

Н.П. МАТВЕЙКО, А.О. КАЛЫСКА, Е.А. БУСЕЛ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ШЛАКА В ВОДУ**

На территории Республики Беларуси ежегодно вывозятся в отвалы миллионы тонн промышленных отходов, в которых преимущественно содержится шлак. Общее количество шлака в отвалах на данный момент составляет около 2 млн т, при этом оно ежегодно увеличивается приблизительно на 120 тыс. тонн. Значительные количества шлака (электросталеплавильного) образуются на Белорусском металлургическом заводе (БМЗ), который используется в дорожном строительстве как заменитель щебня природного камня, а также в качестве наполнителя в асфальтобетоне [1, 65—72]. Шлак БМЗ под воздействием атмосферных факторов подвергается разрушению с образованием мелких частиц и порошка [2]. Разрушение шлака обусловлено в основном наличием в его составе оксида кальция CaO и силиката кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. При взаимодействии шлака с водой образуются продукты гидратации оксида кальция с большим объемом. Кроме того, малоустойчивая β -форма силиката кальция постепенно переходит в более стабильную γ -форму также с увеличением объема. В результате этого происходит разрушение шлака с образованием мелких частиц и ускоряется распространение шлака в окружающей среде. При контакте таких частиц (порошка) шлака БМЗ с природной водой возможен переход компонентов шлака (в том числе и тяжелых металлов) в водную среду, в результате чего окружающая среда загрязняется вредными веществами. В этой связи прежде чем использовать шлак БМЗ в дорожном строительстве, необходимо контролировать миграцию его компонентов в водную среду.

Цель работы — определить миграцию компонентов шлака БМЗ в водную среду методами рН-метрии, кондуктометрии и инверсионной вольтамперометрии.

Методика исследований. Массовую долю элементов, входящих в состав шлака БМЗ, определяли рентгеноспектральным методом, используя электронный микроскоп марки Jeol с приставкой рентгеноспектрального анализа.

Миграцию компонентов шлака БМЗ при его контакте с водной средой изучали по изменению рН дистиллированной, питьевой и подкисленной соляной кислотой воды, а также по изменению общей минерализации дистиллированной и питьевой воды. Определение миграции тяжелых металлов (цинка, кадмия, свинца и меди) из шлака БМЗ в дистиллированную, питьевую и подкисленную соляной кислотой воду проводили методом инверсионной вольтамперометрии.

Образцы порошков шлака БМЗ массой 20 г помещали в стеклянные стаканы и добавляли по 100 см³ дистиллированной (рН 5,83), питьевой (рН 7,79) и подкисленной соляной кислотой (рН 4,55) воды. Через каждые 10 мин измеряли рН и общую минерализацию водных вытяжек шлака БМЗ. Отбор проб водных вытяжек для определения содержания в них Zn, Cd, Pb, Cu проводили через 2 и 72 ч контакта шлака БМЗ с водной средой.

Николай Петрович МАТВЕЙКО, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета;

Артур Олегович КАЛЫСКА, инженер НИИЛ БиСМ Белорусского национального технического университета;

Екатерина Александровна БУСЕЛ, ассистент кафедры физикохимии материалов Белорусского государственного экономического университета.

Определение pH водных вытяжек выполняли с помощью pH-метра марки pH-150M, индикаторного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Перед измерением pH проводили калибровку прибора с использованием стандартных буферных растворов, показатели pH которых были ниже и выше (4,02 и 10,27) предполагаемого значения pH исследуемого раствора по методике, изложенной в описании прибора. Абсолютная погрешность единичного измерения pH составляла 0,1—0,2 единицы pH, относительная погрешность не превышала 5 %.

Общую минерализацию водных вытяжек шлака БМЗ ($\text{мг}/\text{дм}^3$) измеряли с помощью кондуктометра марки HI 8734. Перед выполнением эксперимента проводили калибровку прибора с использованием стандартного калибровочного раствора, имеющего минерализацию $6,44 \text{ мг}/\text{дм}^3$ в соответствии с инструкцией по применению прибора. Аналитические характеристики определения минерализации воды с помощью кондуктометра марки HI 8734 рассчитали, используя метод «введено—найдено» по результатам измерений общей минерализации четырех стандартных растворов, приготовленных из NaCl марки ЧДА и бидистиллята, имеющей общую минерализацию $0,8 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

В табл. 1 представлены результаты измерения общей минерализации стандартных растворов и основные метрологические характеристики. Относительная погрешность определения общей минерализации растворов не превышает 2,1 %, относительное стандартное отклонение S_r составляет 0,5—1,7 %.

