

УДК 550.4:504:544.4

## КІНЕТИКА ВИЛУГОВУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗІ ШЛАМУ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА.

**Мещеряков С. В., Долін В. В.**

**Мещеряков С. В.** аспірант ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», mescheriakov@mail.ua  
**Долін В. В.** докт. геол. наук, професор, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», vdolin@ukr.net

*У статті наведено результати експериментального дослідження хімічного складу, водно-фізичних і фільтраційних властивостей металургійного шламу, та процесів водного вилугування з нього важких металів з метою оцінки екологічної небезпеки забруднення підземних вод унаслідок експлуатації шламових карт. У проведеному експерименті моделюється вплив атмосферних опадів на шлам з видаленням екстрагованих речовин з системи, тобто напрямок і швидкість процесу задається експериментатором. Це дає підстави для аналізу результатів експерименту з позицій формальної кінетики, що описується рівнянням хімічної кінетики I порядку для незворотного процесу. Проведено силікатний аналіз шламу і оцінку обсягу вилугування з нього важких металів. Ступінь вилугування важких металів знаходиться в межах від 6,8 % (Cu) до 0,017 % (Zn). При цьому середній коефіцієнт фільтрації шламу становить  $1,02 \times 10^{-5} \pm 0,12 \times 10^{-5} \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ . За даними силікатного аналізу основними компонентами шламу є  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (57-58 %) і CaO (11-12 %). Обсяг щорічного надходження у підземний водоносний горизонт важких металів зі шламу становить 45-90 кг свинцю, цинку, заліза, 140-250 кг міді, 650-225 кг марганцю, що становить 0,002-0,12% від винесення сольовим стоком р. Дніпро. Таким чином шламові карти не можуть бути основним джерелом забруднення підземних і поверхневих вод важкими металами внаслідок низької швидкості і ступеня вилугування.*

**Ключові слова:** водно-фізичні властивості, шлам, константа швидкості, ступінь вилугування, коефіцієнт фільтрації, силікатний аналіз, хімічний склад.

### Вступ

У металургійному виробництві утворюються значні обсяги шламу, що складаються з осаду твердих дрібнодисперсних часточок унаслідок промивання рудного матеріалу, гідрозмиву з ділянок виробничих приміщень, охолодження димових газів тощо. Технологічними схемами передбачено його уловлювання та утилізація з метою вилучення (вторинного використання) металів та запобігання забрудненню навколишнього природного середовища.

Шлами агломераційного виробництва утворюються при отриманні агломерату, що містить аглоруду, концентрат, марганцеву руду, колошниковий пил, первинну окалину, відсів агломерату, сталеплавильний шлак, вапняк, вапняковий пил, дрібну фракцію коксу і вугілля.

Шлами доменного виробництва утворюються в процесі доменної плавки. На першій стадії сухої очистки газів колошниковий пил повертається в аглодоменну шихту. Більш тонкі фракції пилу уловлюються мокрим способом в скруберах і трубах Вентурі.

Шлами газоочищення мартенівських печей утворюються при очищенні технологічних газів у скруберах з водним зрошенням, блоках труб Вентурі, скруберах і вторинних краплевловлювачах.

Шлами газоочищення конвертерів утворюються при мокрому очищенні газів від пилу. Шлами осаджуються в бункері і через гідрозатвор видаляються по шламопроводу в карти водойми-освітлювача чи в акумулюючий збірник.

Прокатна окалина з блюмінгів і прокатних станів, що утворюється в результаті нагріву і прокату металічних заготовок, змивається водою в первинні відстійники, де осідає крупна фракція [1].

Найбільше заліза містять мартенівські і конвертерні шлами, вихід яких становить 1,5–2 % від маси виробленої сталі [2]. Загальна кількість шламу, що утворюється на металургійному підприємстві, становить до 6 % від маси готової продукції [3].

Хімічний склад шламу зазвичай непостійний, відсоткове співвідношення елементів залежить від складу сировини, технології виробництва і кінцевої продукції. Основними компонентами є  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $S$ ,  $CaO$ ,  $Cr$ ,  $MnO$ ,  $Fe$  (20–65 %),  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ . У невеликих кількостях можуть зустрічатись  $Sc$ ,  $V$ ,  $Co$ ,  $Sr$ ,  $Y$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Mo$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ ,  $Ba$ ,  $La$  [4–7].

На сучасному етапі розвитку вітчизняної металургії шлами за правило не використовуються як компонент сировини для металургійного виробництва. Шлами транспортуються на шламовідстійники, зберігаються в шламонакопичувачах [8], захоронюються на полігонах. Для підсипки бортів шламових карт використовуються шлаково-гравійні суміші, тому в шламах можуть бути присутні домішки гравію. У країнах ЄС налагоджено повну вторинну переробку шламів, в Україні переробляється лише 10–15 % металургійних шламів [1].

Шламові карти представляють собою штучні споруди трапецієвидного перетину зі шлаково-гравійним переkritтям, обмежені дамбами. Шлами однорідного складу завантажуються в шламові карти і витримуються для зневоднення. Передбачається, що видалення вологи зі шламу відбувається за рахунок інсоляції і випаровування. Проте шлаково-гравійне облаштування бортів і днища шламовідстійників не забезпечує гідроізоляції, що визначає зростання інфільтраційної складової зневоднення та небезпеку забруднення підземних водоносних горизонтів. У зв'язку з чим нагальним завданням є дослідження хімічного складу, фільтраційних властивостей металургійних шламів, та процесів водного вилуговування з них важких металів з метою оцінки екологічної небезпеки забруднення підземних вод унаслідок експлуатації шламових карт.

