

PACS numbers: 06.60.-c, 68.08.De, 81.05.Rm, 81.16.Pr, 81.20.Ev, 81.65.Mq, 82.70.Kj

## **Наноструктурные образования в процессах обогащения железокислотно-карбонатно-силикатных металлургических шламов**

И. М. Коваленко, И. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг, И. Т. Проценко,  
А. А. Ващенко

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 42,  
03142 Киев, Украина*

Проведены сравнительные минералогический, химический, петрографический и дисперсный анализы дисперсных железокислотных металлургических шламов, образующихся в ходе переработки железной руды (агломерационные, доменные, мартеновские, конвертерные и маслосодержащие пыли и шламы прокатного производства, а также ультра- и высокодисперсные шламы накопительного сборника). Рассмотрены результаты их обогащения в седиментационном и гидроциклонном процессах, а также на концентрационном столе с учетом перераспределения сопутствующих микроэлементов и вредных для металлургического производства примесей (щелочные, цинк- и свинецсодержащие соединения). Оценена роль наночастиц и наноструктурных образований в этих процессах.

Виконано порівняльні мінералогічну, хімічну, петрографічну та дисперсний аналізи дисперсних залізооксидних металургійних шламів, які утворюються в ході переробки залізної руди (агломераційні, доменні, мартенівські, конверторні та мастиловмісні пили та шлами прокатного виробництва, а також ультра- й високодисперсні шлами накопичувального збірника). Розглянуто результати їх збагачення в седиментаційнім та гідроциклоннім процесам, а також на концентраційнім столі з урахуванням перерозподілу супутніх мікроелементів та шкідливих для металургійного виробництва домішок (лужні, цинк- та оливовамісні сполуки). Оцінено роль наночастинок і наноструктурних утворень в цих процесам.

The mineralogical, chemical, petrographic and dispersion comparative analyses of dispersed iron-oxygen metallurgical slimes fabricated during a processing of iron ore (agglomerative, blast-furnace, marten, converter and oil-containing dusts and slimes of rolling fabrication, and ultra- and superfine slimes of the accumulative collector) are carried out. The results of their dressing in sedimentary and hydrocyclone processes, and on a concentration

table are considered with regard for redistribution of associated microelements and impurities, which are harmful for metallurgical fabrication (i.e. alkaline, zinc- and lead-containing compounds). The role of nanoparticles and nanostructure formations in these processes is estimated.

**Ключевые слова:** металлургические шламы, наночастицы в агломерационных, доменных, мартеновских и конвертерных пылях и шламах, процессы седиментационного и гидроциклонного обогащения, разделение на концентрационном столе.

*(Получено 21 сентября 2006 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Производственные материальные потоки характеризуются образованием большого количества отходов (вторичных ресурсов). При добыче и переработке минерального сырья их доля в отдельных случаях может достигать 90–95% из-за применения малоэффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий. Объем ежегодно образующегося вторичного сырья в Украине в последнее время составляет почти 1,6 млрд. тонн. После его переработки остается 1,5 млрд. тонн отходов. В условиях роста промышленного производства начало возрастать количество накапливаемых отходов вследствие низкой энерго- и ресурсосберегающей эффективности применяемых технологий. Возрастает и вред, наносимый окружающей среде. К настоящему времени накоплено 30 млрд. тонн отходов, в том числе от переработки железных руд — более 14 млрд. тонн, а металлургических шламов — 3 млрд. тонн. Многие из них находятся в тонкодисперсном и ультрадисперсном, наноразмерном, состоянии (размеры частиц приближаются к 10–100 нм) и во многих случаях также недостаточно эффективно перерабатываются, особенно концентрируются, традиционными металлургическими и химическими методами [1–6].

В сложившейся ситуации практически отсутствуют исследования коллоидно-химических свойств таких отходов, а также влияния на свойства их дисперсий незначительных примесей наноразмерных частиц. Как следствие, отсутствуют и соответствующие технологии. Поэтому разработка научных основ управления составом дисперсий и влияния наноразмерных частиц на свойства горно-металлургических шламов с конечной целью создания эффективных технологий их более полного использования, в том числе за счет рационального обогащения, является актуальной задачей.

Известные методы обогащения и переработки горно-металлургических шламов отличаются большим разнообразием, связанным с особенностями технологических процессов на отдельных предприятиях. Их общими чертами являются следующие:

1) образование громадных количеств отходов обогащения железной руды, накапливаемых в шламоохранилищах, практически не перерабатываемых во вторичные продукты, имеющих низкую плотность и повышенную способность к дренированию (фильтрации) минерализованных шахтных вод;

2) образование в металлургическом производстве пылей и шламов, переработка которых за рубежом достигает 100%, в то время как в Украине 10–15%;

3) отсутствие в металлургическом производстве элементов наукоёмких коллоидно-химических и нанохимических процессов.

Одной из важных причин такого состояния является, как уже упоминалось, практическое отсутствие научных и технологических разработок, позволяющих получить сведения о роли коллоидно-химических ультрадисперсных образований в процессах обогащения горно-металлургических шламов. В связи с этим возникает необходимость анализа современных технологий уплотнения и переработки горно-металлургических шламов с учетом их дисперсного состояния, а также возможностей их использования на металлургических предприятиях.

Решение экологических проблем и дополнительное снижение себестоимости продукции на горно-металлургических предприятиях Украины, в основном сосредоточенных в Кривбассе, может быть осуществлено за счет более полного вовлечения в производственный цикл образующихся коллоидно-дисперсных вторичных продуктов. Источниками их образования являются обогатительные фабрики и основные технологические агрегаты: агломерационные машины, доменные и сталеплавильные печи, прокатные станы и известково-обжигательные печи [4, 7, 8]. К таким продуктам относятся горно- и собственно металлургические железосодержащие шламы, пыли, прокатная окалина, а также частично шлаки. Ассортимент коллоидно-дисперсных вторичных ресурсов практически мало отличается от аналогичных грубодисперсных отходов металлургических предприятий и руд [1, 9, 10], поскольку они присутствуют в них совместно.

