек), которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов.

**Результаты рентгенофазового анализа образцов шлака Никопольского завода ферросплавов. Шлак производства сплава FeSi.** Поиск по картотеке PDF-1 показал соответствие с несколькими стандартами для диопсида — 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,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (диопсид, обогащенный кальцием), и, кроме того, выявил наличие фазы с отличной от диопсида структурой — титанит  $\text{Ca}(\text{Ti}_{0,818}\text{Al}_{0,182})(\text{O}_{0,818}\text{F}_{0,182})(\text{SiO}_4)$  (карт. 31-305). Элементный анализ показал, что в образцах содержится кремний, алюминий, кальций, магний, калий, натрий, марганец, титан, кислород, фтор и сера. Поэтому для уточнения по методу Ритвельда были взяты структурные данные для диопсида и титанита [11, 12] с изоструктурным замещением атомов переходных металлов в октаэдрических позициях, щелочных металлов — в позициях кальция и атомов фтора в позициях кислорода, в соответствии с данными элементного анализа. Результаты уточнения по методу Ритвельда с использованием такой модели выявило удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных дифрактограмм, его результаты показаны на рис. 3. Для некоторых линий диопсида наблюдаются заметные различия. Аналогично образцам шлака Побужского ФНК эти линии оказываются дублетами с небольшим смещением, что свидетельствует о наличии 2–3 диопсидных фазы с очень близкими значениями параметров решетки.

Найдено, что образец содержит 86% диопсида и 13,7% титанита. Поскольку образец может содержать 2–3 диопсидные фазы, указанное весовое соотношение следует считать приблизительным.

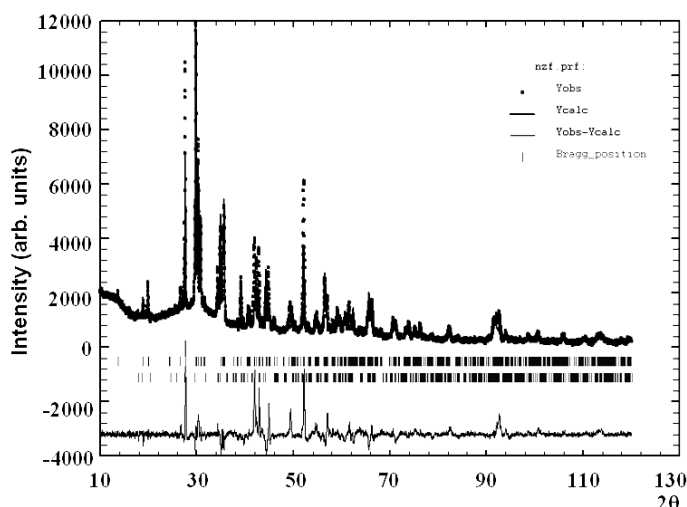
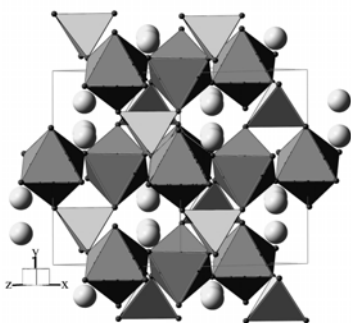


Рис. 3. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака НЗФ производства сплава FeSi



**Рис. 4.** Структура титанита по данным [12] (моноклинный, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 6,533$ ;  $b = 8,672$ ;  $c = 7,051\text{Å}$ ;  $\beta = 114,03^\circ$ )

Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект в обоих образцах не наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения (деформации элементарных ячеек), особенно в диопсиде, которые практически всегда сопутствуют образованию твердых растворов. Структура титанита приведена на рис. 4.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлаков Побужского ФНК и Никопольского завода ферросплавов (производство FeSi) содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида и титанит.

В каждой из катионных позиций фаз находится по нескольку элементов. Кроме того, выраженный волнистый характер фона на дифрактограммах (рис. 2, 3) позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество стекловидного материала.