### Об'єкт та методи дослідження

Об'єктом дослідження є хімічний склад, водно-фізичні властивості металургійного шламу та процеси водного вилуговування з нього важких металів з метою оцінки екологічної небезпеки забруднення підземних вод унаслідок експлуатації шламових карт.

Усі аналітичні визначення проводились у трикратній повторюваності.

Визначення **водно-фізичних властивостей**. Аналіз гігроскопічної вологості, пористості, питомої маси, вологості шламу проводився за методиками, тотожними до методик аналізу ґрунтів [9]. Для визначення гранулометричного складу шламу використано методи ситового і ареометричного аналізу ґрунтів згідно ДСТУ і стандартних методик [10, 11].

Визначення **коефіцієнту фільтрації** проводилось на приладі КФ-ООМ (трубка СпецГео, Знаменського) за стандартною методикою [9]. Для дослідження використано зразок загальної проби шламу порушеного складу і водопровідну воду питної якості. Вимірювання проводились за градієнтами напору 0,6, 0,8 та 1, при температурі  $15^{\circ}C$ . Площа фільтрації становила  $25\text{ см}^2$ . Для розрахунку коефіцієнту фільтрації використано поправку для приведення величини коефіцієнта фільтрації до умов фільтрації води при температурі  $10^{\circ}C$ ,  $T=1,165$ .

Для визначення **хімічного складу** шламу було проведено силікатний аналіз [13] проби в лабораторії відділу геохімії важких металів Інституту геохімії, мінералогії та

рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Для аналізу було відібрано проби загальної маси шламу і фракції 0,5-0,25 мм.

Процес **вилуговування** розглядається авторами з позицій теорії розчинів Д.І. Менделєєва, згідно якої розчинення є хімічним процесом, продуктами якого є гідратовані іони хімічних елементів. Швидкість будь-якої хімічної реакції змінюється до досягнення стану рівноваги та характеризується кінетичною константою швидкості. Процес вилуговування по суті є комплексом хімічних реакцій, спрямування та швидкість більшості з яких зрештою визначає швидкість і спрямованість процесу в цілому. Згідно принципу Ле-Шательє швидкість хімічної реакції визначається швидкістю її найповільнішої стадії.

У проведеному дослідженні моделюється вплив атмосферних опадів на шлам з видаленням екстрагованих речовин з системи, тобто напрямок і швидкість процесу задається експериментатором. Це дає підстави для аналізу результатів експерименту з позицій формальної кінетики, що описується рівнянням хімічної кінетики I порядку для незворотного процесу:

$$N = N_0 \cdot (1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

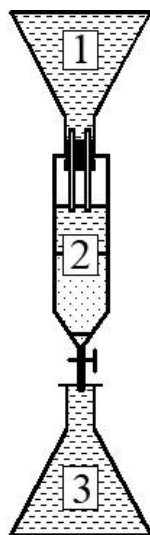
де  $N$  – кількість важкого металу, що вилуговується, на момент часу  $t$ , мг;

$N_0$  – загальна кількість металу, що вилуговується, мг;

$k$  – кінетична константа швидкості вилуговування,  $\text{мг}^{-1}$ ;

$t$  – час вилуговування, сек.

Пробу шламу (200 г), яку було відібрано і підготовано згідно [9, 14], поміщували в ділильну воронку (поз. 2), в нижню частину якої впаяно фільтр Нутча класу 2, з діаметром пор 40 мкм, над якою встановлено резервуар з водою (поз. 1) (рис. 1). Фільтрат збирали у конічну колбу (поз. 3), яку для зменшення випаровування негерметично закривали пластиковою кришкою. Швидкість фільтрації регулювали краном ділильної воронки та встановлювали на рівні близько  $100 \text{ см}^3 \times \text{добу}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Установа для вивчення кінетики водного вилуговування:

- 1 – резервуар з водою,
- 2 – ділильна воронка з впаяним фільтром Нутча,
- 3 – конічна колба для збирання фільтрату

Контрольованими параметрами є час фільтрування і об'єм відібраних проб. Відбір проб здійснювали 1–7 разів на тиждень. Першу пробу фільтрату було відібрано через 172 хв.

Фільтрат упарювали на електроплитці, не доводячи до кипіння, до 20 мл, з фіксацією об'єму.

За результатами дослідження було розраховано фактичну швидкість (мл×добу<sup>-1</sup>) фільтрації за формулою:

$$v_d = \frac{V}{T}, \quad (2)$$

де:  $v_d$  – фактична швидкість фільтрації, мл×добу<sup>-1</sup>;

$V$  – об'єм відібраного фільтрату, мл;

$T$  – термін фільтрації, доба.

**Визначення концентрації важких металів (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd)** проводилось інверсійним вольтамперометричним методом на аналізаторі «Екотест–ВА» за стандартними методиками [15] з використанням трьохелектродної схеми з вуглеситаловим електродом. Розрахунки концентрації важких металів в аналізованій пробі фільтрату проведено за допомогою програми «ВА–95» згідно інструкції оператора [16].