Таблица 1. Результаты измерения общей минерализации стандартных растворов и основные метрологические характеристики.

Введено, концентрация NaCl в стандартном растворе (X), $\text{мг}/\text{дм}^3$	Найдено, измеренная минерализация стандартного раствора (X_j), $\text{мг}/\text{дм}^3$	Относительное стандартное отклонение (S_r), %	Среднее арифметическое значение измеренной минерализации стандартного раствора ($X_{\text{ср}}$), $\text{мг}/\text{дм}^3$	Относительная погрешность $[(X_{\text{ср}} - X)100/X]$, %
10	10,2	0,5	10,1	1,0
	10,3			
	9,9			
	9,8			
100	98,8	1,5	100,8	0,8
	101,2			
	101,6			
	101,7			
200	201,4	1,6	201,8	1,8
	201,8			
	201,7			
	202,1			
250	251,9	1,7	252,1	2,1
	251,8			
	252,2			
	252,3			

На основании отдельных исследований установлено, что инверсионно-вольтамперометрическое определение Zn, Cd, Pb, Cu в водных вытяжках целесообразно проводить используя пробы объемом 2 см^3 . Подготовку проб к анализу выполняли с использованием программируемой печи ПДП-18M согласно методике, описанной в работе [3]. Для этого 2 см^3 каждой отобранной пробы выпаривали при температуре 150°C . Остаток растворяли в $3\text{--}3,5 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты и снова выпаривали при температуре 180°C , затем прокаливали при температуре 450°C в течение 30 мин. Образовавшийся осадок растворяли в концентрированной азотной кислоте и доливали $1,5\text{--}2 \text{ см}^3$ 30 %-го раствора пероксида водорода. Раствор выпаривали при температуре 180°C и снова прокаливали при температуре 450°C в течение 30 мин. Растворение осадка в концентрированной азотной кислоте

и перексиде водорода, последующее выпаривание и прокаливание повторяли до образования остатка серого цвета. Остаток после подготовки пробы растворяли в 1 см³ муравьиной кислоты и разбавляли дважды дистиллированной водой (бидистиллятом) до 10 см³. Количество Zn, Cd, Pb и Cu определяли методом добавок стандартного раствора на основании вольтамперных кривых, зарегистрированных на анализаторе вольтамперометрическом марки ТА-4 в двухэлектродной электрохимической ячейке. Стандартный раствор, содержащий по 2 г/дм³ каждого из определяемых металлов, готовили на основе государственных стандартных образцов и бидистиллята. В качестве индикаторного электрода применяли амальгамированную серебряную проволоку, а в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода — хлорсеребряный электрод. Пробу каждого образца анализировали четыре раза. Расчет концентрации тяжелых металлов в водных вытяжках шлака БМЗ выполняли на основании вольтамперных кривых с помощью программного обеспечения VALabTx, входящего в комплект поставки анализатора ТА-4. Все результаты обрабатывали методом математической статистики. При этом определяли среднее значение (\bar{x}), дисперсию (V), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r) и интервальное значение с доверительной вероятностью 95 % ($\pm \Delta x$) [4].

Результаты исследований и их обсуждение. Рентгеноспектральный анализ образцов шлака БМЗ показал, что в нем содержатся следующие элементы (мас. %): кислород — 41,37—42,46; кальций — 19,29—35,73; железо — 4,91—14,58; углерод — 7,09—8,01; кремний — 4,35—7,41; марганец — 1,10—3,19; алюминий — 2,59—4,35; магний — 0,84—1,42 и кадмий — 0,56—1,43. Кроме того, присутствуют в шлаке БМЗ цинк, свинец и медь, хотя и в небольших количествах (менее 1 мас. %). Элементный состав шлака БМЗ указывает на то, что в нем преимущественно содержится кальций (19,29—35,73 мас. %), железо (4,91—14,58 мас. %) и кислород (41,37—42,46 мас. %). Это значит, что шлак БМЗ содержит главным образом оксид кальция, который хорошо растворим в воде, и оксиды железа (вероятно, Fe₂O₃).