**Шлак производства сплава FeMn.** По данным картотеки PDF-1, в этом образце возможно наличие фаз  $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$  (карт. 31-833), когенита  $Fe_3C$  (34-1, 35-772), карбида марганца  $Mn_5C_2$  (14-176) и фосфида железа  $FeP$  (39-809). Однако для некоторых из этих фаз литературные данные по структуре плохо соответствуют карточкам из PDF-1 или отсутствуют, что затрудняет количественный расчет по методу Ритвельда. По данным этого расчета, состав образца следующий:  $Fe_4Mn_{77}Si_{19}$  — 13%,  $Fe_3C$  — 38%,  $Mn_5C_2$  — 41%,  $Mn_7C_3$  — 4%,  $Mn_5SiC$  — 3,8%. Нельзя исключить, что некоторые линии на рентгенограмме не соответствуют ни одной из указанных фаз, так как для них нет структурных данных или эти фазы не выделены в чистом виде. И использованные для уточнения по методу Ритвельда структурные данные взяты из работ [13–16]. Микронарушений и нанокристалличности фаз методом Ритвельда не выявлено.

**Шлак производства сплава SiMn** по составу существенно отличается от образца шлака производства сплава FeMn. Основным его компонентом является сульфид железа  $FeS$  (troilite) [17] (карт. 37-477), весовое содержание которого 95%. В образце присутствует также металлический свинец (карт. 4-686) 3,9%, а также незначительное количество карбоната свинца (карт. 5-417) 0,8%. Вместе с тем, интенсивность некоторых наблюдаемых линий недостаточно соответствует вычисленной, что может быть обусловлено изоморфными замещениями железа в структуре  $FeS$ , которые не удалось учесть при расчетах. Уточненные по методу Ритвельда дифрактограммы образцов шлака производства сплавов FeMn и SiMn приведены на рис. 5.

Для образцов шлаков производства сплавов FeMn и SiMn проведен дополнительный поиск возможных фаз – сульфидов, фосфидов, силицидов и других смешанных интерметаллидов и солей, в соответствии с данными элементного анализа, но никаких приемлемых фаз, кроме вышеуказанных, не найдено. Основным отличием составов шлаков производства FeMn и SiMn от общеизвестных составов шлаков производства ферросплавов является отсутствие оксидов элементов.

**Результаты микрорентгеновского анализа.** С помощью микрорентгеновского анализа INCA был определен химический элементный состав шлаков (таблица 1), который хорошо соответствует их минералогическому составу.

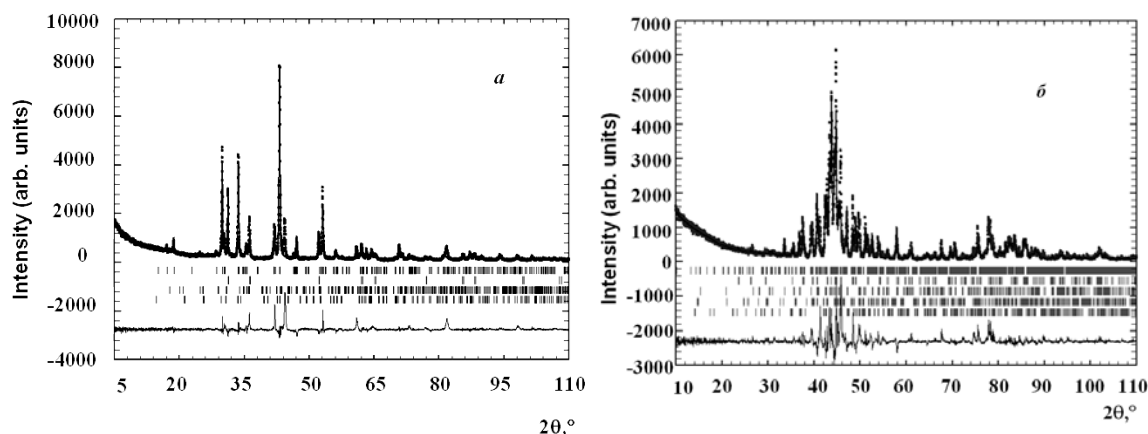


Рис. 5. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов шлака производства сплавов: *a* — FeMn; *б* — SiMn

Элементный состав гранулометрических фракций Побужского ФНК практически идентичен друг другу и составу шлака НЗФ производства FeSi. В последнем случае наблюдаются отличия по завышенному содержанию S, Mn и F.