За результатами експериментальних досліджень побудовано кінетичні криві і рівняння залежності ступеня водного вилуговування важких металів від часу методом ітерації із застосуванням аналітичної програми «Statistica» (рис. 2).

### Результати досліджень та обговорення

Дослідження водно-фізичних властивостей шламу (табл. 1–3), показало, що гігроскопічна вологість шламу подібна до гігроскопічної вологості дрібнопіщаних ґрунтів (0,5–1,5 %) [17].

**Таблиця 1.** Водно-фізичні властивості шламу в порівнянні з характеристиками основних типів ґрунтів

Властивості	Шлам	Ґрунт	Тип ґрунту
Гігроскопічна вологість, %	1,32±0,54	0,5–1,5	дрібнопіщаний
Об'ємна маса, г×см <sup>-3</sup>	1,49±0,06	1,4–1,6	дерново-підзолистий супіщаний
Питома маса, г×см <sup>-3</sup>	3,26±0,12	2,74±0,026	глина
Пористість, %	54,40±2,31	> 55	щільні гравіюваті піски
Капілярна вологоємність, %	34,79±1,02	40	важкі суглинки
Повна вологоємність, %	35,78±1,09	35,9–53,8	сірий опідзолений пілувато-суглинковий ґрунт і опідзолений пілувато-середньосуглинковий чорнозем
Активна кислотність, од. рН	8,09±0,12	7,6–8,5	каштановий і сірозем
Обмінна кислотність, од. рН	8,25±0,12	7,6–8,5	каштановий і сірозем
Коефіцієнт фільтрації, м×с <sup>-1</sup>	1,02×10 <sup>-5</sup> – ±0,12×10 <sup>-5</sup>	0,23×10 <sup>-5</sup> – 1,62×10 <sup>-5</sup>	супіщаний і піщаний пілуватий

Об'ємна маса шламу відповідає характеристикам дерново-підзолистих супіщаних (1,4–1,6 г×см<sup>-3</sup>) ґрунтів [18].

Питома маса шламу перевищує значення питомої маси ґрунтів (глина – 2,74±0,026 г×см<sup>-3</sup>) [19] за рахунок високого вмісту оксиду заліза (57,98 %) (табл. 3).

Пористість шламу, згідно до класифікації ГОСТ, відповідає характеристикам щільних пісків гравіюватих, крупних та середньої крупності (> 55 %) [20].

Капілярна вологоємність шламу подібна до характеристик важких суглинкових ґрунтів (40 %) [21].

Значення повної вологоємності шламу відповідає характеристикам сірих опідзолених пилувато-суглинкових ґрунтів і опідзолених пилувато-середньосуглинкових чорноземів (35,9–53,8 %) [22].

**Таблиця 2.** Гранулометричний склад фракцій, %

Фракція, мм	Вміст, %
> 4,5 мм	35,07±0,35
4,5–3 мм	8,15±0,08
3–1 мм	18,84±0,25
1–0,5 мм	6,21±1,32
0,5–0,25 мм	5,14±1,17
0,25–0,1 мм	20,38±0,86

**Таблиця 3.** Склад тонкодисперсної фракції (< 0,1 мм), %

Фракція, мм	Вміст, %
0,1–0,05 мм	3,4611±0,0028
0,05–0,01 мм	0,0113±0,0031
0,01–0,005 мм	0,0024±0,0004
< 0,005 мм	2,7335±0,0006

За даними визначення активної і обмінної кислотності шламу виявляє лужні властивості, що відповідає характеристикам каштанових ґрунтів і сіроземів (рН 7,6–8,5) [23, 24]. На даний час визначення кислотності описано лише для ґрунтів при проведенні меліоративних робіт і підвищенні родючості сільськогосподарських рослин, що не передбачено технічним регламентом використання шламових карт.

Середній коефіцієнт фільтрації для дослідженого зразка проби шламу становить  $1,02 \times 10^{-5} \pm 0,12 \times 10^{-5} \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ , що відповідає характеристикам супіщаних ( $0,23 \times 10^{-5} - 1,62 \times 10^{-5} \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ ) і піщаних пилуватих ( $0,23 \times 10^{-5} - 4,63 \times 10^{-5} \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ ) ґрунтів [25]. Це вказує на високу водопроникність, переважання інфільтраційної складової зневоднення над інсоляцією та може спричинити вилуговування і надходження забруднюючих речовин до підземного водоносного горизонту, а також утворення підпірної зони, підтоплення прилеглих територій і фундаментів відповідальних споруд (доменних печей, прокатних станів тощо).

Аналіз водно-фізичних властивостей шламу (табл. 1–3) свідчить про його високі фільтраційні властивості, слаболужну реакцію та високий вміст тонкодисперсних фракцій, які вимиваються у радіальному напрямі та можуть призводити до замулення прифільтрової зони і кольматації спостережних свердловин та зумовлювати винесення тонкодисперсної частини підземним стоком у зону розвантаження (р. Дніпро). З іншого боку, висока питома маса шламу перешкоджатиме істотному латеральному винесенню тонкодисперсних фракцій.

У гранулометричному складі шламу (табл. 2, 3) переважають фракції > 4,5 мм і 0,25–0,1 мм. Фракція > 4,5 мм представлена фрагментами шлако-гравійної підсипки бортів шламових карт і крупних агрегатів шламу. Вміст фракції 0,25–0,1 мм подібний до пилуватих піщаних ґрунтів [20]. В процесі роботи з окремими фракціями спостерігалось руйнування гранул з утворенням тонкодисперсних часток, що вказує на нестійку структуру гранул.

