

УДК 549:622.794.3

## Елементи-домішки у шламах Криворізького металургійного комбінату

Нестеренко Т. П.\*

*Криворізький технічний університет, Кривий Ріг, Україна*

Надійшла до редакції 13.03.09, прийнята до друку 13.12.09.

### **Анотація**

У статті проаналізовано результати мінералого-геохімічного вивчення дисперсних металургійних відходів Криворізького металургійного комбінату. Досліджений вміст хімічних елементів у гранулометричних класах шламу. Виявлені закономірності розподілу хімічних елементів у продуктах збагачення шламу.

Ключові слова: металургійні відходи, шлам, збагачення.

Забезпечення підприємств чорної металургії України залізородною сировиною в значній мірі може бути здійснено за рахунок залучення у обіг металургійних відходів: пилу, шламів, шлаків. Разом з тим реальні можливості розширення їх використання реалізуються недостатньо. Це приводить до збільшення загальних обсягів утворення і складування відходів. Тільки на Криворізькому металургійному комбінаті залізовмісних шламів накопичено більше 10 млн. тон [1].

Суттєвою перешкодою повного використання металургійних шламів є великий вміст у їх складі хімічних елементів і сполук, шкідливих для металургійного виробництва. З іншого боку, деякі домішкові хімічні елементи шламу використовуються у чорній металургії у якості легуючих добавок.

**Проблема** домішкових елементів шламу полягає у недостатньому мінералогічному вивченні техногенних сполук, які концентрують вказану групу хімічних елементів. Мінералогічні дослідження шламових компонентів, які концентрують елементи-домішки сприятиме створенню технологічних схем виведення шкідливих хімічних елементів і сполук з металургійних шламів і пилу при збереженні корисних компонентів, збільшить обсяги споживання вторинної металургійної сировини.

**Об'єкт і методи** досліджень. Для проведення мінералогічних, гранулометричних, хімічних і технологічних досліджень шламів були відібрані 17 проб з різних шламонакопичувачів комбінату – десять з акумулюючої ємності, по дві – зі шламових карт № 2, 4, 5 і одна – зі шламової карти № 3. Використані мінералого-петрографічний, рентгеноструктурний, диференціальний термічний, хімічний і спектральний методи досліджень.

### **Результати роботи**

Для визначення гранулометричного складу шламів із матеріалу кожної проби після усереднення і квартування були відібрані навіски масою 1 кг. Після гранулометричного розділення матеріал отриманих фракцій був висушений та зважений за допомогою лабораторних електронних ваг. За отриманими даними був визначений вихід кожної гранулометричної фракції (табл. 1).

---

\* E-mail: nesterushk@mail.ru

Табл. 1. Виходи гранулометричних фракцій лежалих шламів (%)

Проби	Гранулометричні фракції, мм						Сума
	+1	-1+0,5	-0,5+0,25	-0,25+0,1	-0,1+0,05	-0,05	
1	0,14	0,29	1,06	0,82	18,77	78,92	100,00
2	0,04	0,08	0,49	1,72	5,00	92,67	100,00
3	0,75	2,30	16,00	36,95	28,00	16,00	100,00
4	0,55	1,85	12,40	39,70	26,50	19,00	100,00
5	0,08	0,08	0,16	0,80	2,45	96,43	100,00
7	0,10	0,10	0,50	5,51	17,7	76,09	100,00
8	0,07	0,04	0,22	6,84	28,44	64,39	100,00
9	0,09	0,09	0,27	1,68	5,22	92,65	100,00
10	0,07	0,04	0,07	0,21	1,05	98,56	100,00
11	0,03	0,30	5,76	19,00	22,50	52,41	100,00
12	3,96	1,08	2,88	5,58	6,48	80,02	100,00
13	4,31	2,74	19,26	47,76	21,73	4,20	100,00
14	1,05	2,15	12,27	37,78	28,93	17,82	100,00
15	0,07	0,21	1,07	3,20	3,76	91,69	100,00
16	4,32	0,84	2,40	4,56	5,16	82,72	100,00
17	0,03	0,03	0,05	0,78	2,44	96,67	100,00
Середнє	0,98	0,76	4,68	13,31	14,01	66,26	100,00

Проби 1-10 відібрані у акумулюючій ємності ВАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг"; проба 11 – у карті №3; проби 12-13 – у карті №2; проби 14-15 – у карті №4; проби 16-17 – у карті №5.

