УДК 553.041

# МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВТОРИЧНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ УРАЛА И ПРЕДУРАЛЬЯ ДЛЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕТРУРГИЕЙ

**[2]Чернов В.П., [1]Игнатова А.М.**

*[1]ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, e-mail: ignatovaanna2007@rambler.ru;*

*[2]ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: vdovin@magtu.ru*

Представлены результаты практических исследований химического и минералогического состава потенциально пригодного петрургического сырья Пермского края, также экспериментально проведена оценка вторичных техногенных металлургических ресурсов (металлургических шлаков) Урала и Предуралья, ориентированная на возможность их использования в качестве петрургического сырья. Использованы методы рентгеноструктурного, силикатного, термического и петрографического анализов, а так же аналитические расчетные методики. Установлено, что состав и основные характеристики изученных образцов сырья соответствуют требованиям, предъявляемым к петрургическому сырью, по кислотности, пироксеновому составу, наличию фазовых преобразований и т.д. Установлено, что рассмотренные виды сырья пригодны к использованию в качестве сырья для синтеза стеклокристаллических и камнелитых материалов (синтетических минеральных сплавов – симиналов), также установлено, что методы петрургической переработки пригодны для вторичных металлургических ресурсов.

**Ключевые слова: петрургия, металлургические шлаки, каменное литье, рециклинг, переработка вторичного сырья**

# MINERALOGICAL AND PETROGRAPHIC CHARACTERISTICS OF THE SECONDARY TECHNOGENIC METALLURGICAL RESOURCES URALS AND FRONT-URALS FOR THEIR PROCESSING FROM THE MELT (PETRURGY)

**[2]Chernov V.P., [1]Ignatova A.M.**

*[1]Permskij nacionalnyj issledovatelskij politehnicheskij universitet, Perm, e-mail: ignatovaanna2007@rambler.ru;*

*[2]FGBOU VPO «Magnitogorskij gosudarstvennyj tehnicheskij universitet im. G.I. Nosova», Magnitogorsk, e-mail: vdovin@magtu.ru*

The results of the empirical research of the chemical and mineralogical composition of potentially useful materials petrurgical Perm, also experimentally evaluated – secondary metallurgical technological resources (slag) and Ural Ural also focused on the possibility of their use as raw petrurgical. The methods of X-ray, silica, thermal and petrographic analyzes, as well as the analytical calculation methods. The composition and characteristics of the studied samples of raw materials meet the requirements for raw materials petrurgical for acidity, pyroxene composition, the presence of phase transformations, etc. Found that the species considered suitable material for use as a raw material for the synthesis of glass-and kamnelityh materials (synthetic mineral alloys – siminalov), also found that the methods petrurgical processing recyclable metals resources.

**Keywords: petrurgy, metallurgical slags, stone casting, recycling, recycling of secondary raw materials**

Производство металлов и их сплавов неизбежно сопровождается образованием сопутствующих вторичных материалов – металлургических шлаков, причисляемые к отходам. Частично они подвергаются переработке (строительные материалы – щебень, заполнители и т.д.), однако продукция, полученная по таким технологиям, малорентабельна, как правило, ее реализация экономически целесообразна при условии ее осуществления в территориальной близости от места производства, так как доставка превышает возможную прибыль, кроме того, реализация такой продукции не покрывает всех расходов, затраченных на образования шлаков [1]. Однако известно [2], что данный вид ресурсов может использоваться для производства петрургических изделий. Петрургические (камнелитые) изделия широко востребованы в промышленности как абразиво- и химически стойкий материал [3]. Решение проблемы утилизации, переработки вторичных техногенных образований металлургии (шлаков), совмещенное с возможностью получения из них востребованных и уникальных изделий и петрургических материалов, а также проведение исследований для разработки предложений по организации на Урале и Предуралье самостоятельного или сопутствующего металлургическому петрургического производства, является актуальной.

**Целью настоящего исследования** является разработка научных основ переработки вторичных техногенных ресурсов горно-металлургических комплексов Урала и Предуралья через изучение их пригодности и доступности для петрургической

промышленности регионов, способных обеспечить их каменным литьем, техническими и декоративными синтетическими минеральными сплавами (симиналами). В рамках поставленной цели одной из задач была определена лабораторная и опытно-промышленная оценка и проверка возможности использования металлургических шлаков Урала и Предуралья в качестве сырья для петрургии.

## Материалы и методы исследования исследования

В качестве объектов исследования в данной работе рассматриваются металлургические шлаки предприятий Урала и Предуралья.