За даними силікатного аналізу основними компонентами валової проби шламу та фракції 0,5–0,25 мм є  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (57–58 %),  $\text{CaO}$  (11–12 %) (табл. 4).

У перерахунку вміст заліза становить 41,5–42 %, що відповідає характеристикам природно-легованих бурих залізняків [26–28], та визначає перспективність використання шламу в якості металургійної сировини.

У результаті експериментального дослідження було встановлено, що ступінь водного вилуговування хрому, нікелю і кадмію зі шламу незначна і знаходиться нижче чутливості

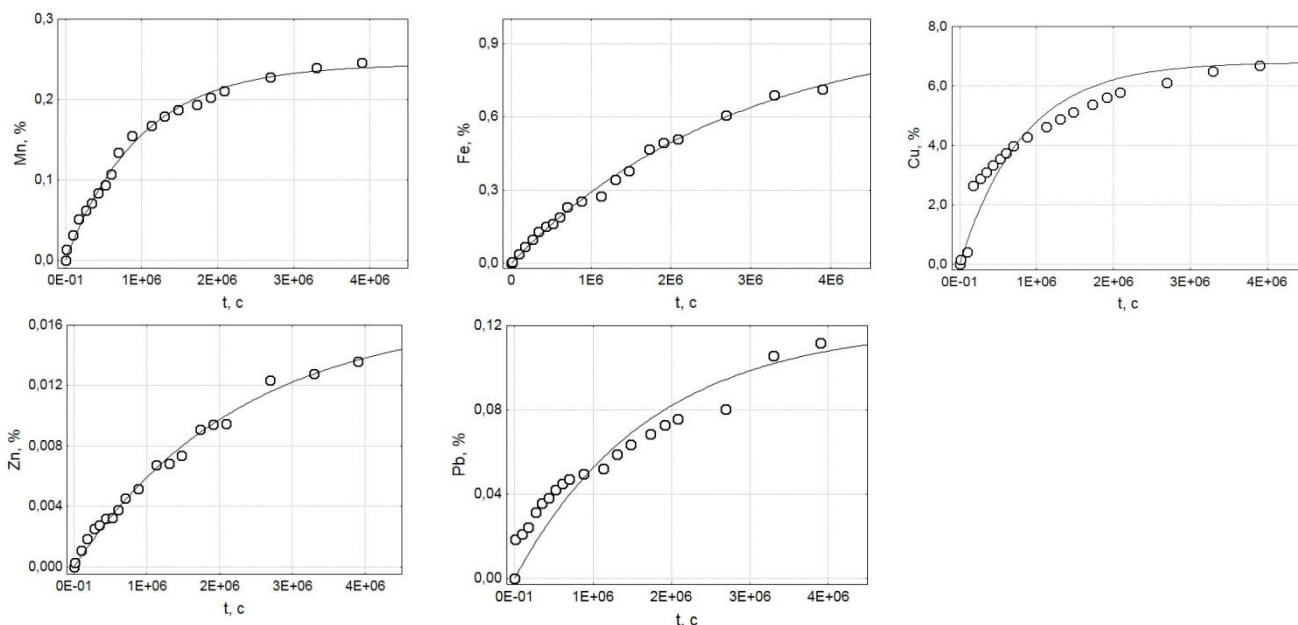
приладу. Результати експериментального дослідження процесу водного вилуговування Cu, Fe, Mn, Pb, Zn з високою достовірністю ( $R^2 = 0,96-0,99$ ) апроксимуються кривою накопичення (формула 1) (рис. 2), що дає підстави для розрахунку частки металу, здатної до розчинення ( $N_0$ ) та константи швидкості вилуговування ( $k$ ) (табл. 5).

За ступенем вилуговування (табл. 5) метали розташовуються у ряду:

Cu (6,8 %) > Fe (0,97 %) > Mn (0,24 %) > Pb (0,12 %) > Zn (0,017 %).

За швидкістю водного вилуговування ( $c^{-1}$ ) зі шламу (табл. 5) метали розташовуються у ряду:

Cu ( $1,22 \times 10^{-4}$ ) > Mn ( $1,02 \times 10^{-4}$ ) > Pb ( $5,75 \times 10^{-5}$ ) > Zn ( $4,38 \times 10^{-5}$ ) > Fe ( $3,56 \times 10^{-5}$ ).



**Рис. 2.** Кінетика вилуговування важких металів зі шламу металургійного виробництва

**Таблиця 4.** Хімічний склад шламу, %

	Вміст у вихідному зразку, %	Вміст у фракції 0,5–0,25 мм, %
SiO <sub>2</sub>	4,66	8,04
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,89	3,48
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	57,98	57,28
MnO	1,16	0,96
MgO	2,58	1,44
CaO	10,92	12,08
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,3
K <sub>2</sub> O	0,3	0,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,27	0,73
H <sub>2</sub> O-	3,38	1,78
в.п.п.	10,9	13,28
Сума	99,5	99,82

Враховуючи обсяги шламу, який надходить для зневоднення у шламові карти, унаслідок водного вилуговування у підземний водоносний горизонт щорічно надходить 45-90 кг свинцю, цинку, заліза 140-250 кг міді, 650-1225 кг мангану, що становить 0,002-0,12 % від винесення сольовим стоком р. Дніпро (табл. 6).

