

УДК 549:669.181.28

Деякі особливості силікатів кальцію у складі сталеплавильних шлаків металургійного комбінату «Арселорміттал Кривий Ріг»

Тиришкіна С. М., Іванченко В. В.

КТУ, Кривий Ріг, Україна

Надійшла до редакції 01.10.10, прийнята до друку 29.10.10.

Анотація

Поєднання сучасних і традиційних мінералогічних методів дозволило визначити у складі групи силікатів кальцію біля десяти мінеральних видів, як природного так і штучного походження. Наведені результати вивчення кристалічної структури і хімічного складу мінералів цієї групи. Встановлені зміни їх властивостей мінералів в процесі переробки, зберігання і збагачення шлаків, які суттєво впливають на технологію переробки відходів металургійного виробництва та поширення хімічних елементів зі шлакових відвалів у навколишнє середовище.

Ключові слова: силікат кальцію, склад, шлак, збагачення.

Група силікатів кальцію дуже поширена в продуктах металургійного, цементного, вогнетривкого виробництва. Більшість з них відносяться до піроксенів. Силікати кальцію утворюються при взаємодії кремнезему і інших сполук, що містяться в залізорудній сировині, яка поступає на металургійне виробництво, з флюсами (головно карбонатами у складі вапняків, мармурів і вапна). Це приводить до значної варіативності конституційних особливостей мінералів даної групи [1]. Як головні шлакоутворювальні мінерали вони в значній мірі впливають на технологічні властивості металургійних шлаків, напрямки їх використання, а також стан навколишнього середовища гірничо-металургійних регіонів.

Силікати кальцію у складі сталеплавильних шлаків Криворізького металургійного комбінату є найбільш чисельною, проте недостатньо вивченою групою мінералів. При їх дослідженні були визначені кристалооптичні характеристики, параметри кристалічної ґратки, а також особливості хімічного складу за даними мікрозондового аналізу. Поєднання сучасних і традиційних мінералогічних методів дозволило визначити у складі групи біля десяти мінеральних видів (табл. 1, 2). Більшість з них зустрічається у природі, головним чином в продуктах метаморфізму мармурів (ларніт, кірштейніт, мервініт) [2]. Інші мінерали охарактеризовані О.Н. Вінчелом, Г. Штрюбелем, В.І. Міхеевим в продуктах агломераційного, цементного і металургійного виробництва (α - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$, шаноніт γ - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$, силікоалюмінат кальцію $(\text{Ca},\text{Mn})[\text{AlSiO}_4]_4$), тобто являються штучними фазами [3, 4, 5].

Зважаючи на схожість морфологічних ознак і оптичних властивостей мінералів даної групи, діагностику їх в досліджених зразках металургійного шлаку проводили за результатами рентгеноструктурного і мікрозондового аналізів (табл. 1, 2; рис. 1, 2).

Розраховані кристалохімічні формули досліджених силікатів кальцію наступні:

мервініт $\text{Ca}_{3,66}\text{Mg}_{0,17}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,05}\text{K}_{0,04}\text{Na}_{0,004}[\text{Si}_{0,86}\text{Al}_{0,08}\text{P}_{0,06}\text{O}_4]_2$;

ларніт $\text{Ca}_{1,898}\text{Mg}_{0,02}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}_{0,03}\text{K}_{0,04}\text{Na}_{0,002}[\text{Si}_{0,88}\text{Al}_{0,06}\text{P}_{0,06}\text{O}_4]$;

хатрюрит $\text{Ca}_{2,82}\text{Mg}_{0,04}\text{Mn}_{0,02}\text{Fe}_{0,07}\text{K}_{0,05}\text{Co}_{0,011}[\text{Si}_{0,73}\text{Al}_{0,04}\text{Sc}_{0,18}\text{P}_{0,02}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_4]$;

силікоалюмінат кальцію $\text{Ca}_{1,1}\text{Mg}_{0,17}\text{Mn}_{0,62}\text{Fe}_{0,06}\text{Na}_{0,05}[\text{Si}_{1,3}\text{Al}_{0,64}\text{P}_{0,05}\text{O}_4]$.

