

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Д. С. Потапов

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, spot@ilmeny.ac.ru

В данной работе были изучены металлургические шлаки нескольких крупных заводов: Челябинского электрометаллургического комбината (ЧЭМК); Саткинского чугуноплавильного завода (СЧПЗ); Средне-Уральского металлургического завода (СУМЗ); Горно-металлургического комбината «Норильский никель» (НН); Исторического завода «Пороги» (П). Для исследования металлургических шлаков были использованы следующие методы: оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, силикатной (химический) анализ.

Методы оптической световой микроскопии (изучение в шлифах и иммерсионных препаратах). Методы световой микроскопии представляют собой одно из важнейших и в то же время наиболее простых средств познания вещественного состава минерального сырья. Световой микроскоп является одним из основных технических средств, используемых для исследования вещественного состава минерального сырья и продуктов его технологической переработки. Современные методы световой микроскопии позволяют надежно идентифицировать исследуемый объект, выявлять особенности его строения и состава. Причем эти задачи могут быть решены при использовании таких малых количеств исследуемого материала, при которых применение других методов оказывается безрезультатным [Методы..., 1985].

Для изучения металлургических шлаков методами оптической световой микроскопии были изготовлены шлифы с покровным стеклом на канадском бальзаме. Так как большая часть образцов представляют собой пористые, довольно хрупкие агрегаты, то при изготовлении шлифов были некоторые трудности. Для того, чтобы образцы не разваливались в процессе изготовления, они предварительно были проварены в эпоксидной смоле. Микроскопическое изучение шлифов проводилось на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Р-312, на котором также проводился иммерсионный метод. Фотографирование шлифов осуществлялось на микроскопе OLIMPUS BX 51 с цифровой камерой DP 12.

Изучение металлургических шлаков в шлифах дало следующие результаты. В каждом типе производства состав металлургического шлака характеризуется определенным набором (парагенезисом или ассоциацией) минералов. Для шлаков ферросплавного производства определены минералы: оливин (форстерит), моноклинный пироксен, ромбический пироксен, монтичеллит, мелилит, шпинель, рудные минералы. Для шлаков от выплавки цветных металлов (Cu, Ni) установлены: оливин (форстерит и фаялит), ромбический пироксен, амфибол, хлорит, рудные минералы. Для каждого минерала были определены их цвет, форма выделения, размеры. Установлены относительные процентные содержания минерального состава и стекловатой матрицы. Были определены микроструктурные характеристики шлаков (структуры спинифекс; структуры, приближенные к полнокристаллическим, средне-крупно зернистые, порфиридовидные).

С помощью иммерсионного метода определены оптические константы некоторых минералов металлургических шлаков: форстерит ($N_g = 1.670$); $N_p = 1.641$. Двупреломление $N_g - N_p = 0.029$), шпинель (1.720), акерманит ($N_g = 1.542$, $N_p = 1.534$. Двупреломление $N_g - N_p = 0.010-0.012$).

Рентгенофазовый анализ. Определение минерального (фазового) состава горных пород, руд и продуктов их технологического передела, как и любой смеси кристаллических фаз, рентгенографическими методами базируется на двух основных явлениях: 1) каждая кристаллическая фаза характеризуется своей индивидуальной

дифрактограммой, диагностической для нее и в механической смеси, и в монофракции; 2) механическая смесь кристаллических фаз дает дифракционную картину, являющуюся наложением (сложением) индивидуальных дифракционных картин, и прямой пропорциональности интенсивности рефлексов каждой фазы ее содержанию в анализируемой пробе.

Аддитивность дифракционной картины многокомпонентной системы осложняет ее интерпретацию, так как неизбежно возникает перекрытие рефлексов различных фаз, искажающее истинное отношение интенсивностей, характерное для той или иной фазы; маскируются ослабленные дифракционные рефлексы фаз низкого содержания. Чем больше фаз присутствует в пробе, тем труднее корректная и однозначная расшифровка дифрактограмм. Рентгенофазовый метод дает надежные данные при анализе 6–8 компонентных смесей с содержанием каждого компонента, достаточным для выявления его диагностических рефлексов. Эти содержания, или порог обнаружения минерала, изменяются в зависимости от индивидуальных особенностей минерала – его состава и кристаллической структуры, определяющих интенсивность рассеянного им излучения, а также от минеральной ассоциации (т. е. от общего фазового состава пробы), от условий эксперимента, в частности выбора длины волны используемого рентгеновского излучения. Оптимальный метод фазового анализа – дифрактометрический с его высоким и регулируемым разрешением (возможность записи дифрактограммы с различной скоростью позволяет разделить 2–3 близких по углам θ рефлекса). Порог обнаружения минералов находится в интервале массовых долей от 0.5 до 3 % [Методы..., 1985].

Сначала для последующей более легкой диагностики минеральных фаз в образцах металлургических шлаков были выделены монофракции по цвету, внешнему облику и т. д. Затем выделенные монофракции были подвергнуты тщательному дроблению и истиранию в ступках Абиха и яшмовой до состояния пудры. Полученные порошки были отданы в рентгеновскую лабораторию для проведения анализов. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2.0, CuK_α -излучение.