З таблиці видно, що шлами практично повністю представлені частками розміром менш ніж 1 мм, переважають частки розміром менш ніж 0,05 мм. Таким чином, за гранулометричним складом шлами близькі до продуктів подрібнення залізних руд, які направляють на збагачення у гірничозбагачувальних комбінатах Криворізького басейну, зокрема у гірничозбагачувальному комплексі комбінату «АрселорМіттал Кривий Ріг».

Вміст основних хімічних компонентів у шламах, які направляються у накопичувачі з різних цехів комбінату наведено в таблиці 2.

З таблиці видно, що за вмістом заліза металургійні шлами відповідають природним залізним рудам. Проте для них характерний досить високий, як для залізорудної сировини, вміст шкідливих домішок. Він значно перевищує максимально допустимі значення для металургійної сировини [2].

Табл. 2. Вміст хімічних компонентів у складі об'єднаної проби заскладованих шламів

Хімічні компоненти	Fe <sub>заг.</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO
Середній вміст, мас. %	40,2	6,71	0,042	0,23	44,87	11,30	0,35	0,96	6,95

Хімічні компоненти	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>заг.</sub>	S	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	П.п.п.
Середній вміст, мас. %	0,40	0,13	0,038	0,07	6,44	0,168	0,49	16,85	23,14

Спектральним аналізом у шламах були встановлені наступні хімічні елементи: Ва, Ве, Р, Сr, Pb, Sn, Ga, Ni, Y, Zn, Zr, Co, Ti, Cu, V, Ge, Мо, Li, La, Sr, Mn, W, Bi, Nb, Ag<sup>-6</sup> (табл. 3).

Табл. 3. Вміст хімічних елементів у %<sup>-3</sup> за результатами спектрального аналізу

Хімічні елементи	Гранулометричні фракції, мм					
	+1	-1+0,5	-0,5+0,25	-0,25+0,1	-0,1+0,05	-0,05
Ba	70	50	50	50	50	<50
Be	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
P	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Cr	30	20	20	20	20	15
Pb	7	2	1	2	3	3
Sn	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Ga	0,7	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7
Ni	10	10	10	10	10	7
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zn	50	100	100	100	150	~1%
Zr	15	15	15	10	15	15
Co	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5
Ti	100	70	70	100	70	70
Cu	5	7	7	5	7	7
V	0,7	1	1	0,7	0,5	0,3
Ge	0,1	0,15	0,2	0,2	0,2	0,15
Mo	0,15	0,2	0,07	0,1	0,15	0,07
Li	<1	<1	<1	<1	<1	<1
La	2	2	2	2	2	2
Sr	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Mn	500	500	300	200	300	300
W	-	-	0,5	-	-	-
Bi	-	-	-	-	0,1	-
Nb	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ag <sup>-6</sup>	300	200	70	100	100	300
Сума легуючих елементів	655,7	616	416,5	340,7	415,5	407,3
Сума шкідливих елементів	182	209	208	207	216	1110

За допомогою спектрального аналізу шлами також вивчались на наявність Yb, Tl, Sc, Se, As, але вони не були встановлені.

Результати спектрального аналізу також свідчать про те, що шлами містять значну кількість шкідливих елементів домішок: Ba, P, Pb, Zn, Cu, у сумі приблизно до 1%. Крім того велика група металів, які були встановлені у складі шламів, використовується у чорній металургії як легуючі добавки: Cr, Zr, Ni, Mn, Ti, V, W, у сумі до 0,65%.