Для того чтобы оценить возможность использования металлургических вторичных ресурсов в качестве сырья для петрургии, необходимо определить, соответствует ли оно основным требованиям, предъявляемым к петрургическому сырью. Вопросы оценки и выбора сырья как петрургического изучались Б.Х. Ханом, Г.А. Рашиным, А.Г. Котловой, А.Н. Заварицким, А.С. Гинзбергом, Г.А. Лебедевым и др. Так, на их основе и работ И.Е. Липовского, В.А. Дорофеева, В.В. Вагина и Б.И. Пирогова [4] сформулированы основные требования, предъявляемые к петрургическому сырью:

1) химический состав сырья должен быть близок к конечному составу литья и желательно находиться в пределах (мас., %): $SiO_2$ – 45–50 %, CaO – 10–13 %, MgO до 10 %, $Al_2O_3$ до 15 %, ($FeO + Fe_2O_3$) до 15;

2) однородность сырья по химическому и минералогическому составу;

3) низкая температура плавления (1200-1400°С) и высокая кристаллизационная способность получаемого расплава (наличие тугоплавких соединений, катализирующих кристаллизацию как модификаторы);

4) экономическая целесообразность.

## Результаты исследования и их обсуждение

Для оценки соответствия вторичного металлургического техногенного сырья Урала и Предуралья требованиям, предъявляемым к петрургическому сырью, нами использовались методики силикатного [5] и петрографического [6] анализов.

Силикатным анализом был установлен оксидно-химический состав образцов сырья, концентрация основных компонентов сравнивалась с рекомендованным, а также были рассчитаны величины коэффициента кислотности ($К_{общ}$) и пироксенового модуля ($М_{ру}$) (табл. 1). Видно, что химический состав вторичного техногенного металлургического сырья близок к рекомендованному составу настолько, что может использоваться с минимальной подшихтовкой. Таким образом, рассмотренные образцы техногенных металлургические ресурсов Урала и Предуралья соответствуют первому требованию, предъявляемому к петрургическому сырью в полном объеме.

**Таблица 1**

Оксидный состав и кислотно-основные характеристики ($К_{общ}$, $М_{ру}$) техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья

| Материал | Содержанием компонентов, %* | | | | | | | | | $К_{общ}$ | $М_{ру}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | FeO | MnO | $Cr_2O_3$ | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | | |
| *Металлургические шлаки* | | | | | | | | | | | |
| Доменный шлак | 30–40 | 5–15 | 35–45 | 3–20 | 0,1–1 | 0,2–3 | – | – | – | 1,4 | 2,7 |
| Мартеновский | | | | | | | | | | 1,7 | 2,8 |
| Первичный | 24–25 | 4–7 | 24–28 | 8–11 | 1–2 | 6–7 | – | – | 13–27 | 1,3–1,5 | 2,7–3,1 |
| Конечный | 18–34 | 3–7 | 36–43 | 6–18 | 0,5–1 | 5–23 | – | – | 9–22 | 1,4 | 2,7 |
| Электропечной | | | | | | | | | | 1,7 | 2,8 |
| Первичный | 19–20 | 2–8 | 32–35 | 11–17 | 1–2 | 1–5 | – | – | 11–25 | 1,3–1,5 | 2,7–3,1 |
| Конечный | 17–22 | 4–9 | 42–45 | 14–16 | 0,1–0,2 | 1–4 | – | – | 1–3 | 1,4 | 2,7 |
| *Шлаки ферросплавного производства* | | | | | | | | | | | |
| Ферросилиций | 25–45 | 25–45 | 10–25 | 1–5 | 1–2 | 1–2 | – | – | – | 1,3–1,5 | 2,7–3,1 |
| Ферромарганец | 28–32 | 1–4 | 40–46 | 2–5 | – | 15–20 | – | 0,1 | – | 1,4 | 2,7 |
| Мет. марганец | 28–30 | 2–4 | 44–48 | 2–4 | 0,15 | 14–25 | – | 0,01 | – | 1,5 | 3,0 |
| Феррохром | 26–32 | 6–10 | 46–55 | 8–12 | 0,9 | – | 3,4 | 0,01 | – | 1,1 | 2,8 |
| Ферромолибден | 62–68 | 9–13 | 6–8 | 1–3 | 7–11 | – | – | – | – | 1,2 | 3,1 |
| Ферротитан | 0–2 | 65–75 | 8–13 | 5–8 | 0–2 | 0,1–0,2 | – | – | – | 1,5 | 2,7 |
| *Шлаки цветной металлургии* | | | | | | | | | | | |
| Медно-никелиевый | 38–35 | 6–10 | 4–8 | 3–8 | 50–51 | – | – | – | – | 1,1 | 2,8 |
| Медный | | | | | | | | | | 1,2 | 3,1 |
| Электроплавка | 34–37 | 2–8 | 1,5–5 | 0,8–2,5 | 61–63 | – | – | – | 4–6 | 1,5 | 2,7 |
| Шахтная плавка | 30–32 | – | 6–10 | 1,5–2,5 | 36–39 | – | – | – | 4–6 | 1,5 | 3,0 |
| Отраж. плавка | 33–35 | 5–6 | 2–6 | 1–2 | 39–48 | – | – | – | 8–10 | 1,1 | 2,8 |
| Свинцовый | | | | | | | | | | 1,2 | 3,1 |
| Электроплавка | 28–32 | – | 18–22 | – | 32–39 | – | – | – | – | 1,5 | 2,7 |
| Шахтная плавка | 20–27 | – | 10–13 | – | 27–32 | – | – | – | – | | |
| Шлаковозгон | 20–25 | 8–10 | 15–18 | – | 28–34 | – | – | – | – | | |
| Оловянный | | | | | | | | | | | |
| Электроплавка | 46–50 | 16–18 | 12–18 | – | 10–13 | – | – | – | – | | |
| Фьюминг | 38–42 | 4–9 | 4–6 | – | 23–33 | – | – | – | – | | |

