

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, $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11-654, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside), 41-1370, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид, обогащенный кальцием) и др. Все эти карточки соответствуют представителям широкого класса

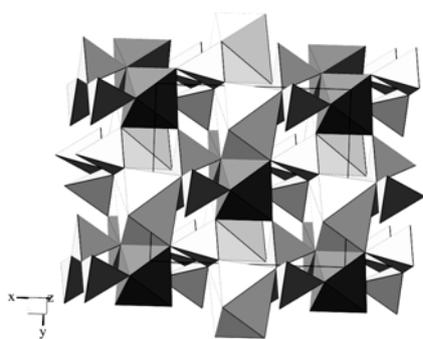


Рис. 1. Структура диопсида по данным [11] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a=9,750$; $b=8,926$; $c=5,251E$; $\beta=105,90^\circ$)

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

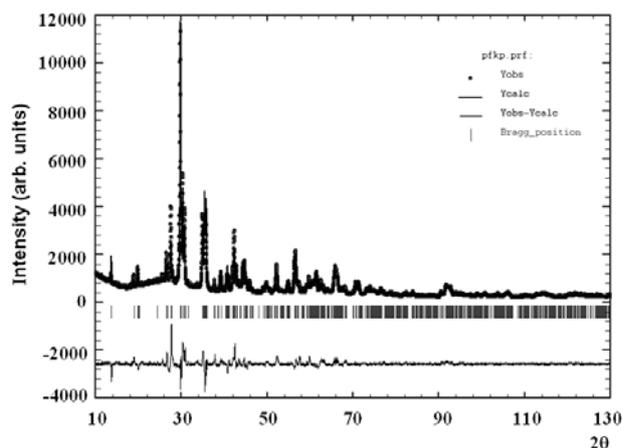


Рис. 2. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы фракции (<2,5 мкм) образца шлака ПФК производства сплава FeNi

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.

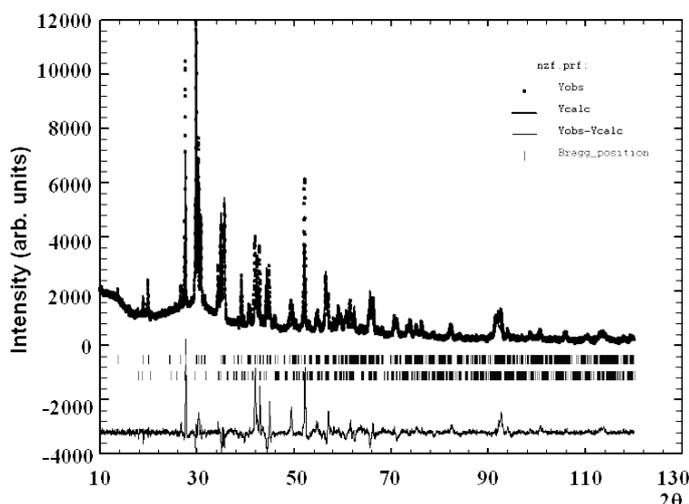


Рис. 3. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограммы образца шлака НЗФ производства сплава FeSi

значениями параметров решетки и отличным от заданного распределением катионов по позициям, однако вследствие очень малых различий в параметрах решетки уточнение такой системы как неоднородной практически невозможно. Анализ микроструктурных характеристик, полученных в результате уточнения, показал, что размерный эффект (то есть уменьшение размеров кристаллитов) в обоих образцах не наблюдается, но наблюдаются значительные микронарушения (деформации

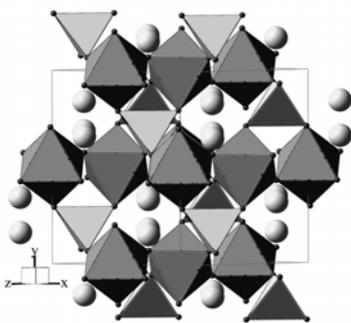


Рис. 4. Структура титанита по данным [12] (моноклинный, пр. гр. $C2/c$, $a = 6,533$; $b = 8,672$; $c = 7,051\text{Å}$; $\beta = 114,03^\circ$)

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 несколько 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.