Однако каждый металлургический комплекс имеет свои особенности, связанные с сырьевым обеспечением, параметрами агрегатов и их взаимодействием, а также с параметрами технологических переделов. Поэтому они отражаются на составе и характеристиках отходов и, следовательно, на технике и технологии их утилизации.

В этом отношении исключением является горно-металлургический комплекс «Криворожсталь» (с 2006 года — Mittal Steel; Кривой Рог), созданный в 1996 г. по постановлению правительства и включающий в себя 4 предприятия — металлургический комбинат «Криворожсталь», Криворожский коксохимический завод и Ново-Криворожский горно-обогатительный комбинат, а также рудоуправление им. Кирова. Комплекс производит более 25% металлургической продук-

ции Украины, а Ново-Криворожский горно-обогатительный комбинат вместе с другими горно-обогатительными комбинатами Кривбасса обеспечивает унифицированным сырьем, в основном влияющим на качество отходов, другие металлургические предприятия. Поэтому изучение коллоидно-химических свойств металлургических отходов предприятий Криворожского бассейна является наиболее целесообразным с точки зрения получения усредненных обобщающих результатов.

Усредненный состав и виды отходов упоминавшегося металлургического комплекса приведены в табл. 1.

Шламы агломерационного производства образуются при получении агломерата, содержащего аглоруду, концентрат, марганцевую руду, колошниковую пыль, первичную окалину, металлургический шлак, отсеб агломерата, сталеплавильный шлак, известняк, известковую пыль, коксовую мелочь и уголь. Плотность шлама агломерационного производства, образующегося после поглощения водой агломерационной пыли, составляет 3600–4000 кг/м<sup>3</sup>, а по гранулометрическому составу в нем имеются как крупные частицы (до 2,5 мм), так и тонкодисперсные (< 0,008 мм).

Как правило, агломерационные шламы направляются в аккумулярующий сборник или в пруд-осветлитель. Основное направление утилизации накопленных шламов — использование в качестве добавки к агломерационной шихте. Однако при многократном их использовании, особенно при совместном складировании разных шламов, неизбежно накопление в них вредных для металлургического производства ультрадисперсных компонентов — соединений цинка и свинца, а также щелочных соединений и силикатов.

Шламы доменного производства образуются в процессе доменной плавки. На первой стадии сухой очистки газов колошниковая пыль возвращается в аглодоменную шихту. Более тонкие фракции пыли улавливаются мокрым способом в скрубберах и трубах Вентури. Образующиеся шламы имеют плотность 2700–3800 кг/м<sup>3</sup>. Шламы сбрасываются в шламонакопительные карты прудов-осветлителей, где отстаиваются, сушатся и используются в аглошихте. Однако из-за невысокого содержания в них железа и повышенного содержания ультрадисперсных примесей соединений цинка и щелочных силикатов их использование также ограничено.

Шламы газоочистки мартеновских печей образуются при очистке технологических газов в скрубберах с водяным орошением, в блоках труб Вентури, скрубберах и вторичных каплеуловителях. Эти шламы наиболее богаты по содержанию железа и имеют высокую плотность 4500–5000 кг/м<sup>3</sup>. Они направляются на карты прудов-осветлителей или в аккумулярующий сборник. На картах происходит сгущение и обезвоживание шламов. После сушки шламы направляются на рудный двор для подшихтовки в штабелях.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав металлургических отходов.

Вид отходов	Среднее содержание, % масс.									
	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn	S	C	П.п.п.
1. Шламы агломерационного производства	48–50	13–15	59–66	2,5–8,5	8–9	0,9–1	0,9–1	0,5	4–5	9–10
2. Шламы доменного производства	33–40	5–9	34–35	7–8	7–8	0,9–1	0,2–0,4	0,5	7–13	11–21
3. Шламы мартеновского производства	63–64	2,5–3	69–77	1,4–2,6	1–1,2	1,9–2	0,6–0,8	0,07	0,9–1	2–3
4. Шламы конвертерного производства	45–46	11–12	19–20	2,9–3	16–17	1,4–1,5	1–1,1	0,2–0,3	3,5	3
5. Обмасленная прокатная окалина*	67–72	41–53	1–2	1,3–3,5	0,5–1,5	—	—	—	—	2–4

Примечание: \*масло — 1–19%, вода — 5–14%.

Шламы газоочисток конвертеров образуются при мокрой очистке газов от пыли. Шламы осаждаются в бункере и через гидрозатор удаляются по шламопроводу в карты пруда-осветлителя или в аккумулярующий сборник. Плотность шламов находится в пределах 3500–5000 кг/м<sup>3</sup>. Они богаты железом и довольно высокодисперсны. Их использование также связано с поступлением в пыль ультрадисперсных соединений цинка, свинца и щелочных компонентов в конвертерном процессе.

Прокатная окалина с блюмингов и прокатных станов, образующаяся в результате нагрева и проката металлических заготовок, смывается водой в первичные отстойники, где оседает крупная фракция. Она периодически сгребается с помощью грейферных кранов и отгружается на рудный двор агломерационного цеха, где подшихтовывается в штабель. Смазочные масла в гидросмыв поступают в основном от вспомогательных механизмов. Оседающая во вторичных отстойниках мелкая обмасленная окалина, содержащая до 30% частиц с размером 0,3–1 мм, до 40% — с размером 0,05–0,3 мм и до 30% частиц фракции меньше 5 мкм, включая и ультрадисперсную фракцию (10–100 нм) с плотностью 4500–5500 кг/м<sup>3</sup>, также требует специальных коллоидно-химических методов подготовки или переработки для ее возврата в производство.

Основные направления современных решений обогащения шламов на горно-металлургических комплексах должны развиваться, как уже указывалось, в тесной связи с особенностями его инфраструктуры и действующими технологиями. Так, основная масса шламов поступает на карты обезвоживания прудов-осветлителей. Карты для обезвоживания (шламонакопители) представляют собой искусственные водоемы, снабженные дамбами. Вода со шламами поступает с невысокой скоростью на одну сторону карты, а выводится с другой стороны, за счет чего происходит гравитационное осаждение взвешенных частиц и осветление воды. Образовавшийся осадок сгущается и уплотняется, а после прекращения подачи воды со шламами обезвоживается благодаря дренажу жидкости через предназначенную для этого систему труб.