В табл. 1 приведены минимальные и максимальные величины концентрации основных компонентов. Установленный диапазон достаточно узок, что указывает на высокую однородность химического состава, а значит, удовлетворяет второму требованию.

Наиболее стабильные результаты продемонстрировали образцы доменного шлака, дальнейшее исследование было направлено на их изучение.

Для того чтобы идентифицировать и провести оценку минералогического состава образцов сырья, были проведены минералого-петрографические исследования.

Петрографическим анализом [6] установлено, что образцы доменного шлака Магнитогорского металлургического комбината (рис. 1) состоят из сочетания кристаллической и аморфной фазы. В кристаллической части различаются: псевдоволластонит, мелилиты, пироксены, β-$2CaO \cdot SiO_2$. Пироксены (твердый раствор «Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ – геденбергит $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$») наблюдаются в виде кристаллов зеленовато-буроватой окраски (с плеохроизмом) до 20–40 мкм в длину.

Судя по значениям коэффициентов преломления, в твердом растворе содержится примерно равное количество диопсида и геденбергита. На рис. 1 отчетливо видны кристаллы псевдоволластонита, мелилитов, пироксенов и β-$2CaO \cdot SiO_2$.

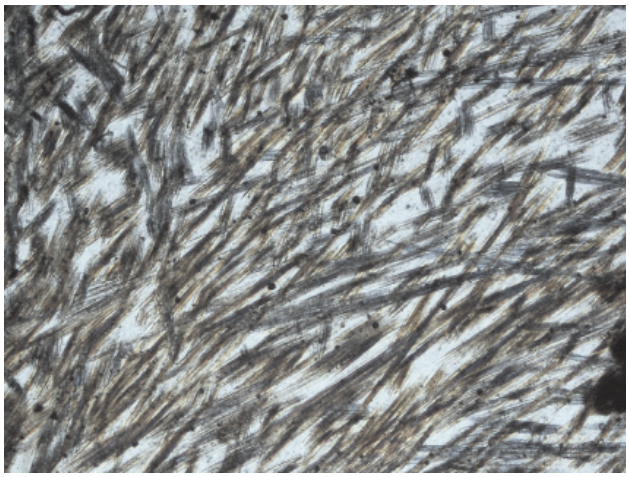

*Рис. 1. Структура доменного шлака Магнитогорского комбината, ×50*

Кристаллические фазы цементируются тончайшими пленками в стекло-фазе. Кое-где в стекле наблюдаются выделения CaS в виде дендритных, скелетных форм размером от 4 до 20 мкм.

При исследовании образцов доменного шлака Чусовского металлургического завода (рис. 2) обнаружены двухкальциевый силикат, псевдоволластонит, мелилиты, пироксены: диопсид и геденбергит, кальцит, ильменит и стекло-фазы. Мелилит выделяется в виде скелетных звездообразных выделений. Стекло-фаза достаточно темного цвета, что указывает на повышенное содержание оксидов железа в ней. Присутствие ильменита вызвано наличием в шлаке оксида титана.

