

ЕКОЛОГІЯ

УДК 504.064.45

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2019.84.0.88

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ

Хоботова Е.Б.¹, Грайворонська І.В.¹,¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. З метою обґрунтування принципової можливості використання в якості сорбенту металургійного шлаку виробництва сплаву FeNi Побузького феронікелевого комбінату, проведено дослідження мінерального, елементного і радіонуклідного складу шлаку. Показано відсутність токсичних елементів, наявність у складі алюмосилікатів кальцію і магнію (мінерал діоксид), наявність аморфного стану речовин, відповідність вимогам норм радіаційної безпеки (I клас радіаційної небезпечності), стабільність у рідкій фазі. Вивчено сорбційну активність шлаку по відношенню до органічних сполук на прикладі барвника метиленового синього (МС). Визначено оптимальні умови активації шлаку: активуючий агент – розчин 0,5 М H₂SO₄; температура 20 °С. Величина адсорбції шлаку за 10 діб досягає максимального значення 0,194 мг/г, що відповідає 96,9 % очищення розчину від МС за відсутності його десорбції. Шлак проявляє сорбційну активність по відношенню до органічних сполук за рахунок великої площі поверхні й наявності аморфної фази і може застосовуватися як адсорбент у технологічних процесах.

Ключові слова: сорбція, металургійний шлак, хімічний склад, аморфна фаза, величина адсорбції, активація, ефективність очищення.

Вступ

Скидання відпрацьованих технологічних розчинів у водойми зумовлює забруднення навколишнього середовища і зменшення ресурсів чистої прісної води. Сучасним ефективним способом очищення стічних вод є сорбційні технології. Перевагами сорбційного процесу є: висока ефективність, можливість очищення багатоконпонентних стічних вод, забезпечення сталості сорбційної ємності поглинача і можливість його регенерації, що забезпечує циклічність технології. Економічна ефективність сорбційної очистки промислових стічних вод від забруднювачів неорганічного й органічного походження підвищується у разі використання в якості сорбентів природних сполук, дешевих матеріалів, побічних продуктів і відходів виробництва. В останньому випадку одночасно вирішується актуальна проблема комплексного використання і повної утилізації промислових відходів.

Аналіз публікацій

Природні сорбенти та їх модифіковані форми можуть використовуватися для очищення стічних вод від органічних забруднювачів. Морські й озерні донні відкладення можуть використовуватися [1] як сорбенти при очищенні вод від органічних барвників з молекулярною масою 100–700 г/моль. Ефективність процесу є високою в області низьких і ультранизьких концентрацій сорбатів. Термоден-

структивна модифікація торфу під дією мікрохвильового випромінювання дозволила [2] отримати гідрофобний сорбент, рекомендований для очищення вод від нафтопродуктів.

Сорбційно-активні матеріали техногенного походження мають велике значення для промислової екології при очищенні стічних вод. У багатьох випадках промислові відходи за сорбційною активністю перевищують чисті реагенти за рахунок комплексності впливу. Використання відходів як сорбентів дозволяє одночасно вирішити дві проблеми: очищення стічних вод і збільшення повноти використання мінеральних ресурсів у разі скорочення обсягів відвалів. Перспективним напрямом утилізації відходів є соактивація суміші різних відходів з дешевим низькосортним природним вугіллям. Отримане активоване вугілля [3] є ефективним сорбентом сполук важких металів (ВМ) із забруднених природних і промислових вод.

В основу багатьох технологічних процесів покладена сорбція забруднюючих речовин на шлаках різного походження. Авторами роботи [4] отримано сорбенти на основі Mg-Fe шлаків, що рекомендовані для очищення стоків кольорової металургії. Розроблено [5] композиційний іонообмінний матеріал на основі гальваношламів, гранульованих за допомогою органічних полімерів. Ступінь очищення стічних вод від іонів ВМ розробленими сорбентами становить до 87 %.

Реагентами-осаджувачами і сорбентами для очищення стічних вод можуть служити техногенні відходи ТЕС. Наприклад, карбонатами кальцію і магнію, що утворюються в цехах хімічної водопідготовки ТЕС, можна як осадити ВМ у вигляді карбонатів, так і сорбувати отриманим осадом іони ВМ [6]. Термічна модифікація осадів дозволяє збільшити ступінь очищення стічних вод від іонів ВМ. Ефективність очищення від іонів Fe^{3+} становить 99 % [7]. Золи від спалювання вугілля також володіють сорбційними властивостями [8].

Металургійні шлаки найчастіше виявляють сорбційну активність по відношенню до іонів ВМ. Доменні та сталеплавильні шлаки і їх модифікації, отримані при обробці демінералізованою водою і розведеним розчином HCl , показали високу сорбційну активність по відношенню до іонів $Cu(II)$ і $Pb(II)$ [9]. Сталеплавильний шлак запропоновано [10] використовувати для сорбційної очистки ґрунту від сорбатів неорганічного і органічного походження.