Однако при такой системе дренажа следует ожидать постепенной закупорки дренажных труб высокодисперсными и ультрадисперсными частицами, что делает их практически бесполезными. Одним из путей решения этой проблемы является использование технологии создания осушительных траншей [11] в намытых отходах. Создание таких траншей на крупных картах технически сложно и малорационально для высокодисперсных шламов вследствие быстрого «расползания» и размывки дождевыми водами таких траншей. Кроме того, их работа эффективна при наличии действующей системы дренажных труб, что связано с уже обсуждавшимися затруднениями.

Более рационально при подготовке карты к заполнению снабжать ее насыпными «лучами» из достаточно крупного материала

(до 10 мм). В качестве такого материала можно использовать отсеvy сталеплавильных шлаков, известняка или крупных фракций сухих шламов (окалины). Таким путем можно при минимальных затратах получать шламы с влажностью менее 20%, которые уже являются транспортабельными [12] при условии введения в них пыли после обжига известняка, рудной или коксовой мелочи или кальцийсодержащих гидратационно твердеющих отходов (шлаков), способствующих подсушиванию и создающих оптимальные условия для брикетирования [13, 14].

В условиях металлургических комплексов возможно создание гидроциклонного концентрирования шламов, поскольку подобные технологии применяются, например, на обогатительной фабрике Ново-Криворожского горно-обогатительного комбината [8]. Эта технология представляет большой интерес в связи с возможностью отделения примесей соединений цинка и свинца в высокодисперсной фракции [15, 16].

Переработка и обогащение обмасленной прокатной окалины также имеет много технических трудностей. Суспензия обмасленной окалины из первичных отстойников насосами перекачивается через радиальные сгустители или минуя их во вторичные отстойники. Радиальные сгустители подключаются при появлении больших объемов воды. Осадки из радиальных отстойников направляются во вторичные горизонтальные отстойники, где происходит сгущение обмасленной прокатной окалины под действием гравитационной силы. При этом частички с маслом за счет адгезионно-когезионных взаимодействий уплотняются на дне сгустителя, а свободное масло всплывает на поверхность, собирается в нефтяных ловушках и регенерируется в маслоуловителях. Осевшая обмасленная окалина грейферными кранами перегружается в дренажные отсеки для обезвоживания. Обезвоженную окалину складировать, после чего перерабатывают известными методами [7]. Однако при этом остается высокодисперсная фракция обмасленной окалины, для переработки которой необходимы специальные технологии.

Изучение существующих технологий позволяет рассмотреть следующие основные коллоидно-химические направления совершенствования процессов переработки и обогащения горно-металлургических шламов.

1. Гидроциклонное обогащение полидисперсных шламов, накапливаемых в аккумулялирующей ёмкости, с выделением относительно грубодисперсной фракции с низким содержанием соединений Zn и Pb и возвращение их на агломерацию.

2. Использование остаточных тонкодисперсных шламов после гидроциклонного обогащения (с повышенным содержанием соединений Zn, Pb и карбонатов) совместно с обмасленной прокатной окалиной в процессе пиролиза, удаление соединений Zn и Pb в виде

возгонов, последующее их отделение и направление металлизированного кокса на металлургический передел.

3. Брикетирование мелких фракций шламов с исходной влажностью 20–30% вместо 5–8% по известным технологиям за счет введения специальных твердеющих силикатно-шлаковых малоцелочных наноконпозиций [17, 18].

Указанные направления учитывались в дальнейшем при разработке коллоидно-химических основ процессов концентрирования и обогащения горно-металлургических тонкодисперсных шламов с учетом влияния на них наноразмерных образований. Предполагалось, что решение задач, поставленных при выполнении таких фундаментальных направлений исследований, позволит дать коллоидно-химическое обоснование разрабатываемым экобезопасным энерго- и ресурсосберегающим технологиям концентрирования горно-металлургических шламов, регулирования их фильтрационных свойств наноразмерными кольматирующими добавками и очистки шламов от ультрадисперсных цинковых, свинцовых и щелочных примесей.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВОВ ШЛАМОВ

### 2.1. Физико-химические свойства шламов

В экспериментальной части работы использовались методы, описанные в диссертационной работе [18].

Исходя из данных табл. 2 и 3, целесообразность более детального исследования минерального и химического составов шламов и методов их разделения очевидна. Такие результаты были получены с использованием методов электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дериватографии, данных химического и спектрального анализов [18]. Для определения минерального состава шламовых частиц также применялось разделение материала проб в магнитном и гравитационном полях, диагностическое травление и другие технологические испытания.

Из таблицы 2 видно, что все шламы содержат значительное количество железа. По этому показателю мартеновские и агломерационные шламы относятся к богатым ( $Fe_{\text{общ}} > 46\%$ ) железным рудам. Кислородно-конвертерные и особенно доменные шламы являются бедными железными рудами ( $Fe_{\text{общ}} < 46,0\%$ ). В объеме аккумулирующего сборника имеются как богатые, так и бедные железные руды. Их пространственное распределение подвержено значительным колебаниям (табл. 3). Как по площади бассейна, так и в глубину оно контролируется соотношением материала, поступающего в течение ряда лет из различных источников (насосных станций и цехов).



ТАБЛИЦА 2. Химический состав металлургических шламов.