На рис. 1 представлены результаты изменения pH водных вытяжек во времени. Видно, что при контакте шлака БМЗ с водой во всех случаях наблюдается достаточно резкое увеличение pH растворов. Это связано с активным растворением оксида кальция. С течением времени рост pH замедляется и через 60 мин значение pH, как правило, изменяется незначительно или не изменяется, что свидетельствует об установлении равновесия. При этом образовавшиеся водные вытяжки имеют во всех случаях щелочную реакцию среды.

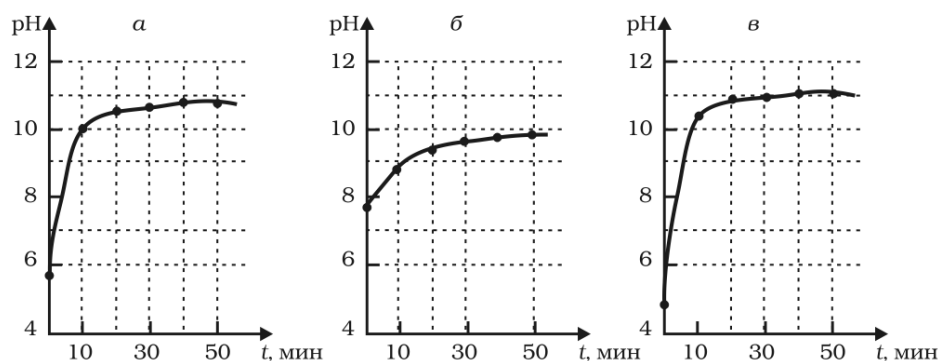


Рис. 1. Изменение pH водных вытяжек, образующихся при контакте со шлаком БМЗ: а — дистиллированная вода; б — питьевая вода; в — вода, подкисленная соляной кислотой

Следует отметить, что наиболее резко увеличивается pH водной вытяжки, образующейся при контакте шлака БМЗ с подкисленной соляной кислотой водой (исходное значение pH 4,55) (см. рис. 1, в). Менее всего увеличивается pH водной

вытяжки, если исходное значение рН 7,79, т. е. среда слабощелочная (см. рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что в кислой среде растворение компонентов, входящих в состав шлака БМЗ, происходит более интенсивно, чем в щелочной.

По истечении 60 мин во всех случаях значение рН монотонно и незначительно уменьшается. Через 72 ч контакта шлака с водой оно составляет 10,33; 9,43; 10,98 для дистиллированной, питьевой и подкисленной соляной кислотой воды соответственно. Это можно объяснить, в частности, растворением оксида углерода (IV), содержащимся в воздухе, с образованием угольной кислоты, которая частично нейтрализует гидроксид кальция и уменьшает значение рН растворов.

На рис. 2 представлены результаты, полученные при определении общей минерализации водных вытяжек, образующихся после контакта шлака БМЗ с дистиллированной (рН 5,83) и питьевой (рН 7,79) водой. В подкисленной соляной кислотой воде (исходное значение рН 4,55) измерить общую минерализацию не представляется возможным из-за высокой электропроводности такого раствора.

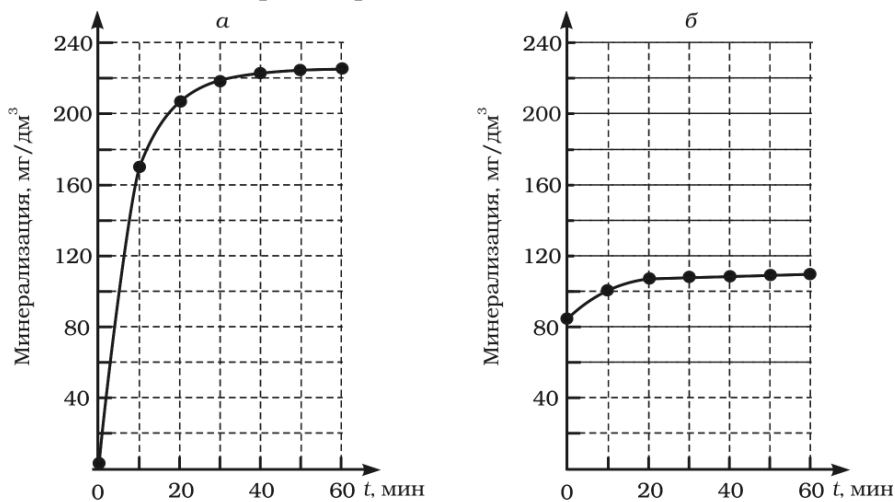


Рис. 2. Изменение общей минерализации водных вытяжек, образующихся при контакте со шлаком БМЗ, мг/дм³: а — дистиллированная вода (рН 5,83); б — питьевая вода (рН 7,79)