Таблица 1. Элементный состав образцов шлака производства ферроникеля

Химический элемент	Массовая доля элемента, %				
	Шлак Побужского ФНК, фракция		Шлак Никопольского ЗФ производства сплава		
	> 40 мм	< 2,5 мм	FeSi	FeMn без определения С и О	SiMn
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	-	0,24
Si	17,28	18,01	18,72	0,43	0,31
S	0,07	0,10	0,31	0,27	16,72
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	0,54
Fe	3,05	7,00	-	15,90	73,06
F	-	-	1,89	-	-
P	-	-	-	0,68	-
Pb	-	-	-	-	7,69
Sb	-	-	-	-	1,07
Sr	-	-	-	-	0,37

Шлаки НЗФ производства сплавов FeMn и SiMn по своему химическому элементному и минералогическому составу существенно отличаются от шлака Побужского ФНК и НЗФ производства сплава FeSi. Сравнение с литературными данными состава шлака НЗФ производства FeMn показало завышенное по сравнению с литературными данными [18] содержание Mn (5–75% MnO) и отсутствие оксидов Mg, Al, Si, Ca, в то время как в среднем их содержание составляет, %: MgO 5–15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5–40; SiO<sub>2</sub> 10–80; CaO 20–35 [18]. Преобладание карбидов Fe и Mn (сплав FeMn) и сульфида Fe (сплав SiMn), высокое содержание элементов Fe, Mn, S и Pb, присутствие элементов P, Sb и Sr, практическое отсутствие стеклофазы приводит к тому, что данные шлаки нельзя рассматривать как перспективные шлаковые сорбенты.

**Результаты атомно-абсорбционного анализа.** Диопсиды обычно не содержат значительного количества примесных элементов [19], однако результаты атомно-абсорбционного анализа свидетельствуют о присутствии в составе шлака ПФНК в незначительных концентрациях ионов меди —  $4,8 \cdot 10^{-4}\%$  и и кобальта —  $3,0 \cdot 10^{-3}\%$ . Опыты по десорбции данных катионов в течение суток в растворы кислоты и щелочи показали, что устанавливающиеся концентрации ионов металлов меньше норм СанПиН [20] и ГОСТ [21] (таблица 2).

**Таблица 2.** Результаты атомно-абсорбционного анализа по десорбции ионов меди и кобальта из шлака ПФНК в растворы различного состава

Элемент	Концентрация ионов металлов, мг/л			
	после десорбции в раствор		СанПиН	ГОСТ
	1 Н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 Н NaOH		
Cu <sup>2+</sup>	0	0,04	1	1
Co <sup>2+</sup>	0,08	0,05	не нормируется	0,1

**Результаты петрографического и химического спектрального исследования образцов шлака Побужского ФНК производства сплава FeNi.** Рентгенофазовый анализ показал наличие аморфной фазы в образцах шлаков Побужского ФНК и Никопольского ЗФ (производство FeSi). Элементный анализ также подтвердил наличие Na, K, O и Si, входящих в состав стеклофазы. В связи с этим проведено петрографическое исследование образцов измельченного (до 5 мм) шлака Побужского ФНК. Исследованные обломки шлака темно-серого цвета неоднородны по составу и структуре. Различаются три основных вида обломков:

1. Верхняя, быстро остывшая часть обломков на 97–99% состоит из стекла. Аморфная фаза изменяет окраску от слабо-зеленоватой, слабо-буроватой до густо-зеленоватой, буровато-зеленоватой и до темно-бурой. Показатель преломления стеклофазы  $N$  варьирует от 1,600 до 1,630. В стекле наблюдаются единичные выделения пироксенов до 20 мкм в длину. В некоторых участках стекла темно-бурой окраски наблюдается анизотропия, то есть присутствует кристаллизация, но кристаллы под оптическим микроскопом не различаются. Средний показатель преломления таких участков, суммарный для стекла и кристаллической фазы,  $N_{\text{ср}} \approx 1,670$  свидетельствует о возможном присутствии пироксенов. Местами различаются очень мелкие, «точечные» ( $\leq 4$  мкм) выделения железистых шпинелидов.

