

ТОКСИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ

¹ Харківський національний автомобільно-дорожній університет

² Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Анотація

Визначено клас небезпеки фракцій відвальних доменних шлаків та обґрунтовано шляхи їх утилізації. Шлаки складаються із силікатних мінералів трьох систем: CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і CaO-MgO-SiO_2 . Як елементи-домішки у шлаках знайдені S, F, Cl, P, Mn і Ti. Усі досліджені фракції доменних шлаків належать до III класу небезпеки (помірно небезпечні).

Ключові слова: доменний шлак, мінерал, токсичність, клас небезпеки, утилізація.

Abstract

The hazard class of fractions of dump blast furnace slags is determined and the ways of their utilization are substantiated. Slag consists of silicate minerals of three systems: CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and CaO-MgO-SiO_2 . S, F, Cl, P, Mn, and Ti were found as impurity elements in slags. All investigated fractions of blast-furnace slags belong to the III class of hazard (moderately hazardous).

Keywords: blast furnace slag, mineral, toxicity, hazard class, recycling.

Вступ

Вирішення екологічних проблем, упровадження переробки та утилізації шлакових відвалів металургійних комбінатів можуть зберегти ресурси й мінімізувати забруднення навколишнього середовища [1]. Напрями застосування шлаків різноманітні. Металургійні шлаки використовують як щебінь для дорожнього виробництва, наповнювач бетону й компонент сировинної суміші у виробництві різноманітних в'язучих матеріалів [2, 3]. Перспективно використовувати шлаки як сорбенти в технологіях очищення стічних вод [4]. Хімічний та мінеральний склад шлаків впливає на напрям їх утилізації. Кількість забруднювальних елементів не завжди відповідає хімічному складу, тому необхідно проводити випробування шлаків на вилюговування, що дає змогу прогнозувати їхню поведінку в різних середовищах [5].

Метою дослідження є визначення класу небезпеки відвальних доменних шлаків металургійних комбінатів України, що дає можливість обґрунтувати напрям їх утилізації. Розглянуто фракції шлаків, для яких зареєстрована підвищена гідралічна активність [3]: ПАТ Дніпровський металургійний комбінат (ДМК) (середня проба), ПАТ АрселорМіттал Кривий Ріг» (АрселорМіттал) (середня проба), ПАТ Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» (ММК) (фракція 2,5-5 мм), ПАТ Алчевський металургійний комбінат (АМК) (фракція > 10 мм).

Методи дослідження

Розділення шлаків на гранулометричні фракції проводили за допомогою набору сит.

Мінеральний склад фракції шлаків визначали за допомогою рентгенофазового аналізу з використанням порошкового дифрактометра Siemens D500.

Хімічний елементний склад фракцій шлаків визначали електронно-зондовим мікроаналізом (ЕРМА) на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою мікрорентгенівського аналізу INCA.

Для кількісної оцінки впливу шлаків на довкілля застосовували розрахункову методику визначення класу небезпечності промислових відходів із використанням індексу токсичності [6]. Спочатку розраховували індекси токсичності K_i хімічних інгредієнтів, які входять до складу шлаків:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0.1F + C_s)}, \quad (1)$$

де $\lg(LD_{50})$ – логарифм середньої смертельної дози хімічної сполуки при введенні у шлунок; S – коефіцієнт, який відображає розчинність хімічного інгредієнта у воді; F – коефіцієнт летючості речовини; C_s – кількість даної сполуки в загальній масі відходу, в т/т; i – порядковий номер інгредієнта.

Якщо відсутні значення LD_{50} для інгредієнтів шлаків, але відомо, що компоненти відходів мають певний клас небезпеки та при цьому наявні в повітрі робочої зони [7], тоді у формулу (1) підставляють умовні величини LD_{50} , визначені за показниками класу небезпеки в повітрі робочої зони: I клас небезпеки $\lg LD_{50} = 1,176$ ($K_{\Sigma} < 1,3$); II – $2,176$ ($K_{\Sigma} = 1,3-3,3$); III – $3,699$ ($K_{\Sigma} = 3,4-10$); IV – $3,778$ ($K_{\Sigma} > 10$) [8].

Після розрахунку K_i для інгредієнтів відходу обирають не більше 3, але не менше 2 провідних, які мають найменші K_i . Повинні виконуватися умови: $K_1 < K_2 < K_3$ і $2K_1 > K_3$. Сумарний індекс небезпеки K_{Σ} розраховують за формулою:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, n \leq 3. \quad (2)$$

Якщо умова $2K_1 > K_3$ не виконується, то розрахунок K_{Σ} ведуть за значеннями K_1 і K_2 . Після розрахунку індексу небезпеки визначають клас небезпеки відходів. Для досліджених фракцій доменних шлаків прийняті такі умови [8]:

– алюмосилікати Ca і Mg належать до III класу небезпеки в повітрі робочої зони, тому $\lg(LD_{50})=3,699$; вищевказані сполуки нерозчинні й летючі ($S=0$ і $F=0$). Таким чином, при розрахунку K_i враховується тільки вміст мінералів у шлаку C_B ;

– кальцит і гіпс належать до IV класу небезпеки в повітрі робочої зони, тому $\lg(LD_{50})=3,778$; коефіцієнт розчинності S для кальциту дорівнює $0,000012$, для гіпсу – $0,002$.