**Таблиця 5.** Кінетичні параметри вилуговування важких металів зі шламу

Метал	$N_{tot}$ , мг	$N_0$ , %	$k$ , с <sup>-1</sup>	$R^2$
Cu	2,68	6,80	$1,22 \times 10^{-4}$	0,96
Pb	99,97	0,12	$5,75 \times 10^{-5}$	0,93
Mn	41,52	0,24	$1,02 \times 10^{-4}$	0,99
Fe	23,14	0,97	$3,56 \times 10^{-5}$	0,99
Zn	977,53	0,017	$4,38 \times 10^{-5}$	0,99

**Примітка:**  $N_{tot}$  – загальний вміст важкого металу у вихідній пробі шламу, мг;  $N_0$  – загальна кількість металу, що вилуговується, %;  $k$  – кінетична константа швидкості вилуговування, с<sup>-1</sup>;  $R$  – коефіцієнт кореляції;

**Таблиця 6.** Максимальна оцінка обсягу важких металів, здатних до вилуговування зі шламу та надходження в підземні води, кг

Метал	2011 р.	2012 р.	2013 р.	2014 р.	Середнє за 2011–2014 рр.	Винесення сольовим стоком р. Дніпро	Частка винесення, %
Pb	85,2	44,9	54,3	59,7	61	50600	0,121
Zn	82,0	43,2	52,2	57,4	59	506000	0,012
Cu	257,5	136	164	180	184	1518000	0,012
Fe	92,9	49,0	59,1	65,0	67	3036000	0,002
Mn	1225	646	780	858	877	4048000	0,022

За отриманими даними можна зробити висновок, що шламові карти не можуть бути основним джерелом забруднення підземних і поверхневих вод важкими металами внаслідок низької швидкості та ступеня вилуговування.

### Висновки

Результати експериментального дослідження кінетики вилуговування важких металів з металургійних шламів свідчать, що експлуатація шламових карт не здійснює істотного впливу на забруднення підземних і поверхневих вод важкими металами. Максимальна кількість важких металів, які здатні вилуговуватися зі шламу, не перевищує 0,1 % річного сольового стоку р. Дніпро, що знаходиться в межах природних сезонних флуктуацій.

**Робота виконана за фінансової підтримки Незалежного інституту судових експертиз: [www.nice.com.ua](http://www.nice.com.ua)**

### ЛІТЕРАТУРА

1. Наноструктурные образования в процессах обогащения железоксидно-карбонатно-силикатных металлургических шламов / [И. М. Коваленко, И. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг и др.]. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – №2. – С. 443–478.
2. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург: УрГУПС, 2002. – 463 с.

3. Коваленко А. М. О шламах газоочисток доменного и сталеплавильного производств / А.М. Коваленко. // Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №2. – С. 4–7.
4. Состав и обогатимость металлургических шламов / [В. В. Филенко, С. Н. Тырышкина, В. В. Иванченко и др.]. // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького національного університету. – 2005. – №2. – С. 109–112.
5. Фитостимулирующие эффекты металлургического шлама на растения подсолнечника (helianthus) [Електронний ресурс] / [Д. В. Кузнецов, С. Э. Кондаков, Г. И. Чурилов и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.science-education.ru/111-10109>.
6. Использование шламов [Електронний ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://studopedia.org/1-44654.html>.
7. Электронномикроскопическое исследование клеток растений кукурузы [Електронний ресурс] / [А. А. Гусев, А. В. Шуклинов, О. А. Акимова и др.] // Наукоеведение. – 2013. – Режим доступа до ресурсу: <http://naukovedenie.ru/PDF/03tvn513.pdf>.
8. Разработка бессточной схемы утилизации высоковлажных железосодержащих шламов и пылевидных отходов металлургического производства [Електронний ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://c.online-expo2017.com/blog/359.html>.
9. Крикунов В.Г., Кравченко Ю.С., Криворучко В.В., Крикунова О.В. Лабораторный практикум по грунтознавству – Біла Церква, 2003. – 166 с.
10. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв: 2-е изд. – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 488 с.
11. Основи та підвалини будинків і споруд. Грунти. Методи лабораторного визначення гранулометричного (зернового) та мікроагрегатного стану. ДСТУ Б В.2.1-19:2009 – [Чинний від 2009-12-22] – К.: Мінрегіонбуд України, 2010.
12. Основи та підвалини будинків. Грунти. Методи лабораторного визначення коефіцієнта фільтрації. ДСТУ Б В.2.1-23:2009. – [Чинний від 2010-10-01] – К.: Мінрегіонбуд України, 2010.
13. Анализ минерального сырья / [ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского]. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – 143 с.
14. Якість ґрунту. Попереднє обробляння зразків для фізико-хімічного аналізу: ДСТУ ISO 11464-2007 – [Чинний від 2007-12-24] – К.: Держспоживстандарт України, 2012. – 8 с.
15. Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта, массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, метанола и диэтиленгликоля, методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» – М.: ООО «Эконикс-Эксперт», 2004.
16. «ВА-95». Версия программы управления анализатором Экотест-ВА, совместимая с MS-WINDOWS (версия 95 и выше). Руководство оператора – Москва: ООО «Эконикс-Эксперт», 2004. – 35 с.
17. Почвенно-гидрологические константы [Електронний ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [http://www.sel-hoz.ru/articles/articles\\_2817.html](http://www.sel-hoz.ru/articles/articles_2817.html).
18. Кравченко В. А. Методические указания и справочный материал для составления курсового проекта (работы) по системе применения удобрений в севооборотах [Електронний ресурс] / В. А. Кравченко – Режим доступа до ресурсу: [http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/124/56124/27087?p\\_page=2](http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/124/56124/27087?p_page=2).
19. Удельный вес грунтов [Електронний ресурс] // Специальные виды работ в строительстве – Режим доступа до ресурсу: <http://svaika.ru/udelnij-ves-gruntov>.
20. Основи та підвалини будинків. Грунти. Класифікація. ДСТУ Б В.2.1-2-96 (ГОСТ 25100-95) – К.: Державний комітет України у справах містобудування і архітектури, 1997. – 47 с.