Перспективними є сорбенти штучного походження. Пористі металоорганічні сорбенти з розвинутою поверхнею і щепленими функціональними групами є сорбентами барвників і ВМ з рідких і газоподібних середовищ [11]. Гібридний сорбент [12], отриманий іммобілізацією бентоніту в пористу структуру хітозану, має високу селективність вилучення цезію на тлі катіонів лужних і лужноземельних металів, піддається рециркуляції при обробці розчином HCl і $MgCl_2$. Волокнисті сорбенти на основі суміші термопластичних полімерів [13] можуть використовуватися для збору нафти і нафтопродуктів із поверхні води і ґрунту. Проблема використання промислових відходів в якості сорбентів забруднювачів стічних вод зводиться до вирішення основних завдань: наукове дослідження хімічного складу відходів, виявлення токсичних компонентів; вивчення структури поверхні відходів та їх стабільності в рідких фазах; визначення величини адсорбції промислових відходів за різними сполуками. Комплексне вирішення цих завдань дозволить зробити рекомендації щодо практичного використання конкретного промислового відходу в сорбційних технологіях.

Мета і постановка завдання

Метою дослідження є обґрунтування принципової можливості використання в якості сорбенту металургійного шлаку виро-

бництва сплаву $FeNi$ ТОВ «Побузький феро-нікелевий комбінат», Україна (ПФК), і підвищення його сорбційної активності по відношенню до органічних сполук.

Методика досліджень

Зразки шлаку попередньо подрібнювалися на конусній і валковій дробарках. Методами дослідження були рентгенофазовий, гамма-спектрометричний, спектрофотометричний аналіз і електронно-зондовий мікроаналіз.

Мінеральний склад зразків шлаку визначено рентгенофазовим аналізом на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Пошук фаз виконаний за картотекою PDF-1 [14], після чого рентгенограми розраховані за методом Ритвельда.

Елементний аналіз зразків шлаку визначено методом електронно-зондового мікроаналізу EPMA. Локальність аналізу по глибині 5 мкм. Відхилення у визначенні масових часток мінералів і елементів не перевищували 8,5 %. Структура поверхні шлаків вивчена за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV.

Гамма-спектрометричний аналіз шлаку виконаний за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С». Похибка вимірювання не перевищувала 25 %.

Сорбційні властивості зразків шлаку вивчалися спектрофотометричним методом за допомогою SPEKOL 11. Концентрації органічного барвника – метиленового синього (МС) визначені з похибкою, яка не перевищує 5 %.

Мінеральний склад шлаку ПФК

Дифрактограми, які уточнені за методом Ритвельда, подрібненого (<2,5 мм) і не подрібненого (> 20 мм) шлаку ПФК подібні (рис. 1) і відповідають наявності фаз: $Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$ (Diopside aluminian), $CaMg(SiO_3)_2$ (Diopside), $CaMgSi_2O_6$ (діопсид, збагачений кальцієм). Різновиди діопсиду відносяться до клінопіроксенів, які є силікатами або алюмосилікатами. Структуру діопсиду приведено на рис. 2. Силікатні тетраедри об'єднані у трійки, при цьому ребро одного тетраедра пов'язане з вершинами двох сусідніх тетраедрів. Трійки тетраедрів розташовані у проміжках між шарами, що складаються з магнієвих октаедрів (темніші) і перекручених кальцієвих восьмивершинників (світлі). Шарувата структура діопсиду може привертати до прояву їм сорбційних властивостей.

Зразки шлаку, сухий і витриманий у воді протягом 1 місяця, подібні один до одного і містять одну або кілька фаз зі структурою діопсиду. Кожна з катіонних позицій може мати декілька елементів. У зразку шлаку, обробленому водою, міститься 92,4 % діопсиду, також виявлено додаткові фази (табл. 1). Наявність кварцу і альбіту може бути пов'язана з вимиванням поверхневих дисперсних складових у розчин. Маргарит і іліт утво-

рюються при хімічній взаємодії зразка з водою.

Хвилястий характер обох дифрактограм дозволяє припустити, що у зразках міститься склоподібний матеріал. Мікроскопічний аналіз вологого зразка виявив наявність безбарвних краплеподібних аморфних частинок. Наявність аморфної компоненти зазвичай підвищує сорбційні властивості мінералів.