Результати дослідження

Мінералогічний склад фракцій доменних шлаків

У ході проведення рентгенофазового аналізу в складі доменних шлаків виявлено силікатні мінерали трьох систем (табл. 1). До мінералів системи CaO–SiO₂ належить ранкініт 3CaO·2SiO₂, бредигіт α -2CaO·SiO₂ і псевдоволластоніт α -CaO·SiO₂. Бредигіт є α -модифікацією беліту з високою гідралічною активністю. Гідралічні властивості β -модифікації менш виражені. Псевдоволластоніт метастабільний, що зумовлює його гідралічну активність при повільному твердінні. Геленіт 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ належить до потрійної системи CaO–Al₂O₃–SiO₂, не має в'язучих властивостей. Окерманіт 2CaO·MgO·2SiO₂ належить до системи CaO–MgO–SiO₂, виявляє незначну гідралічну активність. Геленіт і окерманіт є ізоструктурними мінералами, в яких можливе заміщення Mg і Al перехідними металами.

Доменні шлаки можуть використовуватися у виробництві в'язучих матеріалів за двома основними напрямками: як сировинний компонент виробництва портландцементного клінкеру; у виробництві шлакопортландцементу (ШПЦ) шляхом спільного помелу цементного клінкеру й шлаку. У першому випадку при високотемпературній обробці гідралічна активність мінералів шлаків має обмежене значення. Головним чинником є оксидний склад шлаків, який має бути близьким до оксидного складу сировинних компонентів.

Другий варіант використання доменних шлаків у виробництві в'язучих речовин передбачає використання початкового гідралічного потенціалу шлаку, оскільки за відсутності випалу кількості склоподібної та кристалічної фаз залишаються незмінними. При твердінні силікати кальцію гідратуються з утворенням гідросилікатів Ca.

Елементний склад відвальних доменних шлаків

Результати електронно-зондового мікроаналізу добре узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу за більшістю елементів (табл. 1). Відхилення спостерігаються для елементів-домішок. Відзначено розбіжності мінералогічного й елементного складів доменного шлаку ММК (фракція 2,5–5,0 мм): в елементному складі відсутній F, проте фторвмісні мінерали зареєстровані. Із цього можна зробити припущення про заміщення F у цих фазах гідроксильними групами. S і Mn є в елементному аналізі. Можливо, S наявна у вигляді нестійких сульфідів або

Таблиця 1. Вихідні дані для розрахунку індексів токсичності компонентів доменних шлаків

№	Фаза	C_b , т/т	K_i
Відвальний доменний шлак ДМК, середня проба			
6	*Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигіт	0,078	47,4
7	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ геленіт	0,33	11,2
8	*Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманіт	0,042	88,1
9	*CaSiO ₃ псевдололастоніт	0,165	22,4
10	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкініт	0,055	67,3
11	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ мервініт	0,24	15,4
Відвальний доменний шлак «АрселорМіттал», середня проба			
12	*Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигіт	0,016	231,2
13	*Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманіт	0,1	36,1
14	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкініт	0,16	23,1
15	*β-Ca ₂ SiO ₄ ларніт	0,32	11,6
16	MnFe ₂ O ₄ яacobіт	0,085	43,5
17	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ сребродольскіт	0,298	12,4
18	KAlSi ₃ O ₈ мікроклін	0,025	147,1
Відвальний доменний шлак ММК, фракція 2,5–5,0 мм			
26	SiO ₂ кварц	0,245	15,1
27	*Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигіт	0,039	94,8
28	*Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманіт	0,244	15,2
29	*CaSiO ₃ псевдололастоніт	0,0539	68,6
30	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкініт	0,12	30,8
31	KAlSi ₃ O ₈ мікроклін	0,15	24,7
32	(Mg _{0,56} Fe _{0,44}) ₂ (Si ₂ O ₆) енстатит	0,085	43,5
33	K _{0,94} Na _{0,06} Al _{1,83} Fe _{0,17} Mg _{0,03} (Al _{0,91} Si _{3,09} O ₁₀)(OH) _{1,65} O _{0,12} F _{0,23} мусковіт	0,065	56,9
Відвальний доменний шлак АМК, фракція >10 мм			
34	CaCO ₃ кальцит	0,026	145,2
35	*Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈ бредигіт	0,087	42,5
36	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ геленіт	0,318	11,63
37	*Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ окерманіт	0,147	25,2
38	*CaSiO ₃ псевдололастоніт	0,197	18,78
39	Ca ₃ Si ₂ O ₇ ранкініт	0,138	26,8
40	CaSO ₄ ·2H ₂ O гіпс	0,038	94,45
41	KAlSi ₃ O ₈ мікроклін	0,027	137
42	Ca _{19,06} (Al _{8,82} Mg _{2,71} Fe _{1,45} Ti _{0,16})(SiO ₄) ₁₀ (Si ₂ O ₇) ₄ O(OH)(OH) _{6,56} F _{1,44} везувіаніт	0,011	336,27