Из рис. 2, а видно, что общая минерализация дистиллированной воды (исходное значение рН 5,83) при контакте со шлаком БМЗ возрастает с 1,7 до 228 мг/дм³, т. е. на 226,3 мг/дм³. Это свидетельствует о значительном растворении шлака в слабокислой среде. В случае питьевой воды (исходное значение рН 7,79), как видно из рис. 2, б, растворение шлака незначительно. Общая минерализация водной вытяжки увеличивается всего на 25,4 мг/дм³ (с 81,0 до 106,4 мг/дм³), т. е. растворение компонентов шлака в слабощелочной воде значительно меньше, чем в слабокислой. Следует отметить, что и после часового контакта шлака с водой общая минерализация продолжает (хотя и незначительно) увеличиваться. Через 72 ч контакта шлака с водой общая минерализация составляет 244,2; 107,3 мг/дм³ для дистиллированной и питьевой воды соответственно.

Сопоставляя изменение рН (см. рис. 1) и изменение общей минерализации (см. рис. 2) водных вытяжек, образующихся при контакте воды со шлаком БМЗ, можно отметить, что эти показатели во всех случаях возрастают с течением времени, а затем остаются практически неизменными. Отсюда следует, что о процессе миграции компонентов шлака БМЗ в водные растворы можно судить по изменению рН и общей минерализации водных вытяжек, образующихся при контакте воды со шлаком БМЗ.

С целью выбора состава фонового электролита, потенциала и продолжительности всех стадий инверсионно-вольтамперометрического анализа, а также скорости развертки потенциала при регистрации вольтамперной кривой выполнены исследования модельных растворов, которые приготовлены из стандартных растворов. Установлено, что определение Zn, Cd, Pb и Cu с помощью анализатора марки ТА-4 и ртутного пленочного индикаторного электрода можно проводить на фоне электролита, содержащем 0,4 моль/л муравьиной кислоты, при следующих условиях: электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале -1200 мВ в течение 20 с, накопление металлов на поверхности индикаторного электрода при потенциале -1450 мВ в течение 10–30 с (в зависимости от концентрации металлов в растворе), успокоение раствора при потенциале -1200 мВ в течение 10 с, развертка потенциала со скоростью 80 мВ/с.

Выбранные условия проведения анализа для определения Zn, Cd, Pb и Cu иллюстрируются вольтамперными кривыми, представленными на рис. 3. Из рисунка видно, что на анодной вольтамперной кривой фона (кривая 1) в интервале потенциалов -1200 — $+100$ мВ не наблюдаются какие-либо пики, что свидетельствует об отсутствии в этом растворе определяемых металлов. На анодной кривой модельного раствора (кривая 2) регистрируются четыре максимума тока окисления при потенциалах (мВ): -900 ; -550 ; -320 ; -50 , которые соответствуют цинку, кадмию, свинцу и меди соответственно. При введении в анализируемый раствор добавки максимумы тока растворения металлов пропорционально возрастают (кривая 3). Расчеты, выполненные на основании вольтамперных кривых, показали, что экспериментально установленное содержание Zn, Cd, Pb и Cu в модельном растворе равно 10,48; 10,42; 9,85; 9,87 (мкг/дм³) соответственно. Поскольку введенные количества Zn, Cd, Pb и Cu в модельном растворе составляли по 10 мкг/дм³, то относительная погрешность определения Zn, Cd, Pb и Cu не превышает 5 %.

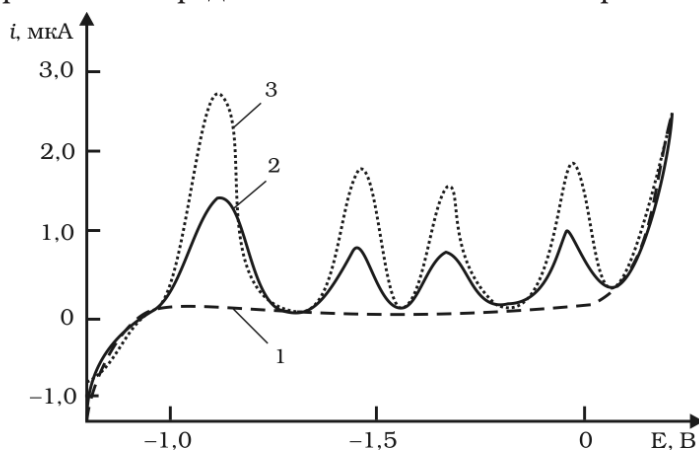


Рис. 3. Вольтамперные анодные кривые стандартного (модельного) раствора, содержащего по 10 мкг/л Zn, Cd, Pb и Cu на фоне 0,4 моль/л муравьиной кислоты: 1 — кривая фона; 2 — кривая модельного раствора; 3 — кривая модельного раствора с добавкой; температура 25 °С