2. Средняя часть обломков состоит из зеленовато-буроватого стекла  $N \approx 1,600$ – $1,630$  и кристаллизовавшихся в нем пироксенов. Диопсид и геденбергит образуют скелетные формы выделений в виде удлиненных призм длиной 8–20 мкм, максимум 40 мкм. Также в стекле наблюдаются мелкие ( $\leq 4$  мкм) выделения зеленовато-бурых железистых шпинелидов. Количество стекла в таких обломках составляет 50–70%.

3. Нижняя, медленно остывшая часть обломков также состоит из стекла и кристаллических фаз. Различаются кристаллы пироксенов размером от 20–40 мкм до 160x20 мкм. Преобладают удлиненные призмы субпараллельные, либо беспорядочно ориентированные. Кристаллы от слабо-зеленоватых (почти бесцветных) до зеленоватых с плеохроизмом характеризуются величинами показателей преломления  $N'_p \approx 1,700 \pm 0,005$  и  $N'_g \approx 1,732 \pm 0,005$ . Использование литературных данных [22] по величинам показателей преломления для диопсида ( $N'_p=1,664$ ;  $N'_g=1,694$ ) и геденбергита ( $N'_p=1,739$ ;  $N'_g=1,757$ ) позволяет сделать вывод о том, что кристаллы относятся к твердым растворам пироксенов  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  с примерно равным содержанием

диопсидовой и геденбергитовой составляющей, то есть пироксен состава  $\text{CaO}(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Кристаллы пироксенов цементируются зеленоватой, буроватой стеклофазой. Содержание стеклофазы в таких обломках  $\approx 20\text{--}30\%$ ,  $N_{\text{стекла}} \approx 1,600\text{--}1,630$ .

Также наблюдаются идиоморфные кристаллы железистых шпинелидов размером 4–12 мкм, максимум 20 мкм. Шпинелиды имеют окраску от зеленовато-бурой до темно-бурой, либо являются непрозрачными (магнитными). Подобные шпинелиды варьируют состав от  $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$  и  $(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$  до магнетита —  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В результате петрографического исследования определен средний состав усредненной пробы, %:

Пироксены (диопсид-геденбергит)	$\approx 40\text{--}50$
Железистые шпинелиды	$\approx 10\text{--}20$
Стеклофаза	$\approx 40\text{--}50$ .

Химический спектральный анализ подтвердил соответствие оксидного состава шлака ПФНК результатам рентгенофазового и петрографического исследований (таблица 3).

**Таблица 3.** Результаты химического спектрального анализа шлака ПФНК

$\Delta m_{\text{прк}}$	$\text{SiO}_2, \%$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \%$	$\text{CaO}, \%$	$\text{MgO}, \%$
привес	50,0	9,6	15,7	6,5

Поглотительная способность шлаков как сорбентов во многом будет определяться химическим составом и, в первую очередь, присутствием стеклофазы. По данным работы [23] абсорбционная емкость неактивированных доменных шлаков за 1 сутки варьирует от 1,6 до 4,8%. Большое содержание аморфного состояния предрасполагает к проявлению шлаком ПФНК сорбционной активности.

**Результаты гамма-спектрометрического исследования шлаков.** Еще одним фактором опасности, который необходимо предварительно изучить, является радиоактивность материала, так как шлаки концентрируют в себе естественные радионуклиды. Величина удельной радиоактивности определяется двумя основными факторами: радиоактивностью исходного сырья и сорбционной способностью шлаков по отношению к радионуклидам. Радиационные характеристики шлаков очень важны, если их использовать в качестве сорбентов. Гамма-спектрометрическим методом определены удельные активности естественных радионуклидов и удельная эффективная активность шлака. Результаты представлены в таблице 4.