Хімічні елементи і сполуки, які входять до складу металургійних шламів поділяються на шість груп:

- компоненти залізовмісних мінералів і різновидів (металевого заліза, вюститу, магнетиту, магхемиту, мартиту, залізної слюдки, дисперсного гематиту, гетиту, дисперсного гетиту, ферритів кальцію і магнію тощо.) – Fe<sub>заг</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- вуглець у вигляді енергетичних компонентів (коксівий пил, графіт, технічні масла і ін.);
- флюсоутворюючі елементи, які входять до складу карбонатів і вапна;
- легуючі метали: Cr, Ni, Mn, Ti, V, які входять до складу мінералів заліза у вигляді ізоморфних домішок і мінералоутворюючих складових. До перших відносяться металеве залізо, магнетит, гематит і ін. До других – яkobсит, титаноманетит, хроміт. Cr також може переходити до складу глинистих мінералів при гіпергенному перетворенні шламу;
- баластні хімічні компоненти у вигляді самостійних мінеральних фаз (силікатів, кварцу, тридіміту, кристобаліту, глинистих мінералів і ін.) або техногенного силікатного скла;
- шкідливі хімічні домішки у вигляді самостійних мінеральних фаз: галогенідів натрію і калію (галіту, сильвіну та ін.), оксидів і карбонатів цинку, гіпсу та інших сульфатів, апатиту і інших фосфатів тощо), а також у вигляді ізоморфних домішок у мінеральних

виділеннях і у складі розчинів –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , S,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Zn, Pb, Cu і ін. Джерелами надходження цих елементів до шламу є залізні руди, флюси, кокс, а також шахтні води. Zn, Pb и Cu поступають на металургійний комбінат разом з металоломом. Додатковим їх джерелом є також агломераційна руда, магнетитовий концентрат та кокс. У природній сировині ці метали знаходяться у складі сульфідів (сфалерит, галеніт, халькопірит, піротин), широкорозповсюджених на багатьох родовищах Кривбасу [3].

Значна кількість вказаних мінералів є розчинними сполуками. На рис. 1 представлені збагачені солями фрагменти шаруватої товщі шламового покладу акумулюючої ємності комбінату. Внаслідок періодичного підсихання поверхні відкладів відбувається випаровування капілярної вологи і кристалізація розчинених у ній солей. Значна частина останніх локалізується у пустотах шламових відкладів та на їх поверхні. Вицвіти на поверхні зневодненого шламу і збагачені солями окремі його прошарки свідчать про утворення пересичених розчинів і вторинне збагачення покладу в умовах ущільнення і зневоднення накопичених шламів, а також при пересиханні шламосховища.

При використанні шламів для виробництва агломерату шкідливі компоненти попадають до продуктів агломерації (табл. 4).

Після охолодження агломерату водою кількість лугів та сірки у ньому зменшується у 2,6-3,6 разів. Цим підтверджується переважання розчинної форми шкідливих домішок у сировині і продуктах металургійного виробництва. Вміст Zn, Pb, Cu при цьому не змінюється оскільки вони входять до складу нерозчинних мінералів.



Рис. 1. Вицвіти солей (білі) у грубошаруватому шламі акумулюючої ємності. Зменшено у 2 рази.

Табл. 4. Вміст шкідливих домішок у відходах агломераційного виробництва, мас. %

Відходи агломерації	Елементи						Сума
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Zn	Pb	Cu	S	
До охолодження водою	0,77	0,24	0,02	0,005	0,0015	0,195	1,21
Після охолодження	0,21	0,08	0,03	0,005	0,002	0,074	0,40

Розчинні сполуки утворюють мікросфероліти, ооліти, кірки, вицвіти і інші агрегати, характерні для евапоритів (рис. 2, 3, 4). У якості затравки вони використовують уламки, кристалічні зерна і кулясті агрегати оксидів і гідроксидів заліза, карбонатів, силікатів і інших мінералів.