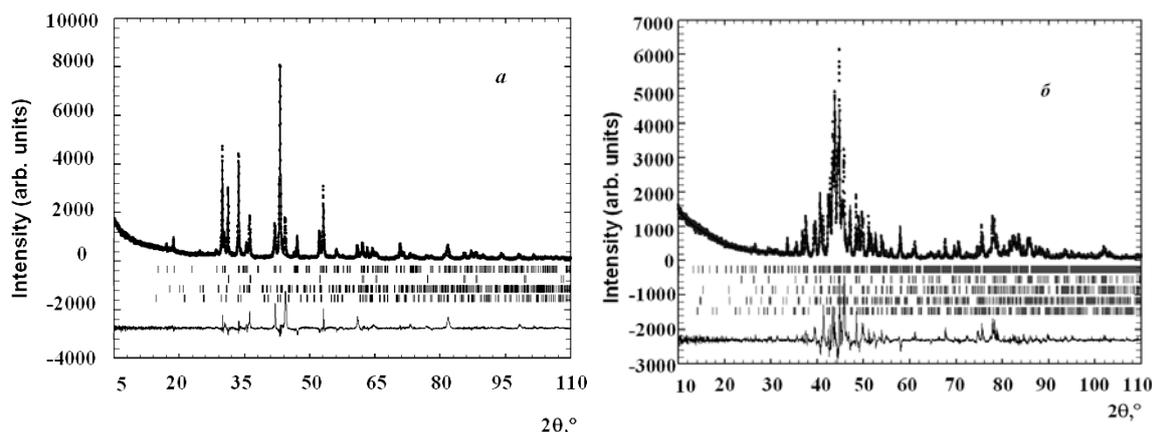


Рис. 5. Результаты уточнения по методу Ритвельда дифрактограмм образцов шлака производства сплавов: *a* — FeMn; *б* — SiMn

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; Al₂O₃ 5–40; SiO₂ 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 ₂ SO ₄	1 Н NaOH		
Cu ²⁺	0	0,04	1	1
Co ²⁺	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, $N_{ср} \approx 1,670$ свидетельствует о возможном присутствии пироксенов. Местами различаются очень мелкие, «точечные» (≤ 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 (≤ 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 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ с примерно равным содержанием

диопсидовой и геденбергитовой составляющей, то есть пироксен состава $\text{CaO} \cdot (\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. 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}K	^{226}Ra	^{232}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}K . Причем удельные активности ^{40}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}Ra , затем — ^{232}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).

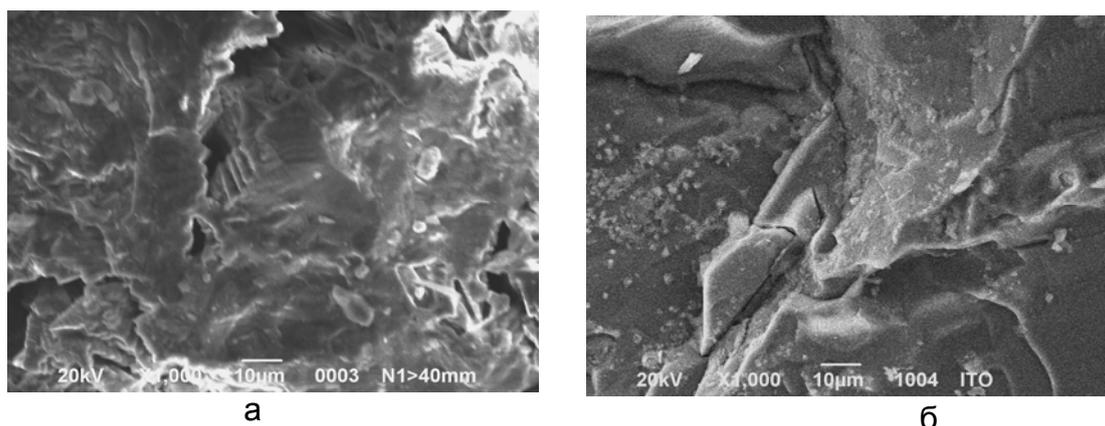


Рис. 6. Микрофотографии поверхности частиц: а — фракции шлака >40 мм Побужского ФНК; б — шлака НЗФ производства FeSi. Увеличение 1000

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.