**Таблица 4.** Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций шлаков производства ферросплавов

Фракции шлака производства сплава	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг			Суммарная активность, Бк/кг	Удельная эффективная активность, Бк/кг
	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$		
Побужский ФНК					
FeNi < 2,5 мм	112,0	63,0	36,3	211,0	$120,0 \pm 12,5$
FeNi 10-20мм	84,3	53,1	44,5	182,0	$119,0 \pm 13,1$
FeNi > 40 мм	67,3	61,8	37,0	166,0	$116,0 \pm 13,5$
Никопольский ЗФ					
FeSi 20–40 мм	670	169	32,3	871,0	$268 \pm 26,2$
FeMn	0	0	0	0	0
SiMn	0	0	0	0	0

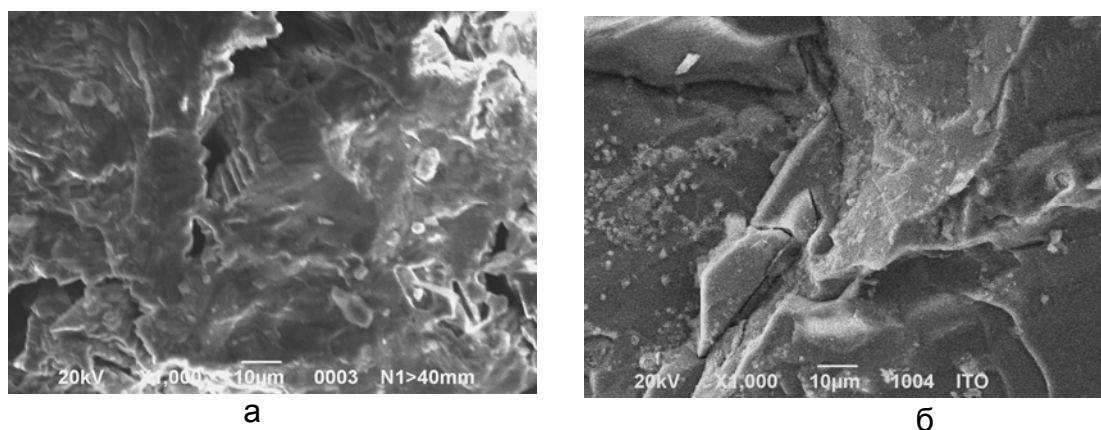


Наибольший вклад в суммарную активность вносит радионуклид  $^{40}\text{K}$ . Причем удельные активности  $^{40}\text{K}$  возрастают при повышении степени дисперсности фракций шлака ПФНК почти в два раза, что свидетельствует об увеличении сорбционной активности фракций шлака по отношению к данному радионуклиду. Удельная активность двух других радионуклидов практически не изменяется для различных фракций. Значения удельных эффективных активностей отдельных фракций приблизительно одинаковы и находятся в пределах ошибки измерений. Значения  $C_{\text{эф.}}$  определялись по формуле [24]

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

Основной вклад в величину  $C_{\text{эф.}}$ , практически во всех случаях вносит радионуклид  $^{226}\text{Ra}$ , затем —  $^{232}\text{Th}$ . Величина  $C_{\text{эф.}}$  для всех шлаков не превышает  $370 \text{ Бк}\cdot\text{кг}^{-1}$ , что соответствует I классу радиационной опасности, то есть, согласно радиационным характеристикам, исследованные шлаки могут использоваться в качестве технологических материалов: строительных материалов и сорбентов.

**Результаты исследования поверхности шлаковых частиц** с помощью растровой электронной микроскопии показали присутствие стеклофазы и редких пор на поверхности образцов шлаков Побужского ФНК и шлака НЗФ производства FeSi (рис. 6).