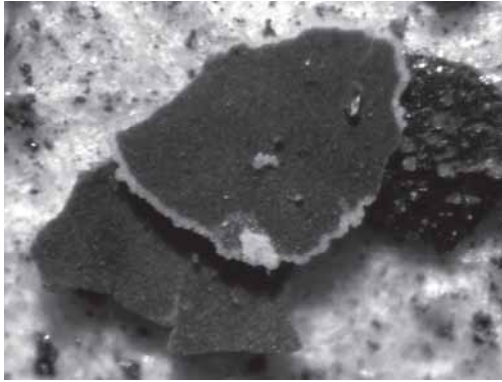


Рис. 2

Рис. 2. Пластинчаті виділення солей у шламi акумулюючої ємності збагачені гідроксидами заліза на поверхні. Бінокуляр. Зб. 40<sup>x</sup>.

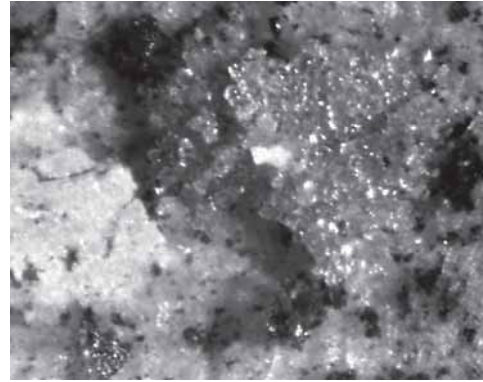


Рис.3

Рис. 3. Радіально-променисті агрегати солей (прозора і молочно-біла). Зб. 50<sup>x</sup>.

Значна частина розчинних мінералів потрапляє у шлам у вигляді уламків гідратованого вапна і карбонатів. Швидкій дезінтеграції розчинних мінералів у заповненому водою шламосховищі запобігає щільна кірка окисів і гідроксидів заліза на їх поверхні, а також висока мінералізація технічної води (рис. 5). Тому перехід у розчин уповільнювався і продовжувався у шламовому покладі, нижче межі розподілу вода – осадок. Порова волога сприяла поступовій міграції розчинних сполук від збагачених ними прошарків до верств з меншим вмістом, або повною відсутністю розчинних мінералів. Пористість прошарків з кластогенними розчинними мінералами при цьому збільшилась.

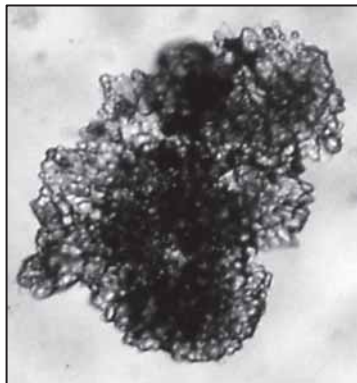


Рис. 4

Рис. 4. Пластинчатий агрегат нерудних мінералів (солей), складений зростанням радіально-променистих зерен. Імерсійний препарат. Зб. 50<sup>x</sup>.



Рис. 5

Рис. 5. Уламки гідратованого вапна у "рубашці" гідроксидів заліза. Шлам акумулюючої ємності. Бінокуляр. Зб. 20<sup>x</sup>.

За результатами раніше проведених лабораторних досліджень збагачуваності шламів (гравітаційна і магнітна сепарація, гранулометричний аналіз) були виявлені наступні закономірності [1]. У складі немагнітної фракції шламів концентруються Si, Al, Ca, Mg, S, Zn, Cu, Ba, Sr, W, летучі компоненти (ППП), частково Zr. Більшість елементів-домішок також накопичується у немагнітній фракції проб (Ni, Cr, Mn, Ti). Мінералого-петрографічні особливості шламових часток сприяють відносно рівномірному розповсюдженню у всіх продуктах магнітної сепарації Mo, Cd, Sn, V, Nb, Sr, Y, La.