21. *Белицина Г. Д.* Почвоведение / Г. Д. Белицина. – Москва: Высшая школа, 1988. – 400 с.
22. *Шкварук М. М.* Грунтознавство / М. М. Шкварук, М. І. Шкварук. – Київ: Вища школа, 1976. – 320 с.
23. Почвенная кислотность и щелочность, буферность почв [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [http://cozyhomestead.ru/rastenia\\_1639.html](http://cozyhomestead.ru/rastenia_1639.html).
24. Кислотность. Щелочность. Буферность почв [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [http://studopedia.ru/11\\_103044\\_kislotnost-shchelochnost-bufernost-pochv.html](http://studopedia.ru/11_103044_kislotnost-shchelochnost-bufernost-pochv.html).
25. Основания, фундаменты и подземные сооружения / [М. И. Горбунов-Посадов, В. А. Ильичев, В. И. Крутов и др.]. – М.: Стройиздат, 1985. – 480 с. – (Справочник проектировщика).
26. Железные руды [Электронный ресурс] // Горная энциклопедия – Режим доступа до ресурсу: <http://www.mining-enc.ru/zh/zheleznye-rudy/>.
27. Руды железные товарные необогащенные. Общие технические условия: ГОСТ Р 52939-2008 – [Действителен с 2008-07-15] – М.: Стандартинформ, 2008. – 6 с.
28. Руди залізни та марганцеві. Види та властивості продукції. Терміни та визначення: ДСТУ 2552-94 – [Чинний з 1995-07-01] – К.: Держстандарт України, 1994 – 55 с.

## REFERENCES

1. Nanostrukturnye obrazovaniia v protsessakh obogashcheniia zhelezooksidno-karbonatno-silikatnykh metallurgicheskikh shlamov [Nanostructural formation in enrichment processes of iron oxide-carbonate-silicate metallurgical sludges] / [I. M. Kovalenko, I. G. Kovzun, Z. R. Ul'berg i dr.]. // Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnologii. – 2008. – №2. – S. 443–478. [in Russian]
2. V. Lotosh Pererabotka otkhodov prirodopol'zovaniia [Recycling of nature management wastes] / V. Lotosh. – Ekaterinburg: UrGUPS, 2002. – 463 s. [in Russian]
3. A. Kovalenko O shlamakh gazoочисток domennogo i staleplavil'nogo proizvodstv [About gas cleaning sludge of blast furnace and steelmaking production] / A. M. Kovalenko. // Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii. – 2012. – №2. – S. 4–7. [in Russian]
4. Sostav i obogatimost' metallurgicheskikh shlamov [The composition and dressability of metallurgical slags] / [V. Filenko, S. Tyryshkina, V. Ivanchenko i dr.] .]. // Heolohomineralohichnyi visnyk Kryvorizkoho natsionalnoho universytetu. – 2005. – #2. – S. 109–112. [in Russian]
5. Fitostimuliruiushchie efekty metallurgicheskogo shlama na rasteniia podsolnechnika (helianthus) [Phytostimulating effects of metallurgical sludge in the sunflower plant (helianthus)] [Elektronnyi resurs] ] / [D. Kuznetsov, S. Kondakov, G. Churilov i dr.] // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia. – 2012. – Rezhym dostupu do resursu: <http://www.science-education.ru/111-10109>. [in Russian]
6. Ispol'zovanie shlamov [The use of sludges] [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: <http://studopedia.org/1-44654.html>. [in Russian]
7. Elektronnomikroskopicheskoe issledovanie kletok rastenii kukuruzy [An electron microscopic research of maize plant cells] [Elektronnyi resurs] / [A. A. Gusev, A. V. Shuklinov, O. A. Akimova i dr.] // Naukovedenie. – 2013. – Rezhym dostupu do resursu: <http://naukovedenie.ru/PDF/03tvn513.pdf>. [in Russian]
8. Razrabotka bestochnoi skhemy utilizatsii vysokovlazhnykh zhelezosoderzhashchikh shlamov i pylevidnykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva [Development of zero-discharge scheme of recycling of high-moisture iron-containing sludge and powdered metallurgical wastes] [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: <http://c.online-expo2017.com/blog/359.html>. [in Russian]
9. V. Krykunov, Yu. Kravchenko, V. Kryvoruchko, O. Krykunova Laboratornyi praktikum po gruntoznavstvu [Laboratory practical work on Soil] – Bila Tserkva, 2003. – 166 s. [in Ukrainian]

