УДК649.08

DOI: 10.19110/2221-1381-2017-4-24-28

МИНЕРАЛОГИЯ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Е. А. Горбатова¹, С. А. Харченко², Е. Г. Ожогина¹, О. А. Якушина¹

¹ВИМС им. Н. М. Федоровского, Москва; *lena_gorbatova@mail.ru, vims-ozhogina@mail.ru, yak_oa@mail.ru* ²Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, Магнитогорск; *as.mgtu@mail.ru*

Рост потребностей народного хозяйства в продукции металлургического производства сопровождается получением побочных техногенных образований, характеризующихся гетерогенным фазовым составом и строением.

Целью работы является изучение минералогии доменных шлаков ОАО «ММК» комплексом современных минералого-аналитических методов для определения сферы их применения.

Доменные шлаки пористые, строение порфировое, интерсертальное и сферолитовое. Главными шлакообразующими минералами являются акерманит, псевдоволластонит (79—94%), второстепенными — фаялит, диопсид, ольдгамит, перовскит, якобсит, биксбиит, феррит (3%). Аморфная составляющая не превышает 18%.

Ключевые слова: доменный шлак, техногенное сырье, переработка, лабораторное изучение, минеральный состав, структура, акерманит, псевдоволластонит.

MINERALOGY OF BLAST FURNACE SLAGS

E. A. Gorbatova¹, S. A. Kharchenko², E. G. Ozhogina¹, O. A. Yakushina¹

¹FSUE «VIMS», Moscow; *lena_gorbatova@mail.ru*, *vims-ozhogina@mail.ru*, *yak_oa@mail.ru* ²Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk; as.mgtu@mail.ru

National economy development requires an increase of metallurgical production accompanied by technogenic mineral matter characterized by heterogeneous phase composition and structure.

The aim of this study is a comprehensive mineralogical investigation of blast furnace slags produced by OJSC «MMK» for prognoses of possibility and areas of their utilization. We implemented a complex of modern mineralogical-analytical methods.

These blast furnace slags have porous structure of porphyry, intersertal and spherulite type. The main slag-forming minerals are akermanite, pseudowollastonite (79–94 %), secondary — fayalite, diopside, oldhamite, perovskite, jacobsite, bixbyite, ferrite (3 %). The amorphous component of slags does not exceed 18 %.

Keywords: blast furnace slag, industrial raw materials, processing, laboratory study, mineral composition, structure, akermanite, pseudowollastonite.

Введение

Интенсивное развитие металлургической промышленности в России привело к накоплению огромного количества побочного продукта — металлургических шлаков. Наибольший интерес представляют доменные шлаки, занимающие первое место по объему производства в металлургическом переделе [1].

С доменного цеха начинается полный цикл производства черных металлов с последующим получением готовой продукции — проката, поэтому его по праву можно назвать одним из основных цехов ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ОАО «ММК»). С 2010 года на комбинате наблюдается положительная динамика производительности доменного цеха.

Доменные шлаки по фазовому составу и способу образования приближаются к природным полезным ископаемым. Рациональное использование техногенного металлургического сырья возможно в качестве передельной продукции для извлечения ценных компонентов, в дорожном строительстве, при производстве строительных материалов и изделий, для получения шлакового щебня, шлакоситаллов, каменного литья, шлаковой ваты, применяемой в качестве теплоизоляционного материала. Гранулированные доменные шлаки используют для получения шлакопортландцемента.

Состав и свойства доменного шлака зависят от химического и минерального состава железных руд, золы кокса, содержания серы в шихте, характера процесса восстановления и теплового состояния печи, а также от вида выплавляемого чугуна. Оценкой качества доменных шлаков занимались ведущие ученые СНГ — Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Ю. С. Калмыкова, Э. Б. Хоботова, М. И. Уханёва, С. С. Потапов, М. А. Игнатова и др. Всесторонние исследования металлургических шлаков позволяют прогнозировать на современном этапе развития технологии и техники экономически обоснованную целесообразность их вовлечения в освоение, способы переработки, контролировать эффективность производства и управления им, а также предопределять экологические последствия освоения [2, 5].

Целью работы является получение достоверных данных о фазовом составе и строении металлургических шлаков, позволяющих прогнозировать способ их дальнейшей переработки, на примере доменных шлаков ОАО «MMK».

Методы исследования

Полная и достоверная информация о природных и технологических свойствах и состоянии запасов техногенных минеральных ресурсов может быть получена только комплексом современных минералого-аналитических методов, позволяющих принимать решение об эффективности и безопасности вовлечения шлаков в переработку в зависимости от потребности в них [2, 5].