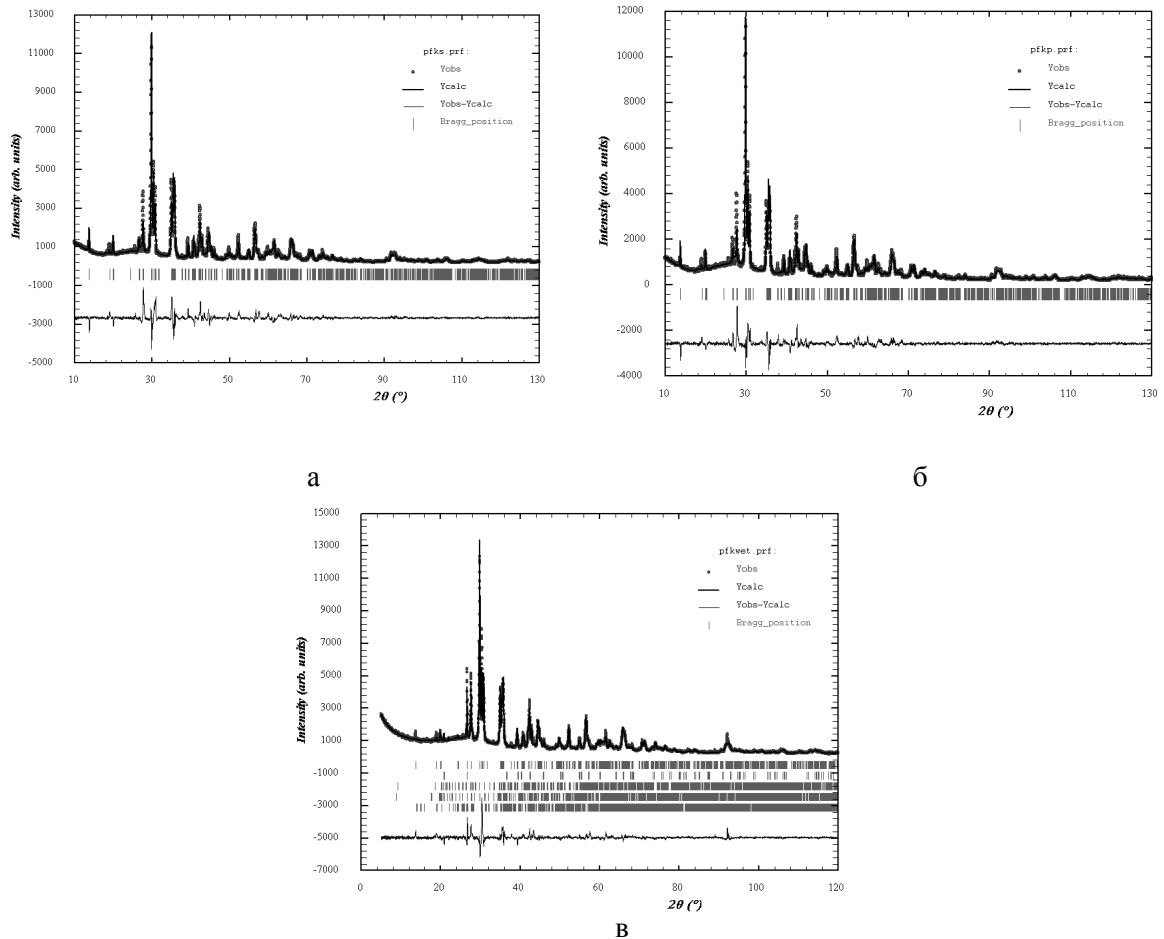


Рис. 1. Дифрактограми фракцій шлаку ПФК, мм: а – 20; б – <2,5; в – <2,5 і витриманого у воді

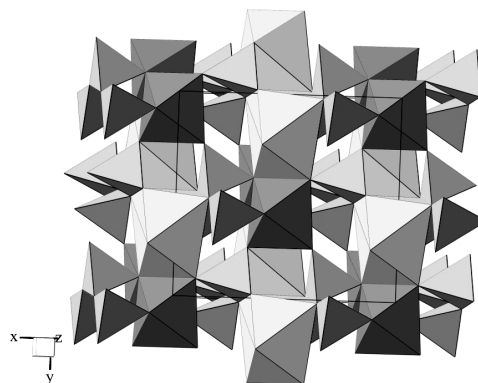
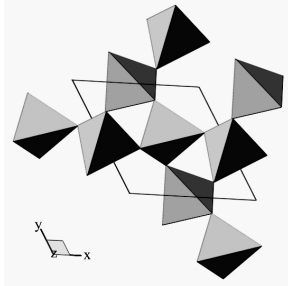
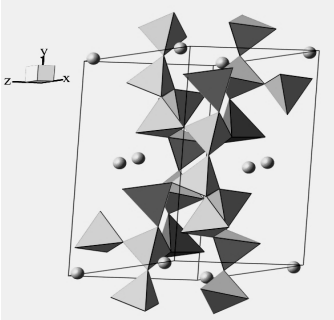
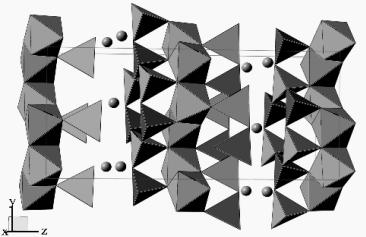
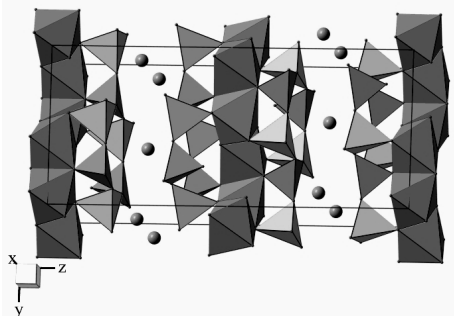


Рис. 2. Структура діопсиду: моноклінна решітка, $C2/c$; $a=9,750$; $b=8,926$; $c=5,251$ Å; $\beta=105,90^\circ$

Таблиця 1 – Додаткові мінеральні фази фракції шлаку ПФК <2,5 мм, що витриманий у воді

Назва і формула мінералу	Вміст у зразку, %	Структура мінералу	Параметри кристалічної решітки
Кварц SiO_2	3,1		Тригональна, $P3_221$, $a=4,8915$; $c=5,3885$; $\gamma=120^\circ$
Альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1,9		Триклінна, $C-1$; $a=8,137$; $b=12,787$; $c=7,157 \text{ \AA}$; $\alpha=94,245$; $\beta=116,605$; $\gamma=87,809^\circ$
Маргарит $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})$ (OH) ₂	1,8		Моноклінна, Cc ; $a=5,108$ (1); $b=8,844$ (2); $c=19,1560$ (30); $\alpha=90$; $\beta=95,48$ (2); $\gamma=90^\circ$
Ілліт $\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$	0,9		Моноклінна, $C2/c$; $a=5,223$; $b=9,018$; $c=20,143 \text{ \AA}$; $\beta=95,66^\circ$