С помощью рентгенофазового анализа удалось, например, подтвердить предположение о том, что в металлургических шлаках феррохромного производства ЧЭМК помимо форстерита присутствует шпинель; и что основная масса этих шлаков биминеральна, – в серой массе форстерита в виде скелетных кристаллов присутствует шпинель. Для стекловатых металлургических шлаков производства силикомарганца того же завода ЧЭМК было установлено, что сферолитовые выделения в основной матрице аморфного стекла представлены бустамитом $(\text{Mn,Ca})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ – высокотемпературной триклинной полиморфной модификацией йохансенита (гр. пироксенов).

Также установлено нахождение в шлаках ферросплавного производства, не встречающегося в природных образованиях, а только в металлургических шлаках, минерала акерманита (гр. мелилита).

В шлаках от выработки цветных металлов, в частности меди на СУМЗе, с помощью данных рентгенофазового анализа было подтверждено, что оливин представлен не форстеритом как на ЧЭМК, а фаялитом – железистой разновидностью оливина. Кроме того, в образцах шлаков этого же завода (СУМЗа) было установлено, что рудная минерализация представлена магнетитом, что сложно было установить методом микроскопического изучения в шлифах в проходящем свете.

Силикатный (химический анализ) был проведен в химической группе лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии ИМин УрО РАН. Результаты представлены в таблице.

Металлургические шлаки, так же как и горные породы, по величине кислотности-основности классифицируются на группы: ультраосновные, основные, средние и кислые. Для определения, к каким же из этих групп относятся наши шлаки, полученные данные силикатного анализа были вынесены на классическую диаграмму «сумма щелочей – кремнезем» для классификации вулканических пород [Классификация, 1997].

Результаты силикатного анализа металлургических шлаков

Оксиды	НН-1	САТ-19-05	САТ-05-04	ЧЭМК-1	ЧЭМК-3	ЧЭМК-6	СУМЗ-0111-2	П-01-04
SiO ₂	40.68	33.68	33.74	41.44	45.18	41.60	36.60	45.76
TiO ₂	0.36	0.24	0.24	0.20	0.29	0.12	0.39	0.14
Al ₂ O ₃	10.55	7.86	5.92	13.06	14.29	13.21	4.01	14.15
Fe ₂ O ₃	0.93	0.16	0.05	0.15	0.05	<0.05	3.71	0.92
FeO	19.52	<0.10	0.14	0.69	0.49	0.37	36.76	0.49
MnO	0.57	6.17	7.73	0.08	13.51	0.10	0.05	0.12
MgO	17.70	9.65	9.60	29.90	1.44	27.40	0.99	30.63
CaO	7.07	38.78	41.48	2.57	17.44	2.95	6.49	7.31
Na ₂ O	0.94	<0.01	<0.01	0.15	0.90	0.08	0.56	0.34
K ₂ O	0.36	0.01	0.02	0.24	2.89	0.16	0.77	0.16
H ₂ O	<0.01	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
P ₂ O ₅	0.21	0.08	0.15	0.11	0.09	0.14	0.13	0.07
Cr ₂ O ₃	0.41	0.02	0.02	1.93	0.02	2.49	0.04	–
SO ₃	<0.10	1.44	1.10	<0.10	0.93	0.19	2.01	–
H/O	–	–	–	10.90	–	9.84	–	–
ппп	1.98	1.34	0.92	0.26	1.16	0.30	5.22	–
Сумма	99.30	98.08	100.19	101.42	97.52	98.95	92.51	99.46

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии ИМин УрО РАН. Аналитик Ю. Ф. Мельнова.

Дополнительные сведения: в сумму входят содержание оксида хрома, общая сера, нерастворимый осадок (H/O). П.П.П. со знаком «+» в сумму не входит.

На диаграмме видно, что наши шлаки попадают в группу ультраосновных и основных пород. Из диаграммы видно, что шлаки различных производств попадают в поля определенных пород. Так, шлаки с Саткинского чугуноплавильного завода и Средне-Уральского металлургического завода попадают в поле щелочных пикритов. Шлаки с Челябинского электрометаллургического комбината производства феррохрома попадают в область нормальных пикритов, а шлаки производства силикомарганца попадают в поле трахибазальтов. Шлаки с Норильского никеля попадает на границу между нормальными пикритами и щелочными пикритами. А шлак с исторического завода «Пороги», как уже указывалось выше, относится к основным породам и попадает в поле пикробазальтов и пикродолеритов.

Минералогические методы исследования можно применять не только для исследования горных пород, минералов, но и использовать их для изучения техногенных образований, в частности, металлургических шлаков. Совокупность этих методов дает полную и достоверную картину исследуемого объекта.

Литература

Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. Рекомендации Подкомиссии по систематике изверженных пород Международного союза геологических наук: Пер. с англ. М.: Недра, 1997. 248 с.

Методы минералогических исследований: Справочник / Под ред. А. И. Гинзбурга. М.: Недра, 1985. 480 с.