Методами аналитической химии определялись содержания основных шлакообразующих элементов.

Для определения морфологии и взаиморасположения минеральных агрегатов, характера срастания шлакообразующих минералов, фазового состава, размера и формы индивидов, а также внутреннего строения минералов была применена оптическая микроскопия (минераграфический, оптико-петрографический и оптико-геометрический методы) (Leica RD-DPT — световой микроскоп, Leica MZ 12.5 В стереомикроскоп высшего класса, Германия).

Рентгенографическим фазовым анализом диагностированы и количественно оценены все кристаллические фазы, величина кристаллитов которых более 0.02 мкм (рентгеновский дифрактометр X-Pert PRO, Philips, Голландия).

Идентификация главных минералов, присутствующих в весьма незначительных количествах и имеющих микро- и нанометровую размерность, а также особенностей их состава и строения проведена аналитической электронной микроскопией. Следует подчеркнуть, что надежная диагностика этих фаз осуществлялась рентгеноспектральным микроанализом (просвечивающий микроскоп Technai B, микроанализатор Jeol JXA-8100, Япония).

Морфоструктурные параметры гетерогенных объектов — неоднородность/поликомпонентность состава исследуемых шлаков, морфометрические и гранулометрические характеристики индивидов — установлены методом рентгеновской микротомографии (микротомограф ВТ-50-1, Россия).

Обсуждение результатов

Доменный шлак — это технический камень, являющийся поликристаллическим материалом, состоящий из нескольких искусственных минералов, выпускаемый в массовом количестве и находящий широкое применение в технике [6].

Шлаки представлены техногенными образованиями с неправильными очертаниями, участками наблюдаются формы течения. Цвет шлака на свежем сколе серый, на внешней поверхности светло-серый. Изменение окраски, вероятно, происходит за счет образования более поздних светлых минералов.

Сложение доменных шлаков пористое, возникшее при дегазации шлакового расплава (рис. 1). Форма пор разнообразная, от изометричной до вытянутой и неправильной, размер пор варьирует от долей



Рис. 1. Пористый шлак **Fig. 1.** Porous blast-furnace slag

миллиметра до 10 мм в диаметре. Закрытые поры частично выполнены серой. Открытые поры инкрустированы пластинчатыми кристаллами гипса (рис. 2).



Рис. 2. Выполнение пор доменного шлака серой (а) и гипсом (б) **Fig. 2.** Blast-furnace slag pores filed with sulfur (a) and gypsum (b)

Структура шлака подобна природной — порфировая, интерсертальная и сферолитовая (рис. 3). Вкрапленники, представленные крупными и хорошо окристаллизованными тонкотаблитчатыми зернами



Рис. 3. Порфировая структура доменного шлака. Проходящий свет, николи параллельны

Fig. 3. Porphyry structure of blast-furnace slag; passing light, nicolas are parallel



акерманита, беспорядочно расположены в массе шлака и часто пересекаются с образованием угловатых промежутков. Строение основной массы шлака, локализующейся в интерстициях между вкрапленниками, представленными минеральными агрегатами псевдоволластонита, фаялита, диопсида, и скелетными образованиями ольдгамита, — полнокристаллическое. Участками в шлаке наблюдаются неправильной формы пучкообразные агрегаты стекла с характерным радиально-лучистым погасанием.

Шлакообразующие минералы отличаются самой разнообразной формой, определяющей строение агрегатов. Кристаллически-зернистые агрегаты сформированы зернами идиоморфной, аллотриоморфной и интерстиционной форм. Для агрегатов скелетного строения типичны вершинные и реберные образования. Каплевидное строение обусловлено сложным взаимоотношением минералов.

Химический состав доменных шлаков представлен более 20 различными компонентами. К главным шлакообразующим оксидам относятся CaO, FeO, MgO, MnO, Al_2O_3 и SiO₂ (табл. 1), остальные встречаются в подчиненном количестве.

Оксид кремния — основная составляющая доменных шлаков, слагающая анионную группу всех силикатов. Оксид кальция является одним из постоянно присутствующих шлакообразующих компонентов. Он входит в состав большинства силикатов (акерманита, псевдоволластонита, диопсида), сульфида (ольдгамита) и оксида (перовскит). Его высокое содержание подчеркивает основность шкалы. Оксиды магния и алюминия образуют акерманит и диопсид. Оксид железа формирует фаялит, якобсит, биксбиит и феррит. Основными минеральными формами марганца являются якобсит и биксбиит.