Головний мінерал шлаку – діоксид – дозволяє розрахувати показники його кислотно-основних властивостей: модулі кислотності (Мк) і основності (Мо), які, відповідно, рівні відноsinам сум масових часток кислих ($\text{SiO}_2 - 56\%$) і основних оксидів ($\text{CaO} + \text{MgO} = 26\% + 18\%$) і навпаки. Згідно з результатами розрахунку модулів: $\text{Mk} = 1,27$ і $\text{Mo} = 0,70$, шлак відноситься до кислих. Кислі розплави зазвичай тверднуть з утворенням скла. В даному випадку це підтверджувалося дифрактограмами і мікрофотографіями, на яких добре видно склофазу і рідкісні пори на поверхні неподрібненого зразка (рис. 3, а).

Елементний склад шлаку ПФК

Результати електронно-зондового мікроскопічного аналізу (табл. 2) добре узгоджуються з мінеральним складом шлаку. Визначення елементного складу шлаку повинно було виявити наявність токсичних елементів. Виявлені важкі метали: Mn, Cr, Fe, Ti.

Застосування сорбентів повинно бути безпечним з позицій відсутності вилугування з нього токсичних сполук та іонів важких металів за тривалої фільтрації води. З цією метою проведено витримку шлаку в воді протягом 1 місяця.

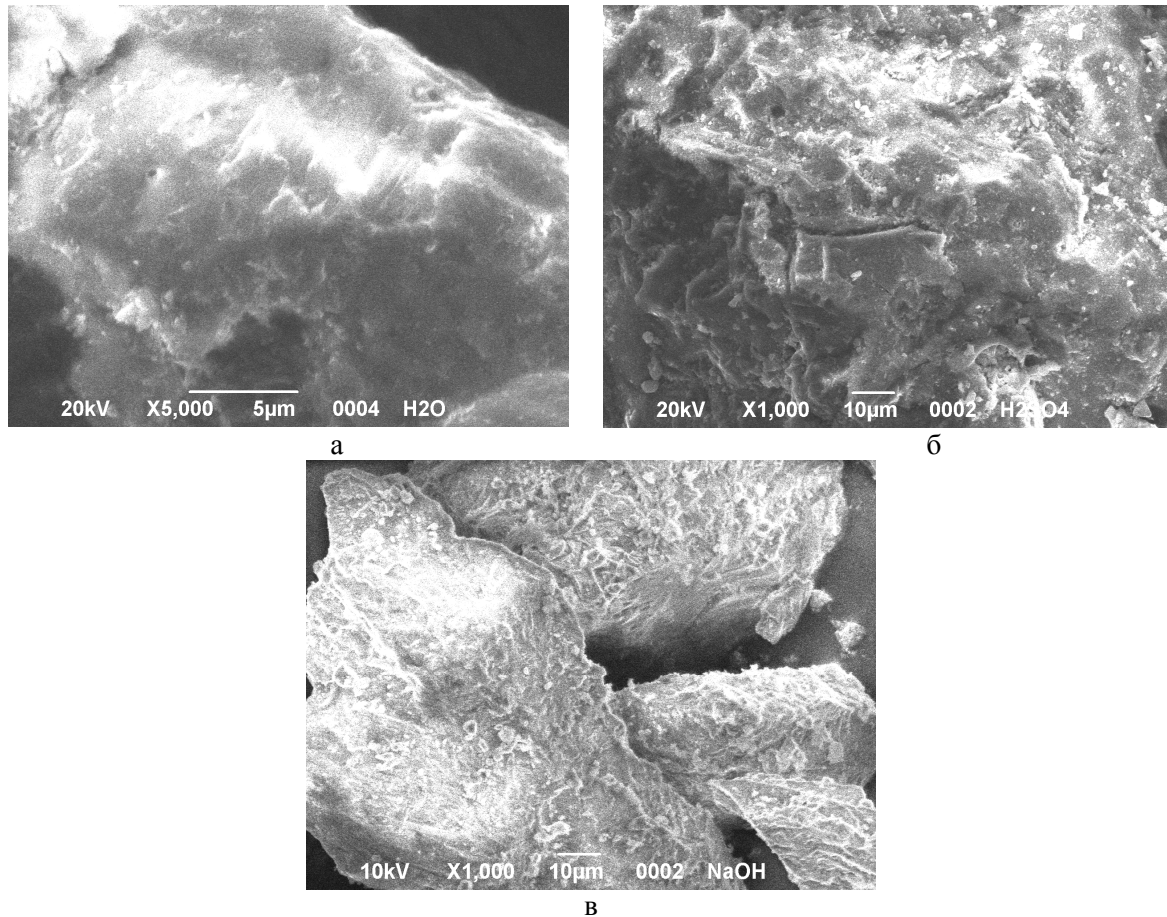


Рис. 3. Мікрофотографії зразків шлаку ПФК, активованих: а – водою; б – розчином 0,5 М H_2SO_4 ; в – розчином 1 М NaOH. Збільшення: а – 5000; б, в – 1000

Таблиця 2 – Елементний склад фракцій шлаку ПФК

Хімічний елемент	Масова частка елемента, %	
	Фракція	
	>20 мм	<2,5 мм
O	63,94	52,60
Na	0,57	0,00
Mg	3,50	3,15
Al	4,44	8,95
Si	17,28	18,01
S	0,07	0,10
Cl	0,06	–
K	0,18	0,24
Ca	6,38	8,76
Ti	0,11	0,15
Cr	0,23	0,65
Mn	0,19	0,40
Fe	3,05	7,00
F	–	–
P	–	–
Sr	–	–