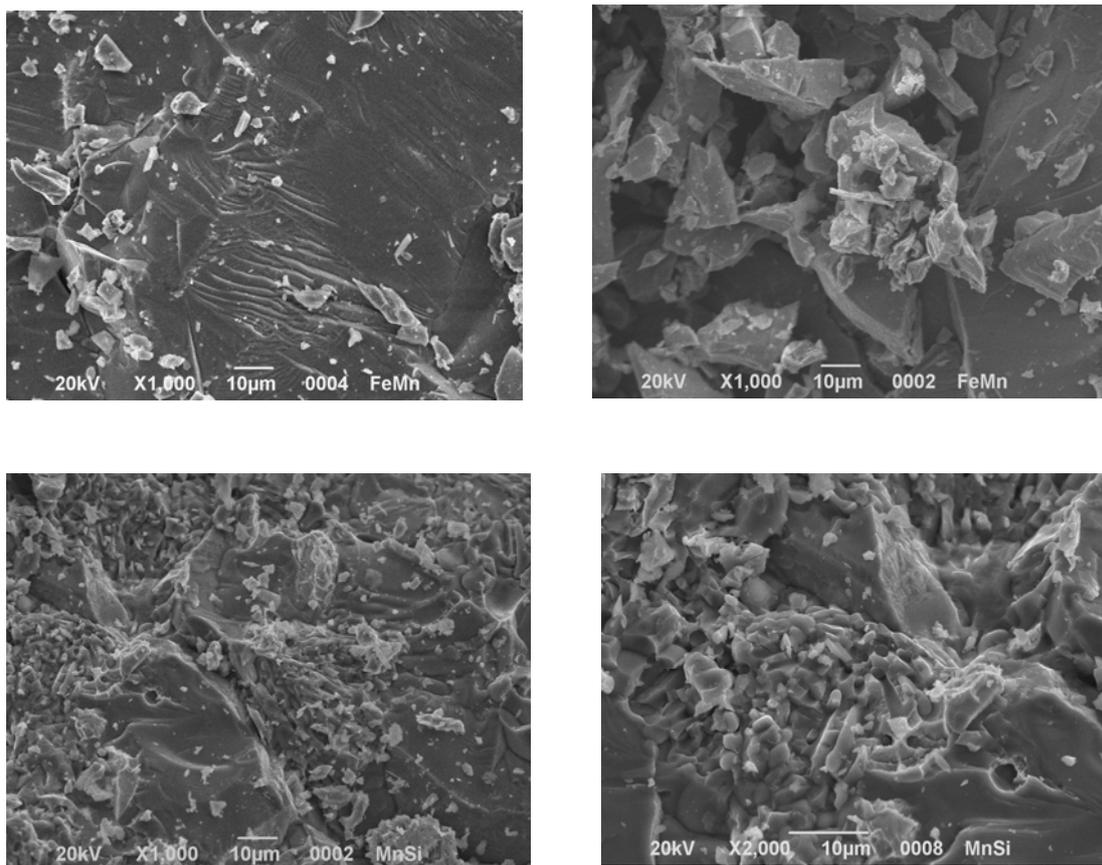


Рис. 7. Микрофотографии поверхности частиц шлаков НЗФ производства сплавов: а, б — FeMn; в, г — SiMn. Увеличение: (а-в) — 1000; г — 2000

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.: Metallurgizdat, 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