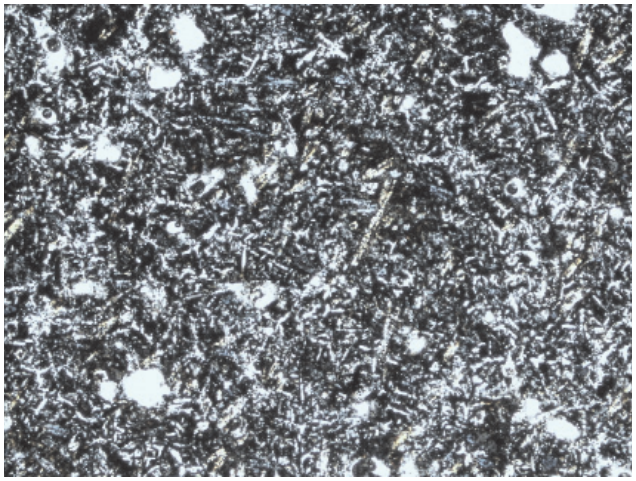

*Рис. 2. Структура доменного шлака Чусовского завода комбината, ×50*

Наличие развитых кристаллов в шлаках указывает на высокую кристаллизационную способность, присутствие пироксенов указывает на склонность расплавов шлаков образовывать равномерные минеральные материалы. Таким образом, исследованные образцы вторичного металлургического сырья соответствуют третьему требованию, предъявляемому к петрургическому сырью.

Важнейшие технологические характеристики сырья – такие как температура плавления и вязкость – были установлены расчетным путем по методу Б.Х. Хана (выражены через пироксеновый модуль). Результаты представлены в табл. 2. В этой же таблице представлены эталонные характеристики, полученные результаты позволяют судить о рассмотренных образцах сырья как о соответствующих образцах для использования в петрургии.

Данные о составе сырья, полученные при петрографическом анализе, говорят о том, что минералы, содержащиеся в исследуемых горных породах, соответствуют по химическому и минеральному составу второму пункту требований, предъявляемых к петрургическому сырью.

**Таблица 2**

Температура плавления и вязкость образцов вторичного техногенного металлургического сырья Урала и Предуралья

| Наименование сырья | Вязкость, Па·с | Температура плавления, °С |
|---|---|---|
| Рекомендованы | 100–220 | 1200–1450 |
| Доменный | 160 | 1100–1200 |
| Ферросплавный | 180 | 1300–1370 |
| Медный | 230 | 1300–1450 |
| Свинцовый | 234 | 1110–1250 |
| Оловянный | 250 | 1090–1200 |

Для исследования возможности синтеза петрургических материалов с однородной структурой были получены опытные образцы из расплавов вторичных техногенных металлургических ресурсов в форме плит размером 150×200×15 мм на основе исследованных образцов сырья.

Образцы петрургических материалов были получены из расплавов, приготовленных в лабораторной электродуговой печи с графитовым электродом [7], для заливки расплава использовались песчано-глинистые формы, после заливки формы с образцами были подвергнуты кристаллизационно-отжигательной обработке. Обработка состояла из двух этапов. Первый этап заключался в выдержке при температуре 900 °С, второй предполагал охлаждение от 900 до 100 °С со скоростью 30 °С/ч.

При исследовании структуры образцов петрографическим методом установлено, что переплавленный материал обладает более однородной структурой (рис. 3), с большим количеством кристаллической фазы – пироксена.

Рассматриваемые вторичные техногенные минеральные ресурсы расположены в отвалах на территориях, прилегающих к предприятиям, а значит, обладающих хорошо развитой инфраструктурой, кроме того уже, имеются производственные помещения, оборудование и персонал, ведь работа с расплавами мало чем отличатся от работы с жидким металлом. Исследования показывают, что наибольшим объемом залегания в отвалах обладают чусовские и магнитогорские шлаки, кроме того, при исследовании структуры и состава они отличались наибольшей стабильностью. Поэтому в дальнейшем, с точки зрения организации петрургического производства, именно это разновидности следует рассмотреть прежде всего.

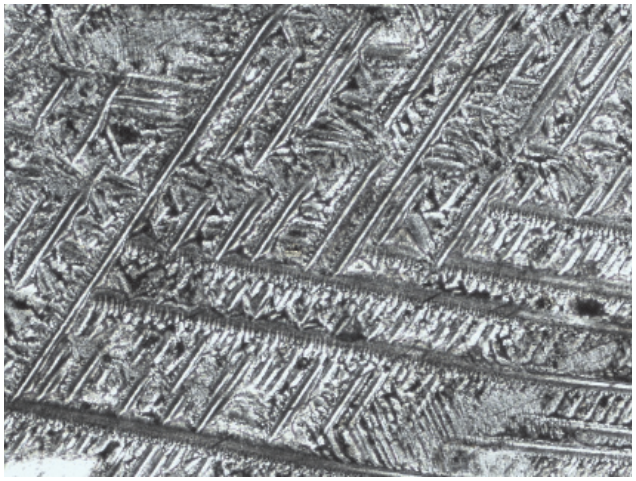

*Рис. 3. Структура литого материала на основе доменного шлака, ×50*

Изделия, полученные из вторичных техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья методами петрургии, являются более экономичными в изготовлении, чем ряд других распространенных материалов, поскольку на одну тонну камнелитой продукции расходуется 45 кг условного топлива и требуется 4,02 чел/ч трудозатрат. Для сравнения, при изготовлении железобетонных изделий требуется 118 кг условного топлива и 4,18 чел./ч, а при изготовлении стального проката требуется 1570 кг условного топлива и 9,78 чел./ч [8].