Порівняння результатів аналізу контрольного зразка води і після занурення шлаку наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Вплив шлаку ПФК на іонний склад води

Іон	Масова концентрація, мг/дм ³	
	контрольний зразок води	вода після витримки шлаку
Cl^-	23,6	18,7
SO_4^{2-}	58,2	45,3
NO_3^-	1,8	0,7
K^+	5,6	2,9
Na^+	37,8	34,7
Mg^{2+}	1,54	2,1
Si^{2+}	<0,5	<0,5
Ca^{2+}	3,5	13,8
pH	6,65	8,15

Шлаки на основі мінералу діопсиду в різній мірі сорбують аніони і катіони лужних металів. Разом з тим зі шлаку в незначній мірі вилугуюються катіони магнію і кальцію. Підлугування води після витримки шлаку імовірно можна пояснити переходом в розчин силікат-іонів, тобто паралельно протікає розчинення катіонів та аніонів діопсиду. Не зареєстровано розчинення сполук Cr, Ti, Fe і Mn.

Радіонуклідний склад шлаку ПФК

Фактором небезпеки, який вимагає попереднього вивчення, є радіоактивність сорбенту, оскільки шлаки концентрують у собі природні радіонукліди. Гамма-спектрометричним методом визначено питомі активності природних радіонуклідів ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th і питома ефективна активність шлаку $C_{\text{эф}}$ розрахована за формулою [15]

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

Величина ефективної питомої активності фракцій шлаку коливається в інтервалі 116–120 Бк / кг, що відповідає I класу радіаційної небезпеки [15].

Сорбційна активність шлаку ПФК по відношенню до органічних барвників при різних видах хімічної активації

Раніше було показано [16, 17], що шлак ПФК проявляє сорбційну активність по відношенню до органічних сполук. Наявність сорбційних характеристик може пояснюватися як шаруватою структурою діопсиду, так і наявністю аморфної фази. Сорбція шлаком молекул органічних барвників, найімовірніше, пов'язана з поверхневою сорбційною активністю аморфної речовини. Проникнення великих органічних молекул у міжшаруватий простір мінералу менш імовірно. Однак аморфна фаза становить меншу масову частину шлаку. Тому для збільшення площі поверхні шлаку за рахунок його розпушення і підвищення сорбційної активності використовувалася попередня хімічна активація шлаку в розчинах кислот і лугу NaOH за різних температур. Співвідношення маси шлаку і об'єму розчину, що активує, дорівнює 5 г : 20 мл. Час витримки 1 доба при $t = 20^\circ\text{C}$ і 2 год при нагріванні вище 20°C .

Сорбцію проводили у статичних умовах. Співвідношення маси шлаку і об'єму розчину МС концентрації $C = 0,01$ г/л 5 г : 100 мл. Часу витримки – 3 доби достатньо для встановлення обмінної рівноваги при сорбції органічної речовини на сорбенті неорганічної природи. Результати експерименту наведені в табл. 4. Величину адсорбції шлаку (a) розраховували за формулою

$$a = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг / г,}$$

де C_1 і C_2 – відповідно концентрації сорбату МС до і після сорбції, мг / л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Таблиця 4 – Величина адсорбції МС шлаком ПФК при різних видах хімічної активації. Початкова концентрація МС $C=0,01$ г/л

Хімічний активуючий агент	t °C	Ефективність вилучення МС з розчину, %	a шлаку, мг/г
1 М HCl	20	72	0,144
1 М HNO ₃		72	0,144
0,005 М H ₂ SO ₄		61	0,122
0,025 М H ₂ SO ₄		62	0,124
0,05 М H ₂ SO ₄		67	0,134
0,125 М H ₂ SO ₄		68	0,136
0,25 М H ₂ SO ₄		69	0,138
0,5 М H₂SO₄		77	0,154
0,5 М H ₂ SO ₄		40	51
	50	39	0,078
	60	40	0,08
	70–80	44	0,088
1 М NaOH	20	61	0,122
	40	44	0,088
	50	47	0,092
	60	48	0,096
H ₂ O	70–80	70	0,14
	20	54	0,108
	40	56	0,112
	50	49	0,098
H ₂ O	60	41	0,082
	70–80	46	0,092
H ₂ O (пар)	100	55	0,110

Кислотна активація шлаку як адсорбенту МС більш ефективна, ніж лужна або обробка водою (табл. 4). Максимальна a й ефективність вилучення МС з рідкої фази досягаються у разі попередньої активації в розчині 0,5 М H₂SO₄. Збільшення концентрації кислоти викликає зайву витрату реактиву, а зменшення – знижує ємність шлаку.

Ефективність активації шлаку залежить від температури. При водній активації a й ефективність вилучення МС змінюються у незначній мірі, розкид значень у межах 27 %. Максимальна активація досягається при 40°C , однак збільшення a становить лише 3,7 % у порівнянні зі значенням при 20°C . Обробка парою тривалістю 1 год також нецільна; при цьому $a = 0,11$ мг/г, тобто близька до такої при 20°C . Структура шлаку за високої температури стає пилоподібною, що не сприяє використанню адсорбенту у водопостачанні.