Химический состав	Шламы газоочисток				Шлам аккумулирующего сборника
	Агломерационные	Доменные	Мартеновские	Конвертерные	
Fe <sub>общ.</sub>	55,5–60,1	29,7	58,2–58,3	43,7	39,0–52,8
FeO	17,9–18,5	7,22	5,56–12,6	11,3	7,5–19,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,83–66,07	34,46	69,52–77,2	19,95	47,94–53,41
SiO <sub>2</sub>	6,5–9,6	6,5	3,1–5,0	3,5	4,2–10,4
MgO	0,75–1,18	0,77	0,87–2,63	6,1	2,77–4,14
CaO	4,9–5,5	18,6	3,04–5,5	15,7	7,8–9,6
MnO	0,17–0,24	0,63	0,47–0,67	0,6	0,31–0,64
C	1,78–3,42	12,63	1,8–4,65	3,2	2,41–14,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,75	—	—	—
Ппп	2,84–4,34	2,57	2,95–7,2	9,74	5,36–19,6
Коэф. окисленности $K_0 = \text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	0,63	0,83	0,89	0,82	0,79
Модуль основности $M_0 = (\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$	0,74	2,67	1,49	6,22	1,66

Во всех типах шламов преобладают высшие окислы железа. Однако соотношение закисного и окисного железа не одинаковое. Наибольший процент двухвалентного железа и соответственно минимальный коэффициент окисленности наблюдается в шламах гидросмыва агломерационного цеха. Источником его является исходный магнетитовый концентрат. Минимальная доля «магнитного» железа характерна для шламов мартеновского цеха. В них содержится наиболее окисленный материал. Модуль основности  $M_0$  шламов, отражающий соотношение главных «нежелезистых» элементов — кальция, магния, кремния и алюминия, изменяется в широких пределах — от 0,74 до 6,22.

По содержанию главных химических элементов шламы отличаются друг от друга. Так, мартеновские шламы характеризуются стабильно высоким содержанием общего железа и железа окисного (гематитового). В то же время в них отмечено минимальное количество кремнезема и окиси кальция. Агломерационные шламы также очень богаты железом. Но, в отличие от мартеновских, значительная его часть находится в закисном виде (магнетитовое железо). Это обусловлено образованием в агломерате магнетита, ферритов кальция и/или магния, силикатов и вюститита. В них отмечено наименьшее количество углерода, а также окиси марганца и алюминия. Доменные шламы имеют минимальное содержание железа и максимальное — углерода и окиси кальция. Шламы аккумулярующего сборника обогащены кремнеземом. Для них также характерно максимальное значение потерь при прокаливании. Это вызвано повышенным содержанием минеральных фаз, содержащих кристаллизационную воду и другие летучие компоненты (гидроокислы железа, гипс, гидрослюда и др.). Шламы кислородно-конвертерного цеха характеризуются средними значениями большинства определяемых химических элементов. Только окись магния присутствует здесь в повышенных количествах.

Отчетливо выраженная индивидуальность шламов различных производств обусловлена вариациями состава используемого сырья, флюсов и лигатуры, конструктивными особенностями печей и систем газоочисток, технологического режима и других особенностей. Незначительное изменение этих параметров приводит к существенным изменениям состава продуцируемых пылей и шламов.

## 2.2. Вредные примеси в шламах

Цинк, свинец, щелочи, и некоторые другие элементы являются главным препятствием более широкому и полному использованию металлургических шламов в аглодоменном производстве. Их содержание приведено в табл. 4.

**ТАБЛИЦА 3.** Гранулометрический состав металлургических шламов из аккумулирующего сборника.

№ пробы и характеристика	Выход фракции, мм (вес.%)								
	+1,0	-1,0 +0,5	-0,5 +0,25	-0,25 +0,1	-0,1 +0,05	-0,05 +0,025	-0,025 +0,01	-0,01 +0,001	-0,001
1 (верхняя часть слоя)	0,02	0,02	0,03	8,12	17,8	64,78	5,7	1,98	1,22
2 (нижний слой)	1,0	2,33	16,64	64,41	19,89	10,97	1,24	0,88	0,65
3 (верхняя часть слоя)	0,1	0,2	0,7	8,3	16,1	58,4	6,1	6Д	2,3
4 (дно сборника)	3,89	4,17	21,72	38,56	15,41	12,71	1,53	0,69	0,32
5 (верхняя часть слоя)	0,1	0,3	13,4	33,9	24,6	17,4	5,3	3,5	0,9

**ТАБЛИЦА 4.** Содержание вредных примесей в металлургических шламах, %.

Химический состав, %	Текущие шламы газоочисток				Шламы аккумулирующего сборника	Среднее содержание	Предельно допустимое в Fe-рудах
	Агломерационные	Доменные	Мартеновские	Конвертерные			
Na <sub>2</sub> O	0,02–0,03	0,05	0,06–0,08	0,03	0,06	0,048	} 0,1
K <sub>2</sub> O	0,06–0,08	0,11	0,07	0,08	0,16	0,098	
Zn	0,04–0,1	0,42–1,21	0,04–0,1	0,6	0,44	0,584	0,05
Pb	0,08–0,1	0,1	0,06–0,2	0,1	0,11	0,106	0,05
Cu	0,01–0,02	0,01–0,02	0,02–0,2	0,02	0,03	0,038	0,05
S	0,197–0,269	0,936	0,267–0,5	0,174	0,256–0,371	0,409	0,1
P	0,024	0,02	0,03	Н/о		0,015	0,1 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Суммарное содерж. вред. примесей	0,52	2,18	1,45	1,0	1,3	1,29	0,45

Как видно из табл. 4, металлургические шламы характеризуются широким интервалом и достаточно высокими содержаниями вредных примесей. По процентному содержанию в шламах и характеру воздействия на металлургический процесс среди них можно выделить три группы. В первую группу входят элементы, представляющие наибольшую опасность: цинк, сера и свинец (суммарное содержание 1,1%). Вторую группу составляют медь и щелочи (в сумме 0,18%). Третья группа — это присутствующие в незначительных количествах фосфор, мышьяк и некоторые другие элементы (суммарное содержание 0,01–0,02%).

К наиболее неблагоприятным по данному признаку относятся доменные и мартеновские шламы, а также шламы, заскладированные в аккумулярующем сборнике. Содержание вредных примесей в них колеблется от 1,30 до 2,18%, что значительно превышает среднее значение по изученным шламам (1,29%) и максимально допустимое содержание цинка в доменной шихте — 0,3 кг/т чугуна. В то же время, лишь при содержании цинка более 12% металлургические отходы можно использовать в цветной металлургии. В конвертерных и особенно агломерационных шламах вредных примесей содержится меньше, однако и здесь их больше, чем допускается по технологии.