Табл. 1. Силікати кальцію, виявлені за даними рентгеноструктурного аналізу («Механобрчормет», аналітик С.В.Дмаховська)

Мінерал	Головні рефлекси, нм
Ларніт $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$	0,2795; 0,744; 0,2608; 0,2188
Шаноніт $\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ *	0,277; 0,269; 0,219; 0,1985; 0,203; 0,1632; 0,161; 0,170
Хатрюрит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_5]$	0,2787; 0,2649; 0,307; 0,2840; 0,1789; 0,1513
$\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ *	0,276; 0,269; 0,237; 0,220; 0,177
Кірштейніт $(\text{Ca},\text{Fe})[\text{SiO}_4]$	0,2957; 0,2687; 0,2612; 0,1835; 0,3672
Силікоалюмінат кальцію $(\text{Ca},\text{Mn})[\text{AlSiO}_4]$ *	0,969; 0,556; 0,254; 0,385; 0,344

*Фази штучного походження, діагностовані за ASTM [6].

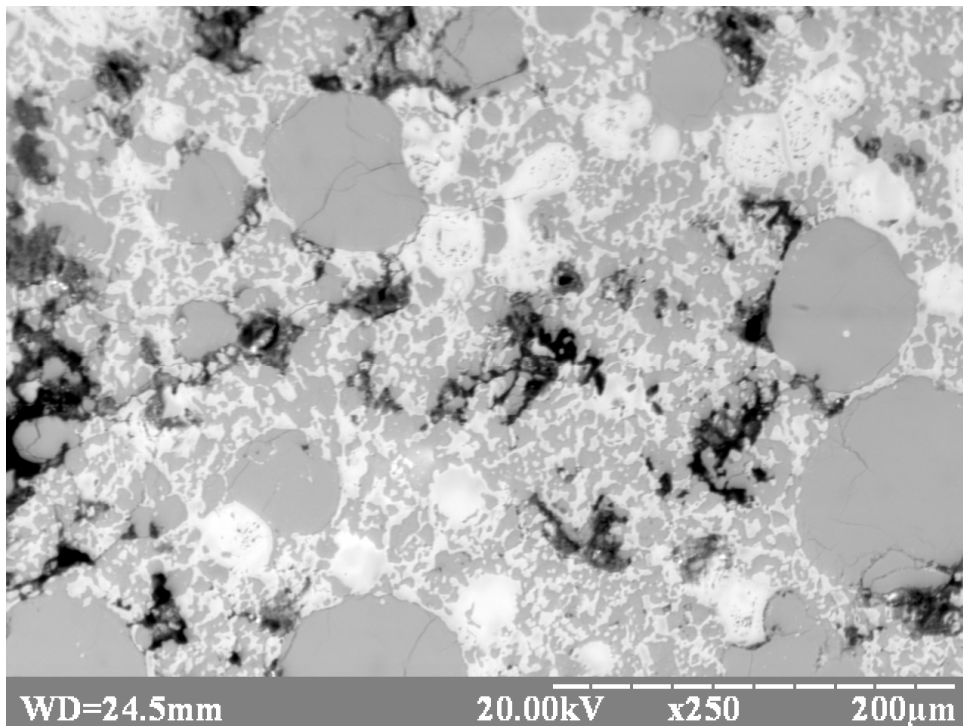


Рис. 1. Хатрюрит (сіре, видовжені кристали). Мікрозондовий аналіз виконаний у відбивних електронах.