При кислотній та лужній активації залежність a шлаку від температури має екстремальний характер. Мінімум a спостерігається в температурному інтервалі: 50–60 °С при активації 0,5 М H_2SO_4 ; 40–50 °С при активації 1 М $NaOH$. Таким чином, найбільш доцільною є хімічна кислотна активація шлаку за температури 20 °С.

Мікроскопічні дослідження (рис. 4) показали, що структура поверхні шлаку відрізняється при різних видах хімічної активації. Більшою мірою поверхня шлаку розпушується при обробці в розчинах H_2SO_4 (рис. 4, б) і $NaOH$ (рис. 4, в) і практично не змінюється при обробці водою (рис. 4, а). Сорбційна активність шлаку безпосередньо залежить від розпушення поверхні: чим більше площа поверхні, тим більше a сорбенту. Після активації зареєстровані кристали поліфракційного складу. Агрегати кристалів мають призматичну і шарувату форму з максимальним розміром до декількох мкм.

Активація хімічними агентами викликає реагування і розчинення різних компонентів шлаку. Спостерігаються аморфні утворення гелю силікатної кислоти з розмитими межами, що є результатом гідролізу хімічно активних аморфних силікатів шлаку.

Змінюється оксидний склад шлаків при різних видах хімічної активації, розрахований за результатами мікрорентгенівського аналізу. Будь-який вид хімічного впливу призводить до вилугування зі шлаку сполук алюмінію, кремнію і магнію. Кислотна і лужна активації шлаку зменшують вміст магнію і заліза. Вплив сульфатної кислоти викликає розчинення сполук калію і марганцю, а $NaOH$ – розчинення кремнезему SiO_2 . Сумарні втрати масових частин даних елементів порядку: 5,78 % в кислому середовищі і 11,52 % – у лужному.

Для визначення максимальної a шлаку проводили сорбцію МС протягом 20 діб у статичних умовах. Співвідношення шлак: розчин МС = 5 г : 100 мл розчину 0,01 г/л МС. Протягом 10 діб досягається $a = 0,194$ мг/г, що відповідає 96,9 % очищення.

Ефективність сорбції підтверджується практичною відсутністю десорбції МС зі шлаку після місячної його витримки в дистильованій воді. У даних умовах МС десорбувався у воду зі встановленням концентрації 0,0003 г/л, що відповідає зменшенню ємності шлаку на 5,56 %. Це свідчить про протікання сорбції з утворенням досить міцних зв'язків.

Висновки

Визначено елементний, мінеральний та радіонуклідний склад шлаку ПФК. Основним мінералом шлаку є діопсид у різних модифікаціях. Показано відсутність токсичних елементів. Доведено стабільність шлаку в рідких середовищах. Вперше визначено принципову можливість використання шлаку ПФК як адсорбенту при очищенні вод у результаті наявності в його складі аморфних сполук.

Експериментально визначено оптимальні умови активації шлакового сорбенту за рахунок збільшення площі поверхні його частинок і вмісту аморфної фази. Визначено максимальну величину адсорбції МС у статичних умовах. Доведено практичну відсутність десорбції органічного сорбату.

Перевагами використання металургійного шлаку в сорбційних технологіях очищення вод є вирішення екологічних проблем промислових регіонів при одночасному скороченні обсягів шлакових відвалів і економії водних ресурсів. Для розробки практичних рекомендацій з використання шлаку у водопідготовці як сорбенту необхідна перевірка його сорбційних властивостей по відношенню до інших речовин і вивчення умов підвищення ефективності сорбції.

Література

1. Ставицкая С. С. Сорбционное извлечение органических загрязнителей различной молекулярной массы донными осадками и глинистыми сорбентами / С. С. Ставицкая, В. М. Викарчук, Н. Н. Цыба, Н. Т. Картель, О. Н. Бакалинская // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 6. – С. 58–63.
2. Баннова Е. А. Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа / Е. А. Баннова, Н. К. Китаева, С. М. Мерков, М. В. Мучкина, Е. П. Залозная, П. Н. Мартынов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 60–68.
3. Bhatnagar A. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water / A. Bhatnagar, A. K. Jain // J. Coll. Interface Sci. – 2005. – Vol. 281, Iss. 1. – P. 49–55.
4. Зосин А. П. Адсорбенты на основе магниезильно-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 502–505.
5. Тиньгаева Е. А. Гальваношламы – сырье для получения неорганических ионообменных материалов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман

- // Экология и промышленность России. – 2005. – № 11. – С. 17–18.
6. Лупейко Т. Г. Глубокая очистка водных растворов от хрома(III) техногенным карбонатсодержащим отходом / Т. Г. Лупейко, М. О. Горбунова, Е. М. Баян // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, Вып. 10. – С. 1648–1650.
7. Свергузова С. В. Модифицированный шлам химводоподготовки как реагент для очистки сточных вод от ионов Fe(III) / С. В. Свергузова, А. А. Внук, К. И. Шайхиева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 226–228.
8. Герасимова Л. Г. Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 34–43.
9. Bláhová L. Influence of the slags treatment on the heavy metals binding / L. Bláhová, Z. Navrátilov, M. Mucha, E. Navrátilová, V. Neděla // J. Environ. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 15, Is. 4. – P. 697–706.
10. Cha W. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment / W. Cha, J. Kim, H. Choi // Water Research. – 2006. – Vol. 40, Is. 5. – P. 1034–1042.
11. Augustus E. N. [Metal-organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview](#) / E. N. Augustus, A. Nimibofa, I. A. Kesiye, W. Donbebe // American J. of Environmental Protection. – 2017. – Vol. 5, Is. 2. – P. 61–67.
12. Wang K. Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water / K. Wang, H. Ma, S. Pu, C. Yan, M. Wang, J. Yu, X. Wang, W. Chu, A. Zinchenko // [J. of Hazardous Materials](#). – 2019. – Vol. 362, N 1. – P. 160–169.
13. Отмахов В. И. Технологическая линия по производству полимерного волокнистого сорбента для очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов / В. И. Отмахов, Д. А. Филоненко, Г. Г. Волокитин // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 74–77.
14. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
15. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97) и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. К. 1998. 159 с.
16. Хоботова Э. Б. Оценка возможности использования шлака при производстве ферроникеля для очистки сточных вод / Э. Б. Хоботова, И. В. Грайворонская, В. В. Даценко, В. Н. Баумер // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 443–450.
17. Грайворонская И. В. Эколого-химическая оценка сорбционных свойств металлургических шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 5. – С. 31–35.

References

1. Stavickaya, S. S., Vikarchuk, V. M., Cyba, N. N., Kartel', N. T., Bakalinskaya, O. N. (2006) Sorbtionnoe izvlechenie organicheskikh zagryazniteley razlichnoy molekulyarnoy massyi donnyimi osadkami i glinistymi sorbentami [Sorption extraction of organic pollutants of various molecular weights by bottom sediments and clay sorbents]. *Ehkotekhnologii i resursosberezhenie – Ecotechnologies and resource*, 6, 58–63 [in Russian].
2. Bannova, E. A., Kitaeva, N. K., Merkov, S. M., Muchkina, M. V., Zaloznaya, E. P., Martynov, P. N. (2013) Izuchenie sposoba polucheniya gidrofobnogo sorbenta na osnove modifitsirovannogo torfa [The study of the method of obtaining a hydrophobic sorbent based on modified peat]. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy – Sorption and chromatographic processes*, 13 (1), 60–68 [in Russian].
3. Bhatnagar, A., Jain, A. K. (2005) A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Coll. Interface Sci.*, 281 (1), 49–55. DOI [org/10.1016/j.jcis.2004.08.076](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.076) [in English].
4. Zosin, A. P., Prijmak, T. I., Koshkina, L. B., Masloboev, V. A. (2008) Adsorbentyi na osnove magnezialno-zhelezistyykh shlakov tsvetnoy metallurgii dlya ochistki tehnologicheskikh stokov ot kationov tsvetnykh metallov [Adsorbents based on magnesian-ferrous slags of non-ferrous metallurgy for cleaning process effluent from non-ferrous metal cations]. *Vestnik MGTU – Bulletin of Moscow State Technical University*, 11 (3), 502–505 [in Russian].
5. Tin'gaeva, E. A., Zil'berman, M. V. (2005) Galvanoshlamyi – syire dlya polucheniya neorganicheskikh ionoobmennyykh materialov [Galvanic sludge – raw materials for the production of inorganic ion-exchange materials]. *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii – Ecology and Industry of Russia*, (11), 17–18 [in Russian].
6. Lupejko, T. G., Gorbunova, M. O., Bayan, E. M. (2001) Glubokaya ochistka vodnykh rastvorov ot hroma(III) tehnogennyim karbonatsoderzhaschim othodom [Deep cleaning of aqueous solutions of chromium (III) with technogenic carbonate-containing waste]. *Zhurnal prikladnoy himii – Journal of Applied Chemistry*, 74 (10), 1648–1650 [in Russian].
7. Sverguzova, S. V., Vnukov, A. A., Shajhieva, K. I. (2014) Modifitsirovannyiy shlam himvodopodgotovki kak reagent dlya ochistki stochnyykh vod ot ionov Fe(III) [Modified chemical water treatment sludge as a reagent for wastewater treatment from Fe (III) ions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* –