Формы нахождения наиболее опасной примеси — цинка могут быть различными. Он концентрируется в ферритах, силикатах, сульфидах, оксидах. От минеральной формы зависит температура начала возгонки цинка и количество, выносимое за пределы металлургического агрегата. Безопасный уровень использования шламов в шихте агломерационных фабрик, как правило, принимается равным 3% [1–4, 7, 18].

### 2.3. Редкие химические элементы в шламах

Рентгенофлуоресцентным анализом в металлургических шламах было определено содержание более 30 редких химических элементов (табл. 5). В изученных пробах данные компоненты представлены по-разному. Около десяти из них (первая группа) накапливаются в ходе металлургического передела железных руд. Их количества превышают среднее содержание в земной коре (кларк), в редких случаях приближаясь к бедным сортам соответствующих руд. К ним относятся никель, кадмий, олово, хром, германий, лантан, кобальт, а также отмеченные выше цинк, свинец, медь. Распределение этих элементов в шламах определяется геохимическими особенностями используемого железорудного сырья и добавок, конструктивными особенностями металлургических аппаратов, а также спецификой протекающих в них процессов.

ТАБЛИЦА 5. Содержание редких химических элементов в металлургических шламах.

Химические элементы	Среднее содержание в земной коре (кларк)	Шлам аккумулялирующего сборника	Шламы газоочисток			
			Агломерационные	Доменные	Мартеновские	Конвертерные
Ni	0,008	0,003–0,03	0,003	0,001–0,03	0,02–0,03	0,01
Cd	0,0005	0–0,01	0–0,01	0–0,01	0,01–0,1	—
Mo	0,0003	0,001–0,002	0,001	0,001–0,002	0,002	0,002
Sn	0,004	0,001–0,002	0,001	0,001–0,002	0,001–0,006	0,001
Cr	0,02	0,001–0,02	0,001–0,002	0,004–0,02	0,03–0,04	0,01
Ti	0,6	0,01–0,04	0,01–0,02	0,02–0,1	0,01–0,02	0,02
Ge	Н/о	Н/о	Н/о	0,0003	Н/о	Н/о
V	0,015	0,001–0,003	0–0,001	0,001–0,003	0–0,001	0,002
Nb	0,001	0–0,002	0–0,002	0–0,002	0–0,002	0–0,002
Zr	0,02	0,001–0,004	0,001–0,002	0,001–0,002	0,001–0,002	0,002
Sc	0,0006	0–0,001	Н/о	Н/о	0–0,001	Н/о
Ba	0,05	0–0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Sr	0,04	0,002–0,006	0,002–0,003	0,002–0,01	0,002–0,003	0,002
Y	0,0028	0–0,001	0,001	0,001	0–0,001	0,001
La	0,0018	0–0,01	0–0,01	0,01–0,02	0–0,01	0,01
Co	Н/о	Н/о	Н/о	0,0004	Н/о	Н/о

Примечание: 1. В отдельных фракциях некоторых проб присутствуют также Ge, Tl, W, Be, Ce.

2. Определялись, но не были обнаружены: Sb, Hf, Ga, As.

3. Н/о — не обнаружено.

Вторую группу примесей составляют элементы, которые содержатся в шламах в количествах, близких к кларковым. Это молибден, ванадий, ниобий, цирконий, скандий, барий, стронций, иттрий. Незначительное содержание не позволяет выявить какие-либо закономерности в их распределении.

В третью группу вошли примеси, не обнаруженные спектральным анализом, из-за весьма низких содержаний, либо их количества не превышают кларковых значений: таллий, вольфрам, бериллий, цезий и др.

Приведенных результатов анализов недостаточно для решения вопроса о целесообразности попутного извлечения из шламов цветных и редких металлов. Однако они показывают специфику их распределения в пылих и шламах. Так, в шламах газоочистки доменных печей происходит преимущественное накопление германия, лантана и кобальта. Мартеновские шламы характеризуются максимальным содержанием никеля, кадмия, олова и хрома, при минимальных содержаниях титана. В газоочистных аппаратах кислородно-конвертерного цеха заметных накоплений микроэлементов не обнаружено. Более того, кадмий и олово присутствуют здесь в наименьших количествах. Аналогично ведут себя шламы агломерационной фабрики. Однако в них в минимальных количествах присутствуют уже четыре элемента: никель, олово, хром и титан. В шламах аккумулярующего сборника только титан представлен в максимальных концентрациях.

#### 2.4. Морфология и строение шламовых частиц

Внешняя форма частиц и агрегатов металлургических шламов весьма разнообразна. Среди них выделены следующие морфологические разновидности:

- шаровидные частицы, каплевидные, линзовидные, неправильной формы, зерна сглаженных очертаний — «железные гранулы»;
- хорошо ограненные изометричные кристаллы;
- чешуйчатые, пластинчатые выделения;
- призматические, столбчатые, шестоватые;
- игольчатые, нитевидные, изогнутые, в т.ч. спиралевидные частицы, неправильной формы ксеноморфные зерна;
- сростки кристаллов и ксеноморфных зерен;
- вроски, нарастания, прорастания одного или нескольких минералов;
- остроугольные обломки кристаллов и полиминеральных агрегатов;
- плотные зернистые, скрытокристаллические, землистые, оолиты, сферолиты и микроконкреции, дендриты, лучистые агрегаты, линзовидные стяжения, комочки.

По характеру внутреннего строения частицы делятся на плотные

(однородные), и пористые (с пустотами). Шаровидные полости, в количестве от одной до 3–5 обычно располагаются в центральной части зерна. Мелкие неправильной формы многочисленные пустоты могут занимать почти весь объем частицы. Многие зерна имеют зональное и секториальное внутреннее строение, простые и полисинтетические двойники и другие неоднородности.