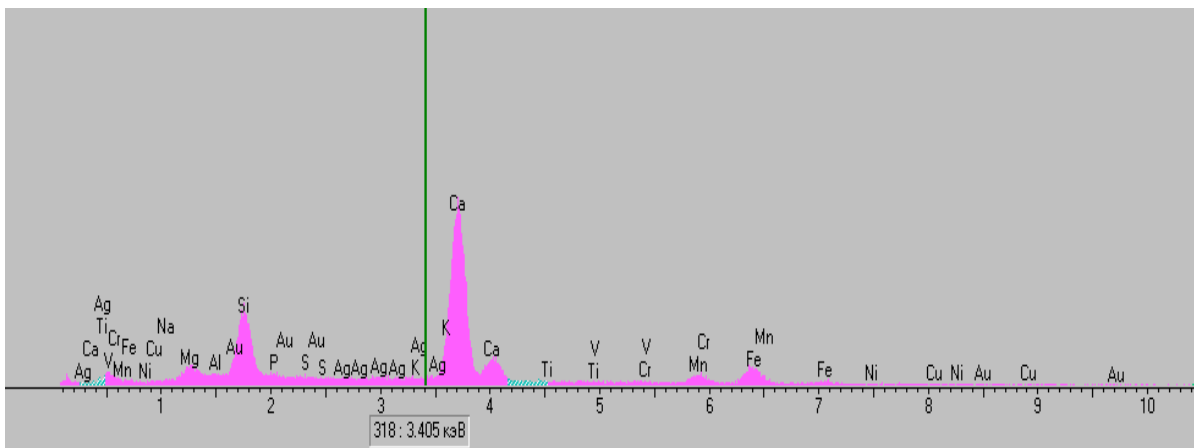


Рис. 2. Хімічний склад хатрюриту за даними мікрозондового аналізу.

Табл. 2. Хімічний склад силікатів кальцію за даними мікрозондового аналізу, мас. %

CaO	SiO ₂	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Sc	S	Co
Мервініт Ca₃Mg[SiO₄]₂												
51,23	36,42	2,88	0,90	2,83	0,67	-	0,05	0,47	2,59	-	1,24	-
Ларніт β-Ca₂[SiO]₄												
64,1	31,37	0,43	0,37	0,78	0,80	-	0,05	1,23	0,45	-	0,48	-
Хатрюрит Ca₃[SiO₅]												
65,71	23,4	1,01	0,46	1,17	1,46	0,47	-	0,92	0,64	4,01	0,50	0,24
Силікоалюмінат кальцію* (Ca,Mn)[AlSiO₄]₄												
10,57	54,01	2,33	5,05	23,43	0,72	0,27-	0,74	-	1,78	-	1,60	-

*Фази штучного походження.

Наведені дані свідчать, що за вмістом оксиду кальцію і кремнезему техногенні силікати кальцію майже не відрізняються від природних аналогів і близькі до теоретичних формул [7, 10] Проте, мервініт металургійного походження значно бідніший магнієм і, навпаки, збагачений сіркою, фосфором та алюмінієм. За складом елементів-домішок досліджені кристали ларніту близькі до природних зразків [8]. Але в них міститься значно більше мангану і заліза, що відображає специфіку хімічного складу рідкого металургійного шлаку і умов його кристалізації.

Визначені домішкові хімічні елементи можуть бути представленими у вигляді субмікроскопічних включень окремих «мінералів-в'язнів», або ізоморфно заміщувати головні мінералоутворювальні елементи – кальцій, кремній, магній. Приклад ізовалентного ізоморфізму наведений на рис. 3. Він показує, що значна частина іонів Ca⁺² в кристалічній ґратці силікатів кальцію заміщена іонами Mn⁺².

Силікати кальцію утворюють різноманітні за формою кристали: видовжені, таблитчасті, дископодібні, короткостовбчасті, ізометричні. Колір мінералів від сірого до зеленувато-сірого, фіолетового і навіть темно-помаранчевого. Поширені прості (у видовжених кристалах) і полісинтетичні (у таблитчастих і ізометричних кристалах) двійники [9].