* Гідралічно активні мінерали

гідросульфід кальцію чи феруму. Результати хімічного аналізу фракції > 10 мм шлаку АМК також мають певну розбіжність із даними рентгенофазового аналізу. Елементний аналіз додатково показав наявність у фракції Mn, Cl за відсутності F, зареєстрованого в мінералі везувіаніті. Масова частка S вище, ніж очікується за вмістом гіпсу. Таким чином, можна зробити припущення про те, що елементи-домішки можуть сорбуватися поверхнею частинок мінералів чи бути в аморфній частині зразків. Виявлені елементи-домішки через невисоку токсичність і малий вміст не можуть визначати небезпеку шлаків.

Оцінка небезпеки доменних шлаків із погляду їх подальшої утилізації проводилася за силікатами й алюмосилікатами Ca (Mg) із високим масовим вмістом. У таблиці 1 наведено вихідні дані та розрахункові значення K_i компонентів шлаків, відповідно до яких розраховано сумарний індекс небезпеки шлаку (табл. 2). Для трьох найменших індексів токсичності K_1 , K_2 і K_3 не виконувалась умова $2K_1 > K_3$, тому сумарний індекс небезпеки розраховувався за значеннями K_1 і K_2 . Усі досліджені фракції доменних шлаків належать до III класу небезпеки (помірно небезпечні). Практично для всіх зразків розрахунок K_{Σ} проведено за силікатами Ca і Mg, одним з інгредієнтів для

розрахунку K_{Σ} був геленіт – алюмосилікат Са. Винятком є середня проба відвального доменного шлаку «АрселорМіттал», для якого розрахунок K_{Σ} проведено за сребродольскітом $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Таблиця 2. Сумарні індекси небезпеки доменних шлаків

Шлак, фракція	Сумарний індекс небезпеки, K_{Σ}	Клас небезпеки
ДМК, середня проба	6,7	III
«АрселорМіттал», середня проба	6,0	III
ММК, 2,5-5,0 мм	7,6	III
АМК, > 5 мм	7,6	III

Помірно небезпечні доменні шлаки можуть бути утилізовані як сорбенти, використовуватися у виробництві будівельних матеріалів: як вторинна сировина в будівельній галузі при переробці та гідратації. У цьому разі забезпечуються умови для зниження вмісту токсичних компонентів у готовій продукції до відповідності IV класу небезпеки.

Висновки

У фракціях доменних шлаків виявлено силікатні матеріали трьох систем: CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і CaO-MgO-SiO_2 . Визначено досить високу гідравлічну активність фракцій шлаку за вмістом гідравлічно активних мінералів: бредигіту, ларніту, окерманіту, псевдоволостоніту. У шлаках знайдено елементи-домішки S, F, Cl, P, Mn і Ti. Установлено, що всі досліджені фракції доменних шлаків належать до III класу небезпеки (помірно небезпечні). Досліджені шлакові фракції можуть використовуватися як сорбенти при очищенні стічних вод та вторинна сировина у виробництві в'язучих матеріалів при випалюванні й гідратації, що забезпечує зниження вмісту токсичних компонентів у готовій продукції до відповідності IV класу небезпеки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Reuter M. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes / M. Reuter, Y. Xiao, U. Boin // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. – P. 349–356.
2. Hybská H. Ecotoxicity of concretes with granulated slag from gray iron pilot production as filler / H. Hybská, E. Hroncová, Yu. Ladomerský, K. Balco, J. Mitterpach // Materials. – 2017. – Vol. 10, N5. – 505.
3. Khobotova E. B. Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag / E. B. Khobotova, V. I. Larin, Yu. S. Kaliuzhna, O. G. Storchak // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – N 5. – 160–167.
4. Хоботова Э. Б. Вторичное использование металлургических шлаков в качестве сорбентов при очистке сточных вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская // Черные металлы. – 2019. – N 7. – С. 55–61.
5. Piatak N. M. Characteristics and environmental aspects of slag: a review/ N. M. Piatak, M. B. Parsons, R. R. Seal // Appl. Geochem. – 2015. – N 5. – P. 236–266.
6. ДСанПіН 2.2.7.029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. Введ. 1999-07-01. – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 1999. – 23 с.
7. Наказ МОЗ 1596. Гігієнічні регламенти хімічних речовин у повітрі робочої зони. Введ. 17.07.2020. – Київ: Міністерство охорони здоров'я України, 2020. – 48 с.
8. Классификатор № 4286—87. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов. Введ. 1987-05-13. – М.: Мин. здравоохранения СССР, 1987. – 14 с.

Шуліченко Олена Миколаївна — провідний інженер, кафедра хімічного матеріалознавства, ХНУ імені В.Н.Каразіна, м. Харків, e-mail: shulichenko@karazin.ua

Shulichenko Olena Mykolayivna — Leading Engineer, Department of Chemical Materials Science, V.N. Karazin KhNU, Kharkiv, e-mail: shulichenko@karazin.ua