## 2.5. Минеральный и петрографический состав шламов

Диагностика минералов в твердой компоненте шламов выполнена оптическими методами в отраженном (полированные шлифы), проходящем (прозрачные шлифы) свете, а также под бинокулярным микроскопом. Для этой цели использованы также методы электронной микроскопии (растровой и высокоразрешающей), ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, данные химического и спектрального анализов. Определению минерального состава шламовых частиц способствовали также разделение материала проб в магнитном и гравитационном полях, диагностическое травление и другие технологические испытания. В результате исследований выявлены следующие минеральные виды и разновидности (табл. 6).

В шламах мокрой газоочистки металлургических агрегатов наиболее часто встречаются мелкие (от долей микрона) частицы шаровидной формы, состоящие из минералов железа (металлическое железо, вюстит, магнетит, мартит), реже силикатного и железисто-силикатного стекла, шлака. Кроме того, обычными здесь являются пластинчатые и дисковидные, чешуйчатые выделения гематита, цинкита, микросферолиты графита, частички карбонатного состава. В более крупных классах (от 0,1 мм) возрастает роль обособленных выделений  $\alpha$ -кристобалита, комочков, стяжений, оолитов и других натечных форм гидроокислов железа, а также обломков шпинели, доменного и сталеплавильного шлака, фрагменты агломерата и его шихты. Во фракциях +0,25 мм в заметном количестве присутствуют рудные частицы, а также крупночешуйчатый графит.

Таким образом, выполненный анализ минерального и петрографического состава шламов показал, что в их высокодисперсной и ультрадисперсной фракциях содержится металлическое железо, вюстит, магнетит и мартит. По данным [18] сюда же следует отнести гематит и феррит. Из нежелезистых минералов тонкодисперсная и ультрадисперсная фракции шламов содержат частички карбонатов и цинкита, а по данным [18] еще и примеси высокодисперсных и ультрадисперсных силикатов (кварц, глины, продукты гидролиза шлаков). По данным [19] микропримеси высокодисперсных силикатов (1–2%) и карбонатов (2–4% и более) придают высокодисперсной и ультрадисперсной фракциям шламов седиментационную и агрегативную устойчивость, поддающуюся регулированию технологическими методами.

ТАБЛИЦА 6. Минеральные виды и разновидности, установленные в металлургических шламах.

Минерал	Формула, состав	Сингония	Разновидности
1	2	3	4
Простые вещества			
Железо металлическое	$\alpha\text{-Fe}$	кубическая	
Графит	C	гексагональная	Графитит — скрыто- кристаллический. Шунгит — аморфный.
Оксиды и гидроокислы			
Цинкит	$\text{ZnO}$ Zn — 80,3%, O — 19,7%	гексагональная	Кубическая модификация со структурой сфалерита
Вюстит	$\text{FeO}$ образует серию непрерывных растворов с MgO	кубическая	
Магнетит	Примеси Ti, V, Cr, Mn и др. Характерна взаимная растворимость с герцинитом	кубическая	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ — собственно магнетит, $\text{Mg}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ магнезиоферрит или магномагнетит $\text{Mn}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ — яacobсит Титаномагнетит (примесь титана) Хроммагнетит (примесь хрома) Мушкетовит псевдоморфоза магнетита по гематиту



ТАБЛИЦА 7. Результаты гидроциклонного обогащения шламов аккумулирующего сборника.

Исходный материал	Выделенный продукт	Выход продукта, %
Фракция $-0,5+0,05$ мм	Легкая фракция-1 ( $-0,005+0,001$ мм)	14,1
	Легкая фракция-2 ( $-0,05+0,005$ мм)	4,21
	Тяжелая фракция ( $-0,5+0,05$ мм)	81,69
	Сумма	100
Фракция $-0,05$ мм	Легкая фракция-1 ( $-0,005+0,001$ мм)	68,48
	Легкая фракция-2 ( $-0,01+0,005$ мм)	4,38
	Тяжелая фракция ( $-0,05+0,01$ мм)	27,14
	Сумма	100

ТАБЛИЦА 8. Результаты обогащения шламов аккумулирующего сборника на концентрационном столе.

Исходный материал	Выделенный продукт	Выход продукта, %
Фракция $-0,5+0,05$ мм (проба 5, табл. 3)	Легкая фракция 1	32,64
	Легкая фракция 2	11,39
	Тяжелая фракция	55,97
	Сумма	100

ТАБЛИЦА 9. Химический состав продуктов обогащения шламов на концентрационном столе.

Химический состав, %	Концентрационный стол, фракция $-0,5+0,05$ мм (проба 5, табл. 3)		
	Легкая фракция 1	Легкая фракция 2	Тяжелая фракция
1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	11,1	11,7	11,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,61	1,43	1,03
CaO	10,1	10,3	10,1
MnO	0,24	0,3	0,34
MgO	7,7	4,9	4,2
Fe	21,6	26,8	40,8
FeO	7,7	8,5	10,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,39	28,9	46,4
C	27,2	20,8	12,5
S	0,43	0,36	0,27
П.п.п.	36,8	29,4	18,34

ТАБЛИЦА 10. Химический состав продуктов разделения шламов с использованием гидроциклона.

Химический состав	Шламы аккумулирующей емкости					
	Пр.5, фракция $-0,5+0,05\text{мм}$			Пр. 5, фракция $-0,05\text{мм}$		
	ЛФ-1	ЛФ-2	ТФ	ЛФ-1	ЛФ-2	ТФ
1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	6,6	5,5	4,5	6,67	6,7	4,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	0,6	0,36	0,77	0,7	0,33
CaO	12,3	10,8	7,8	14,4	10,1	4,8
MnO	0,82	0,9	0,75	0,8	0,46	0,34
MgO	3,63	2,8	2,7	2,4	1,73	1,34
Fe	40,6	48,5	55,7	40,6	49,7	60,5
FeO	12,7	19,1	24,9	4,0	12,1	15,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,03	48,28	52,18	53,6	57,7	69,71
C	8,33	4,31	2,26	6,2	5,7	1,68
S	0,22	0,16	0,12	0,2	0,16	0,07
Ппп	15,64	7,4	2,98	16,0	11,25	2,78
Zn	0,3	0,3	0,3	1,1	0,4	0,4
Pb	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Cu	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Bi	0,001	0,001	Н/о	0,001	0,001	Н/о
Ni	0,02	0,004	0,03	0,02	0,02	0,02
Cd	0,01	Н/о	Н/о	0,01	0,01	Н/о

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБОГАЩЕНИЯ ШЛАМОВ

Гравитационные свойства металлургических шламов изучены на лабораторных приборах — гидроциклоне и концентрационном столе, а также в ходе седиментационного анализа. Результаты исследований приведены в табл. 7–10.