Определения содержания Zn, Cd, Pb и Cu в водных вытяжках шлака БМЗ проводили с применением условий, полученных на основании результатов анализа модельных растворов.

На рис. 4 приведены вольтамперные кривые, зарегистрированные для дистиллированной воды после ее контакта со шлаком БМЗ в течение 2 ч. Из рисунка видно, что на вольтамперной кривой раствора пробы (кривая 2) при потенциалах -900 , -550 , -320 , -45 мВ наблюдаются четыре пика, которые свидетельствуют об окислении цинка, кадмия, свинца и меди, предварительно сконцент-

рированных на поверхности индикаторного электрода. При введении добавки 0,05 мл стандартного раствора, содержащего по 2 г/л Zn, Cd, Pb и Cu, максимумы тока окисления Zn, Cd, Pb и Cu возрастают. Для каждого из четырех выполненных анализов проб воды было рассчитано содержание Zn, Cd, Pb и Cu. Полученные результаты обработаны методом математической статистики [4].

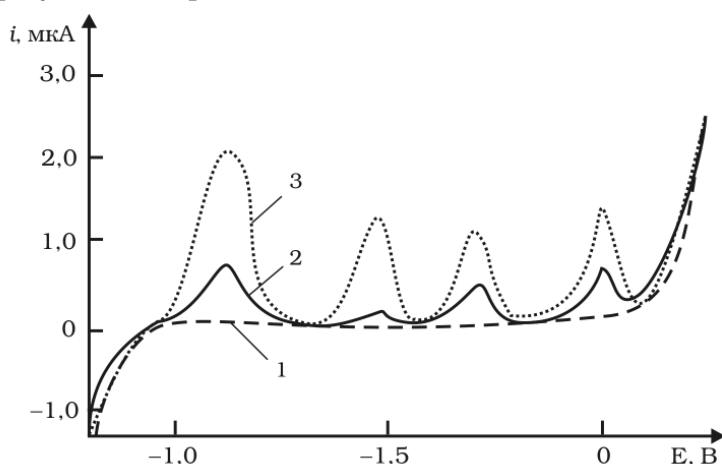


Рис. 4. Вольтамперные анодные кривые пробы дистиллированной воды после ее контакта со шлаком БМЗ в течение 2 ч на фоне 0,4 моль/л муравьиной кислоты: 1 — кривая фона; 2 — кривая раствора пробы; 3 — кривая раствора пробы с добавкой; температура 25 °С

Аналогичные вольтамперные кривые зарегистрированы для пробы дистиллированной воды, полученной после ее контакта со шлаком БМЗ в течение 72 ч, а также для питьевой воды и воды, подкисленной соляной кислотой, после их контакта со шлаком БМЗ в течение 2 и 72 ч. На основании таких кривых также рассчитаны концентрации Zn, Cd, Pb и Cu для каждого из четырех проведенных анализов исследованных проб, а результаты обработаны методом математической статистики. Полученные при этом интервальные значения содержания тяжелых металлов для всех исследованных проб ($\pm\Delta x$) и относительные стандартные отклонения (S_r) приведены в табл. 2. Анализ данных таблицы показывает, что при контакте шлака с питьевой водой (рН 7,79) в раствор переходят цинк, свинец и медь. Кадмий в растворе не обнаружен. Однако в более кислые растворы с рН 5,83 и 4,55 наблюдается переход всех четырех тяжелых металлов. При этом, как видно из табл. 2, переход тяжелых металлов возрастает с уменьшением исходного значения рН раствора. Так, при уменьшении рН воды с 5,83 до 4,55 миграция цинка, кадмия, свинца и меди возрастает в 2,0; 3,16; 2,72 и 1,36 раза соответственно. Из таблицы также видно, что основное количество тяжелых металлов переходит в растворы в течение первых 2 ч контакта шлака с водой. Выдерживание растворов со шлаком в течение 72 ч лишь незначительно увеличивает содержание в них тяжелых металлов.