При гравітаційному аналізі металургійних шламів нерудні мінерали, які концентрують SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO і летучі компоненти локалізуються у легкій фракції. Однак для кожного окису спостерігаються технологічні особливості, обумовлені мінеральним складом шламових часток. SiO<sub>2</sub> і CaO у складі кальцієвого силікату, мінералів групи кварцу і карбонатів, концентруються в основному у легкій фракції, або у проміжковому продукті. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO і

летучі компоненти накопичуються у легких продуктах сепарації. Зазначена група хімічних компонентів у шламах представлена головним чином глинистими мінералами. Для них характерні також висока дисперсність і яскраво виражені абсорбційні властивості. Більш ефективно вони виділяються на гідроциклоні. Окис марганцю на концентраційному столі виділяється з незначною перевагою у важкій фракції, а на гідроциклоні – у легкому продукті. Це свідчить про дисперсність Mn-вмісних часток, які мають окисну і карбонатну мінеральні форми.

Шкідливі хімічні елементи (Zn, Pb, Cu, S) накопичуються у найбільш легких продуктах гравітаційної сепарації. Виключення складає Zn у крупній фракції і Cu у тонкій фракції шламів. У важкій фракції шламів також накопичуються Ni, Sn и W. До легкої фракції попадають Bi, Cd, Cr, Ba. Третю групу складають елементи, які попадають до проміжкового продукту сепарації (Nb, Sr, La), або рівномірно розподілені по усіх продуктах (Mo, Ti, V, Zr, Sc, Y).

У процесі седиментаційного аналізу встановлено, що у найбільш легких продуктах накопичуються Zn, Pb, Sc, Cd. До більш важких і крупних зерен відносяться Mo, W, Cr, Ti, Zr, La.

Таким чином, зважаючи на полігенне походження шламів Криворізького металургійного комбінату вони характеризуються вмістом широкого спектру домішкових елементів: Ba, Be, P, Cr, Pb, Sn, Ga, Ni, Y, Zn, Zr, Co, Ti, Cu, V, Ge, Mo, Li, La, Sr, Mn, W, Bi, Nb, Ag, тощо. Серед них шкідливими для металургії є Ba, P, Pb, Zn, Cu тощо. Cr, Zr, Ni, Mn, Ti, V, W – корисні елементи (легуючі). Слід зазначити, що металургійні шлами містять також багато інших цінних компонентів: коксовий пил, флюсуєчі добавки тощо. Усі ці хімічні елементи і компоненти шламу представлені різноманітним мінералів і їх різновидів, кожен з яких має свої особливості поведінки у процесі збагачення. Тому детальні мінералогічні дослідження дають змогу створити ефективну схему збагачення і переробки металургійних шламів.

Тільки комплексний підхід (мінералогічний, технологічний, екологічний, економічний, геохімічний аспекти) допоможе знайти ключ до вирішення проблеми повторного використання металургійних шламів.

### Бібліографічний список

1. Иванченко В. В., Котляр М. И., Шатоха В. И., Нестеренко Т. П., Тырышкина С. Н. Минеральный состав и агломерация железосодержащих металлургических шламов. Кривой Рог: Издательский центр КТУ, 2007.-142 с.
2. Михалевич А.Г., Боранбаев Б.М. Довлядов И.В. и др. Метод утилизации цинксодержащих пылей и шламов металлургического производства. Сталь. – 1994. №1. С. 72-78.
3. Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Криворожского бассейна. –К.: Наукова думка, 1977.-544 с.

© Нестеренко Т. П., 2010.

### Анотація

В статье проанализированы результаты минералого-геохимического изучения дисперсных металлургических отходов Криворожского металлургического комбината. Исследованное содержимое химических элементов в гранулометрических классах шлама. Обнаруженные закономерности распределения химических элементов в продуктах обогащения шлама.

Ключевые слова: металлургические отходы, шлам, обогащение.

### Abstract

In article results mineralogo-geochemical studying of a disperse metallurgical waste of Krivorozhsky metallurgical industrial complex are analysed. The investigated contents of chemical elements in granulometric classes silt. The found out laws of distribution of chemical elements in enrichment products silt.

Keywords: metallurgical waste, silt, enrichment.