#### 3.1. Результаты гравитационного обогащения

Результаты обогащения шламов аккумулярующего сборника в гидроциклоне приведены в табл. 7.

Анализ проводился отдельно по двум классам крупности:  $-0,5+0,05$  мм и  $-0,05$  мм.

Выделено по три продукта в каждом классе: тяжелая фракция, легкая фракция 1 и промежуточный продукт в виде легкой фракции 2. Результаты разделения различных по крупности материалов оказались также различными. В более крупном классе ( $-0,5+0,05$  мм) максимальный выход продукта имеет тяжелая фракция (81,69%), в более тонком классе ( $-0,05$  мм) преобладает легкая фракция (68,48%). Промежуточный продукт в обоих классах представлен незначительно: 4,21–4,38%. Это свидетельствует о присутствии в шламах двух типов частиц, различающихся по удельной массе. Причем, в более крупных классах доминирует группа более плотных, а в более тонких классах менее плотных частиц, кроме высокодисперсной и ультрадисперсной фракций.

#### 3.2. Обогащение шламов на концентрационном столе

Результаты обогащения шламов аккумулярующего сборника на концентрационном столе приведены в табл. 8 и 9.

Результаты обогащения шламов на концентрационном столе, в целом, близки к результатам применения гидроциклона. В классе  $-0,5+0,05$  мм также доминирует тяжелая фракция. Различие заключается в несколько большем выходе промежуточного продукта (11,39%) и легкой фракции (32,64% вместо 14,1%).

#### 3.3. Химический состав продуктов гравитационного обогащения шламов

Анализ табл. 10 свидетельствует о том, что распределение химических элементов в продуктах гравитационной сепарации имеет закономерный характер. Главные химические элементы разделились следующим образом. Железо общее, закисное и окисное концентрируются в тяжелой фракции, независимо от способа ее выделения.

ТАБЛИЦА 11. Содержание химических элементов в различных классах крупности шламов.

Химические элементы, %	Агломерационные шламы, мкм			Доменные шламы, мкм			Мартеновские шламы, мкм		
	+100	-100+10	-10	+100	-100+10	-10	+100	-100+10	-10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zn	0,02	0,04	0,4	0,65-0,68	1,26	1,5	0,03-0,1	0,47	1,0
Pb	0,08-0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04-0,06	0,04	0,2
Cu	0,02-0,03	0,02	0,04	0,1-0,04	0,01	0,02	0,03-0,04	0,02	0,04
Ni	0,002	0,002	0,02	0,03	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01
Cd	—	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02
Mo	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,01
W	0-0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0,002	0,001	0,01	0,01	0,002	0,001	0,01-0,06	0,01	0,03

ТАБЛИЦА 12. Магнитная характеристика шламов.

Виды шламов	Уд. магн. воспр., м <sup>3</sup> /кг	Намагничен., 10 <sup>-4</sup> А/м	Остаточн. намагнич., 10 <sup>-4</sup> А/м	Коэрцитивная сила, 10 <sup>-4</sup> А/м
Агломерационные	3,4	46,3	8,9	5,04
Доменные	4,3	61,2	8,3	5,5
Мартеновские	4,1	42,4	9,9	7,3
Конвертерные	3,7	49,4	7,6	6,1

ТАБЛИЦА 13. Результаты магнитной сепарации шламов газоочисток металлургических цехов.

Вид шлама	№ пробы (табл. 3)	Выход фракции, %		
		Магнитная	Слабомагнитная	Немагнитная
Аккумулирующий сборник	1	4,9	64,4	30,7
	2	60,5	24,0	15,5
	3	36,0	24,	40,0
	4	71,3	11,6	17,1
	5	50,3	21,8	27,9

**ТАБЛИЦА 14.** Химический состав продуктов магнитной сепарации шламов аккумуляторного сборника (проба 5, табл. 3).

Химический состав	Содержание химических элементов по фракциям		
	Магнитная	Слабомагнитная	Немагнитная
Fe общ.	61,6	53,2	30,9
FeO	28,0	19,7	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,7	54,33	40,40
SiO <sub>2</sub>	3,24	5,2	7,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,49	1,05
CaO	5,8	10,1	16,5
MnO	0,75	0,87	0,75
MgO	2,12	2,85	3,7
C	0,82	2,18	11,5
S	0,061	0,11	0,28
П.п.п.	0,1	4,5	23,2

Причем, на концентрационном столе выделение железистых частиц происходит более эффективно. В тяжелой фракции сосредоточено 65% железа общего. Этот же показатель для гидроциклона составляет 57,8–60%. Тонкая фракция шламов ( $-0,05$  мм) делится более эффективно, чем крупная ( $-0,5+0,05$  мм). Вместе с тем, железо закисное лучше выделяется в гидроциклоне, а окисное — на концентрационном столе.

Балластная составляющая шламов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и летучие компоненты локализуются преимущественно в легкой фракции. Однако для каждого окисла наблюдаются характерные технологические особенности. Окислы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , кроме ультрадисперсных частиц и образований, незначительно концентрируются в легкой фракции или в промежуточном продукте, большая их часть остается в тяжелой фракции. Окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и летучие компоненты всегда накапливаются в легких продуктах сепарации, поскольку присутствуют в форме силикатов и алюмосиликатов (табл. 6). Более эффективно они выделяются в гидроциклоне, как из крупной, так и из тонкой фракций шламов. Окись марганца выделяется на концентрационном столе во всех фракциях, но несколько выше — в тяжелой фракции; в гидроциклоне соответственно в промежуточном продукте (крупная фракция) и далее в легком продукте (тонкая фракция).