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в водных растворах после контакта со шлаком БМЗ

Начальное значение рН воды; время контакта, ч	Содержание металлов в растворе после контакта со шлаком, мг/дм ³							
	Zn	S_r , %	Cd	S_r , %	Pb	S_r , %	Cu	S_r , %
7,79; 2	0,97±0,04	2,6	—	—	0,022±0,001	2,9	0,61±0,02	2,2
7,79; 72	1,02±0,05	3,1	—	—	0,026±0,002	4,8	0,87±0,03	2,2
5,83; 2	1,20±0,06	3,1	0,021±0,001	3,0	0,065±0,003	2,9	1,32±0,04	2,0
5,83; 72	1,33±0,06	2,8	0,025±0,002	5,0	0,077±0,004	3,3	1,38±0,05	2,3
4,55; 2	2,50±0,08	2,1	0,073±0,003	2,6	0,18±0,01	3,5	1,70±0,06	2,3
4,55; 72	2,67±0,09	2,1	0,079±0,004	3,2	0,21±0,01	3,0	1,87±0,07	2,3

Сопоставляя данные табл. 2 со значениями предельно допустимых концентраций (ПДК) тяжелых металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК равны: для — Zn 1,0; для Cd — 0,001; для Pb — 0,03; для Cu — 1,0 мг/дм³), можно отметить, что количество мигрировавших меди и цинка в 1,9 и 2,7 раза превышает ПДК [5]. В случае кадмия и свинца переход металлов в воду с pH 4,55 превышает ПДК уже в 79 и 7 раз соответственно. Отсюда следует, что использование шлаков БМЗ для получения материалов дорожного строительства небезопасно с экологической точки зрения. Дорожные конструкции находятся в контакте с атмосферными и грунтовыми водами, посредством которых экологически опасные вещества могут быть вынесены из материала конструкций. В случае же применения шлака в дорожном строительстве следует рекомендовать технологии, которые обеспечивают снижение миграции компонентов шлака в окружающую среду.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- при контакте шлака БМЗ с водой наблюдается миграция компонентов, входящих в его состав, в водную среду. Количество мигрировавших компонентов тем больше, чем ниже исходное значение pH воды;
- миграция компонентов шлака БМЗ при его контакте с водой приводит к значительному возрастанию общей минерализации водных вытяжек, что обусловлено преимущественно растворением оксида кальция;
- возрастание pH и общей минерализации водных растворов, образующихся при контакте шлака БМЗ с водой, может быть использовано для оценки миграции входящих в состав шлака компонентов;
- определены условия проведения инверсионного вольтамперометрического анализа водных растворов, образующихся после контакта шлака БМЗ с водой;
- установлено, что цинк, кадмий, свинец и медь мигрируют из шлака БМЗ в воду независимо от исходного значения pH воды.
- показано, что количество мигрировавших цинка, кадмия, свинца и меди из шлака БМЗ в воду с pH 4,55 превышает ПДК этих металлов в водоемах хозяйственно-бытового назначения в 1,9; 79; 7 и 2,7 раза соответственно;
- отмечено, что использование шлаков БМЗ для получения материалов дорожного строительства может быть рекомендовано лишь в том случае, если будет уменьшена граница контакта частиц шлака с водной средой и снижена миграция компонентов шлака в окружающую среду.

Литература

1. Костенко, А.К. Оценка эколого-экономической эффективности использования электросталеплавильного металлургического шлака в дорожном строительстве / А.К. Костенко. — Минск: Вестн. БНТУ. — 2008. — № 2.
2. Ицкович, С.М. Отходы металлургии строительству / С.М. Ицкович, В.А. Балашевич. — Минск: Польша, 1973.
3. Носкова, Г.Н. Минерализация пищевых продуктов. Методическое пособие по подготовке проб для определения содержания токсичных элементов. Практическое руководство / Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова. — Томск: Изд-во ТПУ, 2007.
4. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. — Л.: Химия, 1984.
5. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы: ГН 2.1.5.1315—03. — Введ. 15.06.03. — М.: Минздрав РФ, 2003.

Статья поступила
в редакцию 29.03. 2011 г.

□□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□. □□□□□□□□.
□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□ □□□□□□□□. □□□□□□□□.