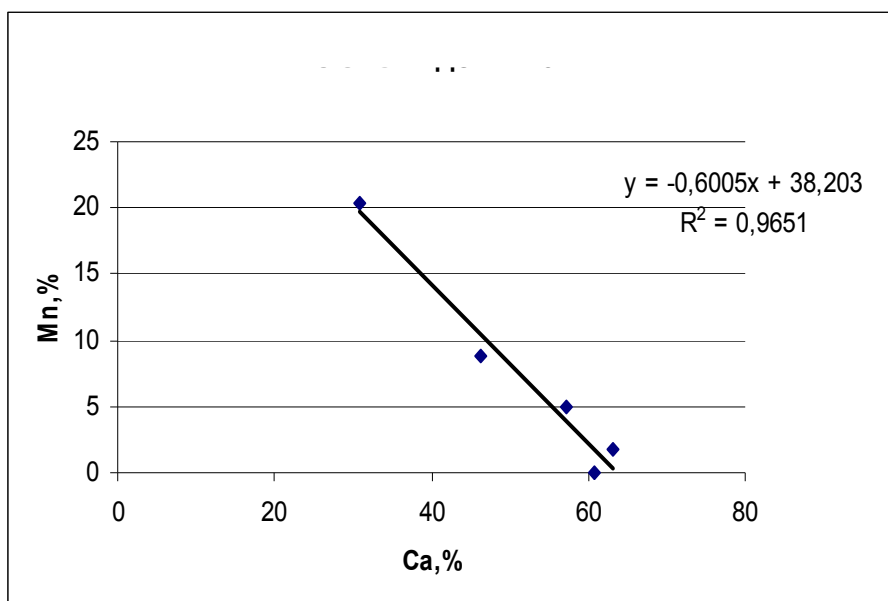


Рис. 3. Лінійна залежність між вмістом кальцію і мангану в кристалічній ґратці силікатів кальцію.

Дані мінерали кристалізуються в широкому інтервалі температур і утворюють зростки з різноманітними мінералами шлаку. Наприклад, магнетит, як правило, кристалізується пізніше силікатів кальцію і вповнює простір між їх кристалами. Частина силікатів кальцію мають з магнетитом індукційні поверхні спільного росту та наростають на його поверхні (рис. 4). Іноді магнетит захоплюється індивідами силікату кальцію з утворенням пойкилітових кристалів [9].

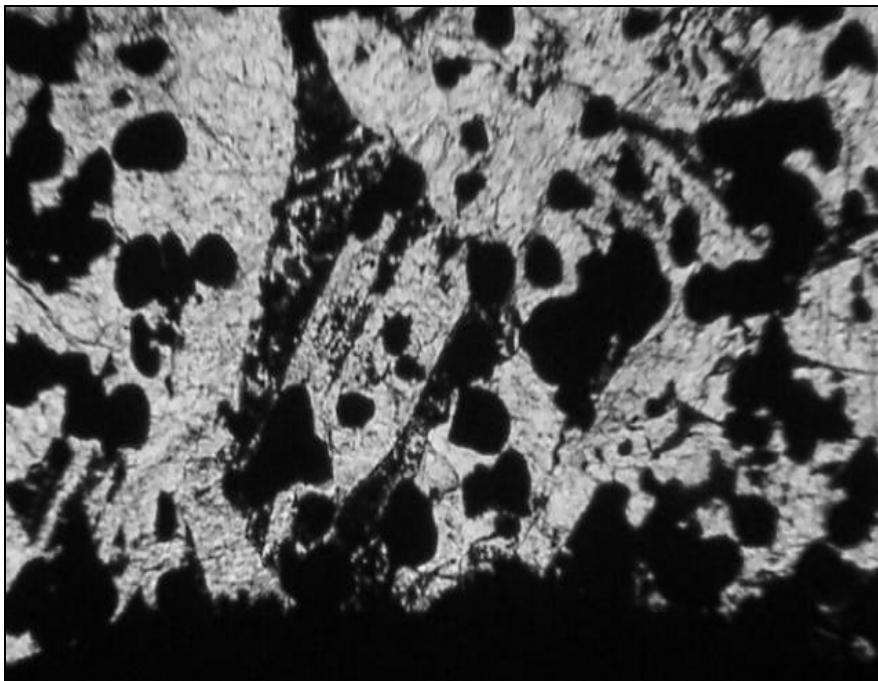


Рис. 4. Наростання силікату кальцію (біле) на кристалах магнетиту (чорне) з наступним спільним ростом двох мінералів. Прозорий шліф, ніколі \parallel . $\times 180$.

З феритами кальцію силікати кальцію, як правило формують зернисті агрегати і субпаралельні зростки, з високотемпературними мінералами - зональні агрегати, склад яких змінюється від центру до периферії наступним чином. Зона а): шпінель, герциніт, муліт, тридиміт, кристобаліт; зона б): вюстит, магнетит; зона в): ларніт, шаноніт, хатрюрит. В таких ділянках шлак набуває орбікулярної зональної будови. Безпосередній контакт силікатів кальцію з мулітом завжди корозійний (рис. 5).