10. E. Arinushkina Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv: 2-e izd. [Guide to chemical soil analysis: 2nd ed.] – M.: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1970. – 488 s. [in Russian]
11. Osnovy ta pidvalyny budynkiv i sporud. Hrunty. Metody laboratornoho vyznachennia hranulometrychnoho (zernovoho) ta mikroahrehatnoho stanu. DSTU B V.2.1-19:2009 [Grounds and foundations of buildings and structures. Soils. Methods of laboratory determination of particle size (grain) and mikroagregative state. DSTU B V.2.1-19:2009] – [Chynnyi vid 2009-12-22] – K.: Minrehionbud Ukrainy, 2010. [in Ukrainian]
12. Osnovy ta pidvalyny budynkiv. Hrunty. Metody laboratornoho vyznachennia koefitsiienta filtratsii. DSTU B V.2.1-23:2009 [Grounds and the foundations of buildings. Soils. Methods of laboratory determination of the coefficient of filtration. DSTU B V.2.1-23:2009] – [Chynnyi vid 2010-10-01] – K.: Minrehionbud Ukrainy, 2010. [in Ukrainian]
13. Analiz mineral'nogo syr'ia [The analysis mineral raw materials] / [red. Iu.N. Knipovich, Iu.V. Morachevskogo]. – L.: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury, 1959. – 143 s. [in Russian]
14. Yakist hrunty. Poperednie obroblennia zrazkiv dlia fizyko-khimichnoho analizu: DSTU ISO 11464-2007 [The quality of the soil. Pre-processing of samples for physical and chemical analysis: DSTU ISO 11464-2007] – [Chynnyi vid 2007-12-24] – K.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2012. – 8 s. [in Ukrainian]
15. Sbornik metodik vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii ionov medi, svintsa, kadmiia, tsinka, vismuta, margantsa, nikelia i kobal'ta, massovoi kontsentratsii formal'degida, atsetal'degida, metanola i dietilenglikolia, metodom vol'tamperometrii na vol'tamperometricheskom analizatore «Ekotest-VA» [The collection of measurement methods of the mass concentration of ions of copper, lead, cadmium, zinc, bismuth, manganese, nickel and cobalt, the mass concentration of formaldehyde, acetaldehyde, methanol and glycol, voltammetry method on voltammetric analyzer «Ecotest-VA»] – M.: OOO «Koniks-Ekspert», 2004. [in Russian]
16. «VA-95». Versiia programmy upravleniia analizatorom Ekotest-VA, sovnestimaia s MS-WINDOWS (versiia 95 i vyshe). Rukovodstvo operatora [«VA-95». Analyzer control program version Ecotest-VA compatible with MS-WINDOWS (version 95 and higher). Guide for operator] – Moskva: OOO «Koniks-Ekspert», 2004. – 35 s. [in Russian]
17. Pochvenno-gidrologicheskie konstanty [The soil-hydrological constants] [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: [http://www.sel-hoz.ru/articles/articles\\_2817.html](http://www.sel-hoz.ru/articles/articles_2817.html). [in Russian]
18. V. Kravchenko Metodicheskie ukazaniia i spravochnyi material dlia sostavleniia kursovogo proekta (raboty) po sisteme primeneniia udobrenii v sevooborotakh [Methodical instructions and reference material for the preparation of course project (work) with respect to the use of fertilizers in crop rotations] [Elektronnyi resurs] / V. A. Kravchenko – Rezhym dostupu do resursu: [http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/124/56124/27087?p\\_page=2](http://window.edu.ru/catalog/pdf2txt/124/56124/27087?p_page=2). [in Russian]
19. Udel'nyi ves gruntov [The soils' specific weight] [Elektronnyi resurs] // Spetsial'nye vidy rabot v stroitel'stve – Rezhym dostupu do resursu: <http://svaika.ru/udelnyi-ves-gruntov>. [in Russian]
20. Osnovy ta pidvalyny budynkiv. Hrunty. Klyasifikatsiia. DSTU B V.2.1-2-96 (HOST 25100-95) [Grounds and the foundations of buildings. Soils. Classification. DSTU B V.2.1-2-96 (HOST 25100-95)] – K.: Derzhavnyi komitet Ukrainy u spravakh mistobuduvannia i arkhitektury, 1997. – 47 s. [in Ukrainian]
21. G. Belitsina Pochvovedenie [Pedology] / G. D. Belitsina. – Moskva: Vysshaia shkola, 1988. – 400 s. [in Russian]
22. M. Shkvaruk Hruntoznavstvo [Pedology] / M. M. Shkvaruk, M. I. Shkvaruk. – Kyiv: Vyshcha shkola, 1976. – 320 s. [in Ukrainian]
23. Pochvennaia kislotnost' i shchelochnost', bufernost' pochv [Acidity and alkalinity of soils, buffering of soils] [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: [http://cozyhomestead.ru/rastenia\\_1639.html](http://cozyhomestead.ru/rastenia_1639.html). [in Russian]