Фазовый состав доменных шлаков определяется не только их химическим составом, но и условиями охлаждения [3, 4]. По данным минералогических исследований, металлургические шлаки характеризуются гетерогенностью минерального состава (рис. 4). Главными шлакообразующими минералами являются акерманит, псевдоволластонит (79—94 %), второстепенными — фаялит, диопсид, ольдгамит, перовскит, якобсит, биксбиит, феррит (3 %). Аморфная составляющая не превышает 18 %.



Рис. 4. Доменные шлаки µРТ, размер обломков 1.0—1.5 см: А — обработка томограммы по TomAnalysis, Б — соотношение фаз, %; голубое — псевдоволластонит и шпинель, оранжевое — акерманит и геленит (гр. миллелита), коричневое — фаялитовое стекло с ольдгамитом, синее — биксбиит, фиолетовое — якобсит, малиновое — феррит

Fig. 4. Blast-furnace slag, μ RT; fragment size 1.0–1.5 cm: A – segmentation by «TomAnalysis»; B – phase ratio, in %: light-blue – quartz, pseudowollastonite and Spinel, orange – millelite group (okermanite and gelenite), brown – fayalite glass with old-gamite, blue – bixbyiten, violet – jacopite, raspberry – ferrite

Акерманит слагает основную часть шлака, его содержание достигает 60—75 %. По данным рентгеноспектрального микроанализа, минерал характеризуется относительно устойчивым химическим составом и его можно определить как близкий к акерманиту вследствие преобладания акерманитовой составляющей 62—69 % (табл. 2).

Таблица 1

	T 11 1					
		Chemical co	omposition of sl	lag, %		Table 1
CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Сумма / Total
39.87	6.61	3.89	8.89	37.83	0.56	100 %

Химический состав акерманита, МРСА

Таблица 2 Table 2

Chemical	composition	of akermanite
----------	-------------	---------------

Компоненты Components	Содержание (вес. %) / Content (wt. %)					
SiO ₂	38.16	38.82	38.66	38.37	39.53	41.68
Al ₂ O ₃	11.29	10.40	10.57	10.83	9.71	9.96
MgO	9.78	10.08	10.04	10.01	10.22	9.00
CaO	40.06	39.90	39.97	40.16	39.49	36.38
Na ₂ O	0.70	0.80	0.75	0.64	1.05	2.98

FeO 2.35





Fig. 5. A three-component diagram of $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, $Ca_2Al[AlSiO_7]$ and $Na_2[Si_3O_7]$

Расчет шлакового акерманита позволил установить слагающие его компоненты — $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ (67.56 %), $Ca_2Al[AlSiO_7]$ (28.78 %) и $Na_2[Si_3O_7]$ (3.66%) (рис. 5).

В шлифе акерманит образует бесцветные короткопризматические таблитчатые кристаллы и тонкозернистые агрегаты основной массы. Размер кристаллов варьирует от 0.3 до 2 мм по длинной оси, в основном 0.8—1.5 мм. Соотношение длины к ширине изменяется от 1/3 до 1/15.

В центральной части индивидов отмечаются мельчайшие каплевидные включения металлического железа (размером не более 5 мкм), а во внешней зоне кристаллов перпендикулярно к их граням располагается ряд параллельных друг другу удлинённых выделений стекла, похожих на гвоздики, клинышки (рис. 6) [3, 4].

Псевдоволластонит является вторым по значению минералом доменных шлаков, его содержание достигает 19 %. Размер агрегатов варьирует от 0.1 до 0.4 мм. Часто параллельные сростки кристаллов псевдоволластонита перпендикулярно или под определенным углом нарастают на грани акерманита.

Интерференционные окраски высокие — оранжевые до синих второго порядка. Рельеф высокий. На отдельных кристаллах просматривается спайность в одном направлении.



Рис. 6. Кристаллы акерманита. Проходящий свет, николи параллельны

Fig. 6. Okermanite crystals; passing light, nicolas are parallel

По данным микрорентгеноспектрального анализа химический состав минерала (табл. 3) можно определить как близкий к псевдоволластониту, что подтверждается высокой температурой кристаллизации шлака и высокими цветами интерференции.

Интересно, что кристаллические фазы пироксеноида практически не содержат примесей, установлены незначительные количества оксидов алюминия (Al₂O₃ до 0.9 %) и натрия (Na₂O до 0.7 мас. %).

Фаялит и диопсид встречаются в подчиненном количестве (менее 1 %) и образуют небольшие выделения в интерстициях между зернами акерманита. С этими минералами связана концентрация якобсита, биксбиита и перовскита.