## Выводы

Таким образом, представленная минералого-петрографическая характеристика вторичных техногенных металлургических ресурсов Урала и Предуралья для организации производства петрургических материалов позволяет сделать следующие выводы:

– вторичные техногенные металлургические ресурсы Урала и Предуралья пригодны для получения синтетических минеральных сплавов и камнелитых изделий широкого спектра применения без использования дополнительных подшихтовочных материалов, а территориальное расположение источников сырья рядом с предприятиями схожего профиля свидетельствует о целесообразности организации петрургического производства;

– из всех исследованных источников техногенного петрургического сырья наиболее перспективным для освоения, с точки зрения близости характеристик к желаемым, и соответствия минералого-петрографических характеристик основным требованиям к петрургическому сырью, являются чусовские и магнитогорские шлаки.

## Список литературы

1. Баталии Б.С Хранилища отходов как антропогенные месторождения полезных ископаемых // Промышленность, технология, экология: сб. трудов Международной конференции. – М., 1998. – С. 30–34.

2. Вагин В.В., Ладохин С.В. Пути интенсификации плавки шихт и улучшения качества петрургических расплавов // Сб. статей Проблемы каменного литья. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 102–111.

3. Гавриленко В.В. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского горного института, 1997. – 137 с.

4. Игнатова А.М. Правила управления структурой и свойствами каменного литья // Вестник Пермского государственного технического университета «Машиностроение. Материаловедение». – 2010. – № 3. – Т. 12. – С. 145–156.

5. Кнорозов Б.В. Технология металлов и материаловедение. – М.: Металлургия, 1987. – С. 125–139.

6. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Базальтовое литье // Минеральное сырье. – 1927. – № 4. – С. 23–27.

7. Пеликан А. Плавленые камни. – М., 1959. – 235 с.

8. Хан Б.Х., Строщенко М.Б. Оценка технологических характеристик петрургических расплавов при использовании пироксенового модуля // Проблемы каменного литья: сб. статей. – Киев: Наукова Думка, 1975. – С. 184–192.

## References

1. Batalii B.S Hraniliwa othodov kak antropogennye mestorozhdenija poleznyh iskopaemyh // Sb. trudov Mezhdunarodnoj konferencii «Promyshlennost', tehnologija, jekologija». M., 1998. p. 30–34.

2. Vagin V.V., Ladohin S.V. Puti intensifikacii plavki shiht i uluchshenija kachestva petrurgicheskih rasplavov// Sb. statej Problemy kamennogo lit'ja. – Kiev: Naukova Dumka, 1975. pp. 102–111.

3. Gavrilenko V.V. Sovremennye metody issledovanija mineralov, gornyh porod i rud. -Sankt-Peterburg: Izd-vo Sankt-Peterburgskogo gornogo instituta, 1997. 137 p.

4. Ignatova A.M. Pravila upravlenija strukturoj i svojstvami kamennogo lit'ja // Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta Mashinostroenie. Materialovedenie. 2010, no. 3. t.12. pp. 145–156.

5. Knorozov B.V. Tehnologija metallov i materialovedenie. M.: Metallurgija,1987. pp. 125–139.

6. Levinson-Lessing F.Ju. Bazal'tovoe lit'e // Mineral'noe syr'e. 1927, no. 4. pp. 23–27.

7. Pelikan A. Plavlenye kamni. M., 1959. 235 p.

8. Han B.H., Strowenko M.B. Ocenka tehnologicheskih harakteristik petrurgicheskih rasplavov pri ispol'zovanii piroksenovogo modulja//Sb. statej Problemy kamennogo lit'ja. Kiev: Naukova Dumka, 1975. pp. 184–192.

**Рецензенты:**

Беленький В.Я., д.т.н., профессор, зам. директора Западно-Уральского аттестационного центра, г. Пермь;

Кривоносова Е.А., д.т.н., профессор, ведущий специалист, Западно-Уральский аттестационный центр, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 26.10.2012.