- Bulletin of Kazan Technological University*, 17 (22), 226–228 [in Russian].
8. Gerasimova, L. G., Nikolaev, A. I. (2007) Utilizatsiya tverdyih othodov proizvodstva s polucheniem pigmentov i drugih neorganicheskikh materialov [Utilization of solid waste from the production of pigments and other inorganic materials]. *Ehkologiya promyshlennogo proizvodstva – Ecology of industrial production*, (2), 34–43 [in Russian].
 9. Bláhová, L., Navrátilov, Z., Mucha, M., Navrátilová, E., Neděla, V. (2018) Influence of the slags treatment on the heavy metals binding. *J. Environ. Sci. Technol.*, 15 (4), 697–706. DOI [org/10.1007/s13762-017-1437-5](https://doi.org/10.1007/s13762-017-1437-5) [in English].
 10. Cha, W., Kim, J., Choi, H. (2006) Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. *Water Research.*, 40 (5), 1034–1042. DOI [org/10.1016/j.watres.2005.12.039](https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.039) [in English].
 11. Augustus, E. N., Nimibofa, A., Kesiye, I. A., Donbebe, W. (2017) [Metal-organic Frameworks as Novel Adsorbents: A Preview](#). *American J. of Environmental Protection*, 5 (2), 61–67. DOI [org/10.12691/env-5-2-5](https://doi.org/10.12691/env-5-2-5) [in English].
 12. Wang, K., Ma, H., Pu, S., Yan, C., Wang, M., Yu, J., Wang, X., Chu, W., Zinchenko, A. (2019) Hybrid porous magnetic bentonite-chitosan beads for selective removal of radioactive cesium in water. *J. of Hazardous Materials*, 362 (1), 160–169. DOI [org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.067](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.067) [in English].
 13. Otmahov, V. I., Filonenko, D. A., Volokitin, G. G. (2007) Tehnologicheskaya liniya po proizvodstvu polimernogo voloknistogo sorbenta dlya ochistki vodnyih ob'ektov ot nefi i nefteproduktov [Technological line for the production of polymeric fiber sorbent for the purification of water bodies from oil and oil products]. *Ehkologiya promyshlennogo proizvodstva – Ecology of industrial production*, (2), 74–77 [in Russian].
 14. JCPDS PDF-1 File (1994). International Committee for Diffraction Data. PA, USA [in English].
 15. (1998) The radiation safety standards of Ukraine (RSSU-97) and the basic sanitary rules for working with radioactive substances and other sources of ionized radiation. K. 159 [in Russian].
 16. Hobotova, Eh. B., Grajvoronskaya, I. V., Dacenko, V. V., Baumer, V. N. (2011) Otsenka vozmozhnosti ispolzovaniya shlaka pri proizvodstve ferronikelya dlya ochistki stochnyih vod [Evaluation of the possibility of using slag in the production of ferronickel for wastewater treatment]. *Himiya i tekhnologiya vody – Journal of Water Chemistry and Technology*, 33 (4), 443–450 [in Russian].
 17. Grajvoronskaya, I. V., Hobotova, Eh. B. (2012) Ekologo-himicheskaya otsenka sorbtionnyih svoystv metallurgicheskikh shlakov [Ecological and chemical assessment of the sorption properties of metallurgical slags]. *Ehkologiya i*

promyshlennost' Rossii – Ecology and Industry of Russia, (5), 31–35 [in Russian].

Хоботова Еліна Борисівна, д.х.н., проф., Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua
Грайворонська Інна Валеріївна, к.т.н., доц., Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua

Sorption properties of metallurgical slags Hobotova E., Hrajvoronskaya I., KhNAHU

Abstract. Problem. The modern effective way of sewage treatment is sorption technology. The advantages of the sorption process are: high efficiency, the ability to clean multicomponent sewage, ensuring the stability of the absorption capacity of the sorbent and the possibility of its regeneration, ensuring the technology cycle. The economic efficiency of the sorption purification of industrial waste water from pollutants of inorganic and organic origin increases when natural compounds, cheap materials, by-products and waste products are used as sorbents. An urgent problem of integrated use and complete utilization of industrial waste is solved simultaneously. **Goal.** In order to substantiate the fundamental possibility of use as a sorbent of metallurgical slag for the FeNi alloy production of the Pobuzhsky Ferronickel Plant (PFP), mineral, elemental, and radionuclide composition of slag was conducted. **Methodology.** The methods of the study were X-ray diffraction, gamma-spectrometry, spectrophotometric analysis and electron-probe microanalysis. **Results.** The absence of toxic elements in metallurgical slag of PFP, the presence of calcium and magnesium aluminosilicates (mineral diopside), the presence of amorphous substances, compliance with the requirements of radiation safety standards (Class I of radiation hazard), and stability in the liquid phase are shown. The sorption activity of slag in relation to organic compounds on the basis of methylene blue dye (MB) was studied. The optimal conditions for the activation of slag are determined: the active agent is a solution of 0.5 M H₂SO₄; temperature 20 °C. The amount of adsorption of slag in 10 days reaches a maximum of 0.194 mg/g, which corresponds to 96.9 % purification of the solution from the MB. **Originality.** The fundamental possibility of using PFP slag as a sorbent in relation to organic compounds due to the large surface area and the presence of an amorphous phase is determined. The practical absence of desorption of organic sorbate has been proved. **Practical value.** Slag of PFP can be used as an adsorbent in technological processes. The advantages of its practical use are solving environmental problems of industrial regions while reducing the volumes of slag dumps and saving water resources.

Key words: sorption, metallurgical slag, chemical composition, amorphous phase, adsorption value, activation, purification efficiency.

Сорбционные свойства металлургических шлаков

Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., ХНАДУ

Аннотация. С целью обоснования принципиальной возможности использования в качестве сорбента металлургического шлака производства сплава FeNi Побужского ферроникелевого комбината, проведены исследования минерального, элементного и радионуклидного состава шлака. Показано отсутствие токсичных элементов, наличие в составе алюмосиликатов кальция и магния (минерал диоксид), присутствие аморфного состояния веществ, соответствие требованиям норм радиационной безопасности (I класс радиационной опасности), стабильность в жид-

кой фазе. Изучена сорбционная активность шлака по отношению к органическим соединениям на примере красителя метиленового синего (МС). Определены оптимальные условия активации шлака: активирующий агент – раствор 0,5 М H_2SO_4 , температура 20 °С. Величина адсорбции шлака за 10 суток достигает максимального значения 0,194 мг/г, что соответствует 96,9 % очистки раствора от МС при отсутствии его десорбции. Шлак проявляет сорбционную активность по отношению к органическим соединениям за счет большой площади поверхности и присутствия аморфной фазы и может применяться как адсорбент в технологических процессах.

Ключевые слова: сорбция, металлургический шлак, химический состав, аморфная фаза, величина адсорбции, активация, эффективность очистки.