Виконані мікрозондові дослідження шлакоутворюючих мінералів силікатів кальцію, одних із самих розчинних і нестійких в гіпергенних умовах, показали постійну присутність у їх складі важких металів і домішкових хімічних елементів. (табл.2):

Ларніт містить, % Al_2O_3 -0,78; K-1,23; P_2O_5 -0,45; мервініт Al_2O_3 -2,83; Na-0,05; P_2O_5 - 2,59; S- 1,24; хатрюрит: P_2O_5 -0,64; S- 0,50; Mn- 0,46; Cr- 0,47; Sc-4,01; браунмелліріт: P_2O_5 -0,34; Mn- 2,46; Cr -0,25; Sc-0,9; S- 0,20; Pb- 0,4.

Ферити і силікати кальцію розчиняються в кислотах і воді. Використовувана на металургійних підприємствах технічна і шламова вода, атмосферні опади і інша волога, яка взаємодіє з шлаками, має кислотну реакцію. Тому при тривалому зберіганні шлаків у відвалах вказані мінерали дисоціюють, забруднюючи ґрунтові і річкові води продуктами розчинення.

Отже під час зберігання шлаку у відвалі його мінеральні компоненти відіграють роль потужного джерела постачання різноманітних хімічних елементів у навколишнє середовище. На відстані до 4 км від шлакових відвалів в ґрунтах і ґрунтових водах спостерігається суттєве накопичення заліза, мангану, хрому, нікелю, кобальту і інших металів. За межами вказаної території їх вміст зменшується і відповідає фоновому (до речі досить високому) рівню для Криворізького басейну [11]. Накопичення ВМ в сучасному геологічному середовищі відбувається за рахунок вітрового переносу (пиління) з місць постійного та тимчасового зберігання відходів, вимивання атмосферними опадами і інфільтрації у водоносні горизонти. Розсіюючись у сучасному геологічному середовищі, металургійний шлак і продукти його гіпергенезу змішуються з

природними мінералами і мінеральними компонентами. Їх визначення у складі річкових, озерних осадків, ґрунтів має важливе наукове і практичне значення.

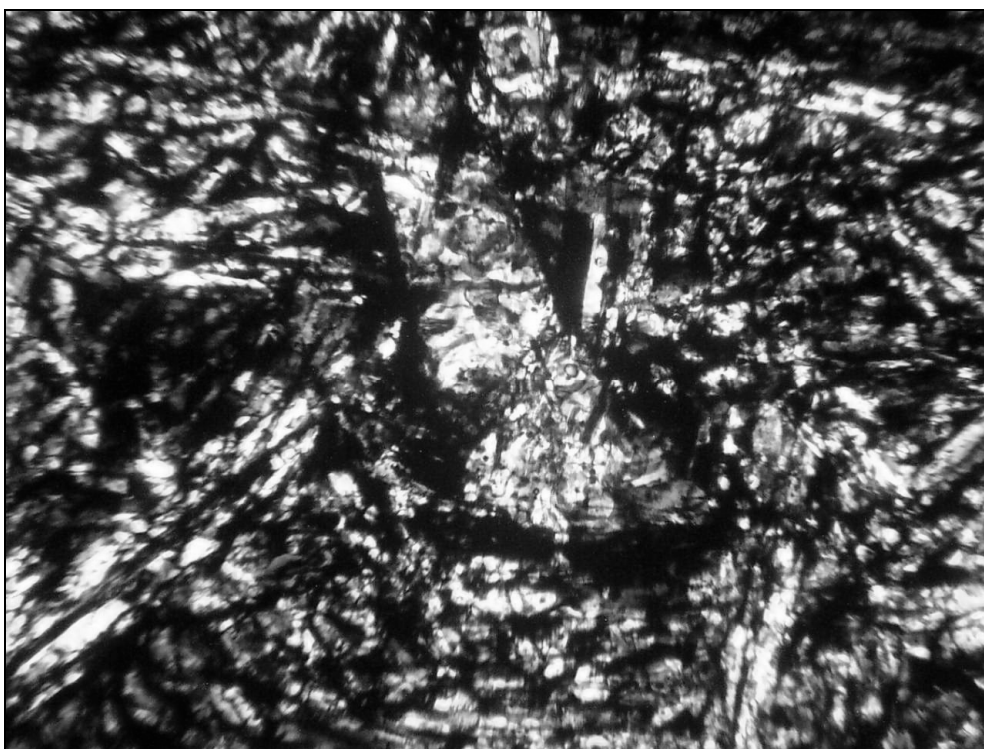


Рис. 5. Заміщення муліту (таблитчасте зерно у центрі) кірштейнітом (світлі видовжені кристали), темні видовжені кристали – ферит кальцію. Мартенівський шлак. Прозорий шліф, ніколи +. $\times 80$. [9].