24. Kislotnost'. Shchelochnost'. Bufernost' pochv [Acidity. Alkalinity. Buffering of soils] [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: [http://studopedia.ru/11\\_103044\\_kislotnost-shchelochnost-bufernost-pochv.html](http://studopedia.ru/11_103044_kislotnost-shchelochnost-bufernost-pochv.html). [in Russian]
25. Osnovaniia, fundamenti i podzemnye sooruzheniia [Grounds, foundations and underground structures] / [M. I. Gorbunov-Posadov, V. A. Il'ichev, V. I. Krutov i dr.]. – M.: Stroiizdat, 1985. – 480 s. – (Spravochnik proektirovshchika). [in Russian]
26. Zheleznye rudy [Iron ores] [Elektronnyi resurs] // Gornaia entsiklopediia – Rezhym dostupu do resursu: <http://www.mining-enc.ru/zh/zheleznye-rudy/>. [in Russian]
27. Rudy zheleznye tovarnye neobogashchennye. Obshchie tekhnicheskie usloviia: GOST R 52939-2008 [Unenriched trade Iron ores. General technical specifications: GOST R 52939-2008] – [Deistvitelen s 2008-07-15] – M.: Standartinform, 2008. – 6 s. [in Russian]
28. Rudy zalizni ta marhantsevi. Vydy ta vlastyvoli produktsii. Terminy ta vyznachennia: DSTU 2552-94 [Iron and Manganese ores. Types and properties of products. Terms and definitions: DSTU 2552-94] – [Chynnyi z 1995-07-01] – K.: Derzhstandart Ukrainy, 1994 – 55 s. [in Ukrainian]

## КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛАМА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Мещеряков С. В., Долин В. В.**

Мещеряков С. В., аспирант, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», mescheriakov@mail.ua  
Долин В. В., докт. геол. наук, профессор, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», [vdolin@ukr.net](mailto:vdolin@ukr.net)

*В статье приведены результаты экспериментального исследования химического состава, водно-физических и фильтрационных свойств металлургического шлама, и процессов водного выщелачивания из него тяжелых металлов с целью оценки экологической опасности загрязнения подземных вод вследствие эксплуатации шламовых карт. В проведенном эксперименте моделируется воздействие атмосферных осадков на шлам с удалением экстрагированных веществ из системы, то есть направление и скорость процесса задается экспериментатором. Это дает основания для анализа результатов эксперимента с позиций формальной кинетики, что описывается уравнением химической кинетики I порядка для необратимого процесса. Проведен силикатный анализ шлама и оценка объема выщелачивания из него тяжелых металлов. Водно-физические характеристики подобны характеристикам песчаных и супесчаных грунтов. Гранулометрический состав подобен составу пылеватых песчаных грунтов. Степень выщелачивания тяжелых металлов находится в пределах от 6,8 % (Cu) до 0,017 % (Zn). При этом средний коэффициент фильтрации для шлама составляет  $1,02 \times 10^{-5} \pm 0,12 \times 10^{-5} \text{ м} \times \text{с}^{-1}$ . По данным силикатного анализа основными компонентами шлама являются  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (57–58 %) и CaO (11–12 %). Объем ежегодного поступления в подземный водоносный горизонт тяжелых металлов из шлама составляет 45–90 кг свинца, цинка, железа 140–250 кг меди, 650–1225 кг марганца, что составляет 0,002–0,12% от вынесения солевым стоком р. Днепр. Таким образом, шламовые карты не могут быть основным источником загрязнения подземных и поверхностных вод тяжелыми металлами вследствие низкой скорости и степени выщелачивания.*

**Ключевые слова:** водно-физические свойства, шлам, константа скорости, степень выщелачивания, коэффициент фильтрации, силикатный анализ, химический состав.

## KINETICS OF HEAVY METALS LEACHING FROM SLUDGE OF METALLURGICAL PRODUCTION.

S. Meshcheriakov, V. Dolin

S. Meshcheriakov Doctoral Student, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», [mescheriakov@mail.ua](mailto:mescheriakov@mail.ua)

V. Dolin D.Sc. (Geol.), Professor, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine» [vdolin@ukr.net](mailto:vdolin@ukr.net)

*The paper presents data on experimental research of the chemical composition and physical properties of metallurgical sludge. In order to assess the environmental hazard of groundwater contamination due to operation of the slurry cards processes of heavy metals water leaching have been studied. Experimental simulation of atmospheric precipitation impact on the sludge with the removal of the extracted substances from the system is worked out. The direction and speed of the process is set by the experimenter. Taking into account chemical theory of solution experimental data has been described according to formal kinetics for an irreversible process. Chemical composition of the sludge has been studied. It consists generally from  $Fe_3O_4$  (57-58%) and CaO (11-12%). Physical properties of the sludge are similar to sandy and sandy loam soils, and grain-size composition is similar to silty sand soil. The filtration factor for sludge is  $1,02 \times 10^{-5} \pm 0,12 \times 10^{-5} m \times s^{-1}$ . The volume of water-leachable heavy metals from the sludge is assessed. It varies in the range from 0,017% for Zn to 6,8 % for Cu. The amount of annual flow of heavy metals into the underground aquifer owing to leaching from the sludge is 45-90 kg of lead, zinc, and iron, 140-250 kg of copper, 650-1225 kg of manganese, that does not exceeding 0,002-0,12% of natural runoff via Dnipro river. Therefore slurry cards are not the main source of groundwater and surface water contamination with heavy metals due to minor volume and low speed of leaching.*

**Keywords:** *physical properties, sludge, rate constant, leaching, filtration factor, silicate analysis, chemical composition.*