Рудные минералы не превышают 3 % шлака и представлены ольдгамитом, перовскитом, якобситом, биксбиитом, α-Fe.

Ольдгамит и перовскит в шлаках образуют скелетно-дендритные реберно-вершинные кристаллы с ветвями разных порядков. На морфологию кристаллов рудных минералов накладывает отпечаток симметрия среды, поскольку они растут в интерстициях между кристаллами акерманита (рис. 7, а). Размеры субиндивидов, слагающих скелетно-дендритные кристаллы, не превышают 20 мкм.

Феррит пропитан кристаллами акерманита, распределение неравномерное. Он образует круглые до овальных выделения. Размер феррита менее 10 мкм.

Таблица 3

Химический состав псевдоволластонита, МРСА

Table 3

Chemical composition of pseudowonastonice	Chemical	composition	of pseudowollastonite	
---	----------	-------------	-----------------------	--

Компоненты Components	Содержание (вес. %) / Content (wt. %)					
CaO	48.42	48.35	48.26	48.44	48.45	48.31
SiO ₂	51.07	51.16	51.23	51.24	51.25	49.75
Al ₂ O ₃	0.38	0.31	0.25	0.17	0.23	1.66
Na ₂ O	0.12	0.18	0.26	0.15	0.07	0.28



Рис. 7. Морфология рудных минералов: а — скелетно-дендритные реберно-вершинные кристаллы ольдгамита, отраженный свет, николи параллельны; б — каплевидные выделения феррита, изображение в обратнорассеянных электронах, МРСА

Fig. 7. Morphology of the ore-forming minerals: a — skeletal-dendritic costal-vertex crystals of oldgamite, reflected light, light, Nicolas are parallel; B — drop-like ferrite segregations, EPMA

Выводы

Доменные шлаки ОАО «ММК» по минеральному составу можно отнести к акерманитовым. Наблюдается хорошее соответствие массовых долей главных минералов шлака, обнаруженных различными методами исследования.

Главные шлакообразующие минералы — акерманит и псевдоволластонит, составляющие 79—94 % от общей массы, обладают высокой гидравлической активностью. Отвальный доменный шлак ОАО «ММК» является кристаллическим. Массовая доля аморфного вещества менее 18 %. Поэтому основным направлением утилизации отвального доменного шлака является производство вяжущих материалов.

Литература

Промышленное производство в России. 2016: Стат. сб. М.: Росстат, 2016. 347 с.

Котова О. Б., Ожогина Е. Г. Минералогическое сопровождение технологии переработки твердых полезных ископаемых // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения): Материалы международного совещания. Иркутск, 2015. С. 42—45.

Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. 583 с.

Лапин В. В. Петрография металлургических и топливных шлаков. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. Вып. 2. 322 с.

Ожогина Е. Г., Якушина О. А., Броницкая Е. С. и др. Анализ и выбор способов переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 26—29. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии: Учебное пособие для вузов. М.: Недра, 1987. 255 с.

References

Promishlennoe proizvodstvo v Rossii (Industrial production in Russia). 2016: Stat. SB. Moscow: Rosstat, 2016, 347 pp.

Kotova O. B., Ozhogina E. G. Mineralogicheskoe soprovozhdenie tehnologii pererabotki tverdyh poleznyh iskopaemyh (Mineralogical support of technology of processing of solid minerals). Sovremennye protsessy kompleksnoi i glubokoi pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya) (Modern processes of complex and deep processing of refractory mineral raw materials (Plaksin Readings)). Proceedings of International meeting. Irkutsk: 2015, pp. 42–45.

Belyankin D. S., Ivanov. B. V., Lapin V. V. *Petrografiya promishlennogo kamnya* (Petrography of technical stone). Moscow: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1956, 583 p.

Lapin V. V. *Petrografiya metallyrgicheskikh I toplivnikx shlakov* (Petrography of metallurgical and fuel slags). Vol. 2. M.: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 1956. 322 p.

Ozhogina E. G., Yakushina O. A., Bronitskaya S. E., etc. *Analiz i vibor sposobov pererabotki metallyrgicheskikh shlakov* (Analysis and selection of methods of processing of metallurgical slag). Non-ferrous metals, 2002, No. 8, pp. 26–29.

Perepelitsyn V. A. *Osnovy tekhnicheskoi mineralogii i petrografii* (Fundamentals of technical mineralogy and petrography): Textbook for Universities. Moscow: Nedra, 1987, 255 p.