Після збагачення сталеплавильний шлак використовується металургійними комбінатами у якості вторинної залізородної сировини. Разом з мінералами заліза до збагаченого шлаку потрапляє значна кількість силікатів кальцію. Вони поповнюють шихту агломераційного і доменного виробництва кремнеземом, глиноземом, лугами та іншими шкідливими хімічними елементами і сполуками. Результати мікроскопічних досліджень авторів свідчать про можливість виділення силікатів кальцію з металургійного шлаку на стадії його збагачення і створення на його основі кальцій-силікатного продукту для використання у виробництві будівельних композицій.

Висновки. Група силікатів кальцію у вивчених шлаках складається з кількох мінеральних видів, як природного так і штучного походження. Вони відрізняються морфологією індивідів і агрегатів, оптичними властивостями і генетичними ознаками та складом і суттєво впливають на формування зростків рудних і нерудних мінералів, технологічні властивості шлаку і стан довілля в районах його складування і переробки.

Бібліографічний список

1. Андронов В. Н. Жидкие металлы и шлаки : [справ. изд.] / В. А. Андронов [и др.]. – М., 1977. – 127 с.
2. Литвинова Т.И., Пирожкова В.П., Петров А.К. Петрография неметаллических включений. // М., «Металлургия». -1972. -184 с.
3. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков // Институт геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Труды // М.: Вып. 2 -1956- с.323
4. Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов /А. Н. Винчелл, Г. В. Винчелл. – М. : Мир, 1967. – 526 с.
5. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов / В. И. Михеев. – М. : Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
6. ASTM : Diffraction Date Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Date. – Philadelphia, 1966–1967.

7. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов / А. С. Поваренных. – Киев : Наук. думка, 1966. – 548 с.
8. Martinez-Friasa J., Benitob R., Wilsonc G. Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials / J. Martinez-Friasa, R. Benitob, G. Wilsonc // Journal of Materials Processing Technology. – 2004. – Vol. 147, Is. 2. – P. 204–210.
9. Тиришкіна С. М. Вплив кальцієвих силікатів на технологічні властивості і збагачення сталеплавильного шлаку / С. М. Тиришкіна // Наук. праці Донець. нац. ун-ту. Сер. гірничо-геол. – 2008. – Вип. 8 (136). – С. 212–215
10. Handbook of Mineralogy. Mineral Data Publishing. – 2001. <http://webmineral.com.ua>.
11. Маяков І. Д. Екологічна оцінка стану геологічного середовища / І. Д. Маяков // Нетрадиційні екологічні проблеми Кривбасу : [за ред. І. М. Малахова]. – Кривий Ріг, 2001. – 60 с.

© Тиришкіна С. М., Іванченко В. В., 2011.

Аннотация

Сочетание современных и традиционных минералогических методов позволило определить в составе группы силикатов кальция около десяти минеральных видов, как природного так и искусственного происхождения. Приведены результаты изучения кристаллической структуры и химического состава минералов этой группы. Установлены изменения свойств их минералов в процессе переработки, хранения и обогащения шлаков, которые существенно влияют на технологию переработки отходов металлургического производства, а также распространение химических элементов из шлаковых отвалов в окружающую среду.

Ключевые слова: силикат кальция, состав, шлак, обогащение.

Abstract

The combination of modern and traditional mineralogical techniques allowed to define in the group of silicate calcium about ten mineral species of both natural and synthetic origin. Indicated the results of the study of crystal structure and chemical composition of minerals of this group. Set the change of their properties in the minerals processing, preservation and enrichment of the slag, which significantly affect the processing technology of steelmaking and distribution of chemical elements from the slag dumps into the environment.

Keywords: silicate calcium, composition, slag, enrichment.