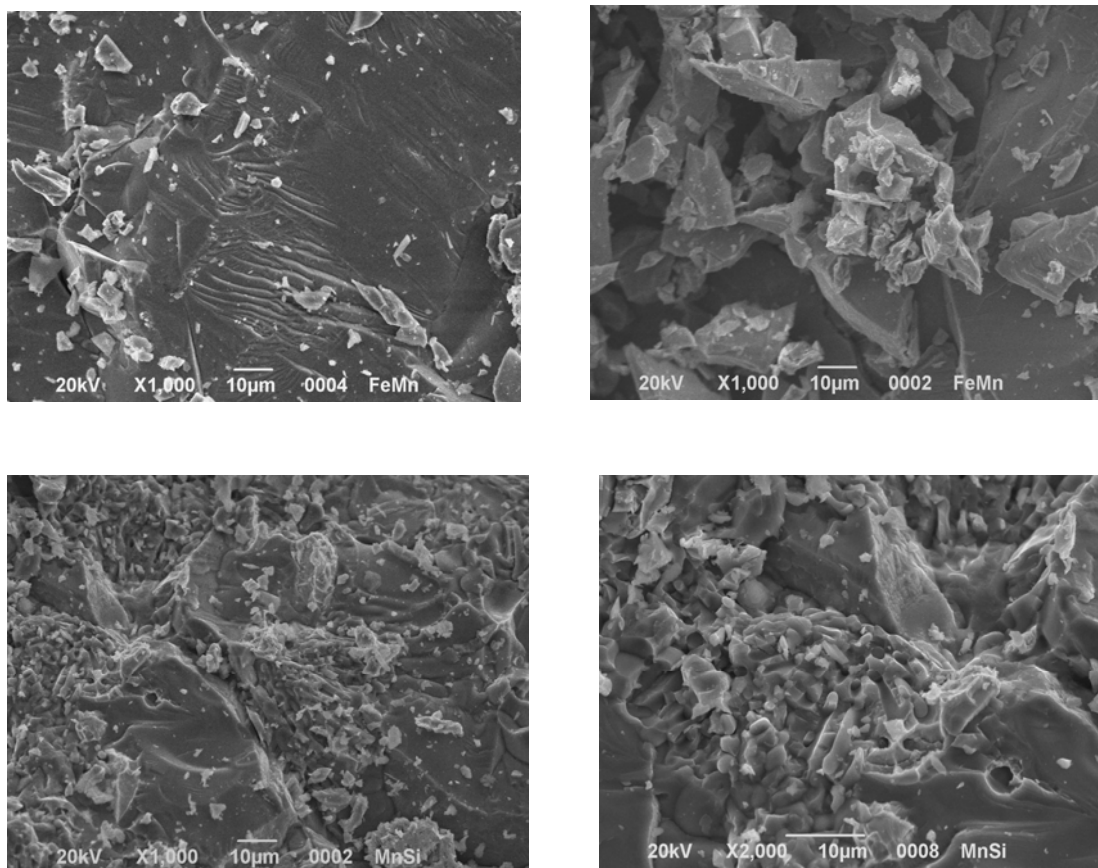


**Рис. 6.** Микрофотографии поверхности частиц: а — фракции шлака >40 мм Побужского ФНК; б — шлака НЗФ производства FeSi. Увеличение 1000

Это так называемая структурообразующая пористость, для которой размер пор соизмерим с размерами минеральных индивидов. По данным работы [25] шлаки НЗФ производства FeSi имеют очень малую открытую пористость 0,51%, поэтому их использование в качестве сорбентов не должно опираться на способность шлаков поглощать вещества только порами. Необходима предшествующая стадия активации, предусматривающая повышение сорбционной емкости.

Поверхности шлаковых частиц НЗФ производства сплавов SiMn и FeMn выглядят иначе, они практически непористые, монолитные с большим количеством осколочного материала (рис. 7).

Таким образом, сравнительный анализ элементного, оксидного и минералогического составов шлаков производства ферросплавов показал их существенное варьирование. С позиций использования шлаков в качестве сорбентов для очистки вод рекомендованы шлаки с основным минералом диопсидом, не содержащие токсичных элементов и радиационно чистые.



**Рис. 7.** Микрофотографии поверхности частиц шлаков НЗФ производства сплавов: а, б — FeMn; в, г — SiMn. Увеличение: (а-в) — 1000; г — 2000

Большое содержание стеклофазы прогнозирует значительную сорбционную емкость шлаковых сорбентов.

### Литература

1. Болдырев А.С., Добужинский В.И., Рекитар Я.А. Технический прогресс в промышленности строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1980. — 399 с.
2. Гладких К.В. Шлаки не отходы, а ценное сырье. — М.: Стройиздат, 1966. — 105 с.
3. Довгопол В.И. Экономика использования металлургических шлаков. — М.: Металлургия, 1964. — 112 с.
4. Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии. — М.: Недра, 1987. — 255 с.
5. Белянкин Д. С., Иванов Б.В., Лапин В.В. Петрография технического камня. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. — 214 с.
6. Эффективность использования промышленных отходов в строительстве/ Под ред. Я.А. Рекитара. — М.: Стройиздат, 1975. — 184 с.
7. Щербицкий Б.В., Сахаев В.Г., Ященко В.А. Интенсификация производства строительных материалов и рациональное природопользование. — К.: Будивельник, 1990. — 135 с.
8. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т.1. — М.: Изд-во МГУ, 1964.
9. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
10. 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, 1998.
11. 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// TМРМ. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1982. — Vol. 29. — P. 223–240.

12. Troitzsch U., Ellis D.J., Thompson J., Fitz-Gerald J. Crystal structural changes in titanite along the join (Ti O)-(Al F)// European Journal of Mineralogy, 1999. — Vol. 11. — P. 955–965.
13. Shoemaker B., Shoemaker D. Crystal structure and superstructure of the k phase,  $Mn_{77}Fe_4Si_{19}$ // Acta Crystallogr., 1977. — Vol. 33. — P. 743–754.
14. Wood I.G., Vocadlo L., Knight K.S., Dobson D. P., Marshall W.G., Price G. D., Brodholt J. Thermal expansion and crystal structure of cementite,  $Fe_3C$ , between 4 and 600 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction// Journal of Applied Crystallography, 2004. — Vol. 37. — P. 82–90.
15. Karen P., Fjellvag H., Kjekshus A., Andresen A.F. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides  $Mn_{23}C_6$ ,  $Mn_5C_2$  and  $Mn_7C_3$ // Acta Chemica Scandinavica, 1991. — Vol. 45. — P. 549–557.
16. Spinat P., Fruchart R., Kabbani M., Herpin P. Structure de  $Mn_5SiC$ // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie, 1970. — Vol. 93. — P. 171–184.
17. Keller-Besrest F., Collin G. Structural aspects of the alpha transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase// Journal of Solid State Chemistry, 1990. — Vol. 84. — P. 194–210.
18. Jahanshahi S., Sun S., Zhang L. Recent developments in physico-chemical characterization and modeling of ferroalloys slag systems // The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. — No 10. — P. 529–540.
19. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К. Фрея. — Л.: Недра, 1985. — 511 с.
20. Державний СанПіН «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання».
21. ГОСТ 28-74-82. Вода питьевая.
22. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. — К.: Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. — 687 с.
23. Hegmon R.R., Ryan P.F. The polishing resistance of selected slag aggregates // National Slag Assotiation. Rep. No. S37, 2009. — 10 p.
24. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизированных излучений. — К., 1998. — 159 с.
25. 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. Nikopol' Ferroalloy Plant., 1984. — No 8. — P. 29–30.

© Даценко В. В., Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н., 2010

Поступила в редакцию 15.06.2009 г.

УДК 661.521.66.065.5:661.185

**Посторонко А.И.** (Украинская инженерно-педагогическая академия)

### **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ**

*Исследованием установлено, что наиболее замедляет рост кристаллов хлористого аммония сульфопон и сульфоуреид. Поэтому в дальнейшем были проведены опыты с этими ПАВ с целью изучения влияния сульфопона и сульфоуреида на слеживаемость хлористого аммония. Показано, что исследованные добавки можно рекомендовать к промышленным испытаниям.*

*Ключевые слова: хлористый аммоний, поверхностно-активные вещества (ПАВ), насыщенные водные растворы, кристаллизация.*

Большинство неорганических солей при длительном хранении склонны к слеживанию из-за гигроскопичности и изменению дисперсного состава