Углерод (как графитовый, так и в виде коксовой мелочи) всегда и практически полностью локализуется в легких продуктах гравитационной сепарации шламов. Разделение лучше происходит в гидроциклоне, чем на концентрационном столе.

Поведение вредных примесей, — соединений цинка, свинца, меди, серы, — аналогично графиту. Все они накапливаются в наиболее легких продуктах гравитационной сепарации. Исключение представляют соединения цинка в крупной фракции и соединения меди в тонкой фракции шламов, где их общая концентрация невелика, и точное количественное определение затруднительно.

Редкие и рассеянные химические элементы. Некоторые из них накапливаются преимущественно в тяжелой фракции проб (никель, олово, вольфрам). Другие накапливаются в легкой фракции (висмут, кадмий, хром, барий). Третью группу составляют элементы, которые накапливаются либо в промежуточных продуктах сепарации (ниобий, стронций, лантан), либо равномерно распределены по всем продуктам (молибден, титан, ванадий, цирконий, скандий, иттрий).

Нечеткое разделение может быть обусловлено низким исходным содержанием этих элементов. С другой стороны, некоторые из них более эффективно разделяются по размеру частиц, чем по их плотности. Так, молибден и скандий преобладают в наиболее тонких классах крупности шламов. В результате седиментационного анализа зерна шламов разделяются по седиментационной плотности, т.е. вследствие разной скорости осаждения в воде. Условно выделенные фракции можно различать по крупности осажденных частиц (табл. 11).



ТАБЛИЦА 15. Содержание элементов-примесей во фракциях шламов, выделенных в магнитном поле.

Химический элемент	Агломерационные шламы		Доменные шламы		Мартеновские шламы	
	Магнитная фракция	Немагнитная фракция	Магнитная фракция	Немагнитная фракция	Магнитная фракция	Немагнитная фракция
Zn	0,08	0,2	0,6	1,0	0,2	0,3
Pb	0,1	0,04	0,03	0,1	0,04	0,04
Сu	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Ni	0,002	0,004	0,004	0,004	0,003	0,006
Cd	—	—	—	0,001	0,01	0,01
Mo	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Sn	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
W	0,002	—	—	0,01	—	0,02
Cr	0,1	0,002	0,001	0,002	0,004	0,02
Mn	0,01	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Ti	0,001	0,01	0,004	0,04	0,002	0,01
V	0,002	0,001	0,0001	0,001	0,001	0,001
Nb	0,002	0,002	0,002	0,002	—	—
Zr	0,002	0,004	0,001	0,004	0,001	0,001
Sc	0,001	—	—	—	—	—
Ba	—	0,01	—	0,02	—	0,01
Sr	0,002	0,004	0,004	0,006	0,002	0,002
Y	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
La	0,001	0,001	0,001	0,03	0,01	0,01

На ход этого анализа влияют также минеральный состав, внутреннее строение осаждающихся частиц, их морфология и некоторые другие особенности. В наиболее тонком продукте хорошо выделяются соединения цинка, свинца, скандия, кадмия; хуже — никеля, олова (только в шламах агломерационного и мартеновского цехов) ванадия, марганца, стронция (только в агломерационных шламах), бария (в мартеновских).

В более крупных фракциях накапливаются соединения таких элементов: молибдена, вольфрама, хрома, титана, циркония, лантана. В доменных шламах к этой группе следует добавить соединения никеля, марганца и меди. Как видно из приведенных данных, результаты седиментационного разделения шламов в основном определяют минеральным составом и особенностями строения шламовых частиц.

### 3.4. Результаты магнитного обогащения шламов

По магнитным свойствам металлургические шламы принято делить на три группы.

1. Шламы с высокой магнитной восприимчивостью. Их можно обогащать на магнитных сепараторах с обычной напряженностью магнитного поля. Они намагничиваются и размагничиваются в операциях обесшламливания и сгущения.

2. Шламы с невысокой магнитной восприимчивостью. Они обогащаются только на полиградиентных сепараторах с высокой магнитной индукцией 1–1,5 Тл. Магнитная флокуляция их возможна только при наложении сильных магнитных полей.

3. Шламы с низкой магнитной восприимчивостью. Практически не разделяются на магнитных сепараторах.

Шламы также неоднородны по своим магнитным свойствам (табл. 12).

Как видно из табл. 12, магнитные свойства шламов газоочисток различных цехов существенно различаются. Эти отличия обусловлены вариациями их минералогического состава.

Минеральный состав шламовых частиц, их морфология и характер сростаний также сказывается на разделении шламов в магнитном поле (табл. 13).

Установлено, что наибольшими различиями магнитных свойств обладают шламы мартеновского, кислородно-конвертерного и агломерационного цехов. Причем доля магнитной фракции в этих шламах составляет 69,6–82,0%. Выход немагнитной фракции невелик: 5,8–16,1%. Такой характер распределения частиц обусловлен высоким общим содержанием минералов железа, а также значительной доли среди них магнетита (агломерационные шламы). В сталеплавильных шламах минеральные зерна хорошо индивидуализированы. Доминируют мелкие шаровидные частицы. Все это способствует концентрации шламовых зерен в магнитных фракциях проб.

**ТАБЛИЦА 16.** Фрагменты горных пород и петругических продуктов, установленные в полиминеральных частицах металлургических шламов.

Горные породы и петругические продукты	Минеральный состав	Текстура	Структура
Агломерационная руда	Мартит, кварц, силикаты, каолинит, гидрогетит, хлорит	Массивная	Гранобластовая
Железистый кварцит	Магнетит, мартит, кварц, силикаты	Полосчатая	Нематогранобластовая
Силикатный кварцит	кварц, силикаты	Полосчатая	Нематогранобластовая
Известняк	Кальцит, доломит	Массивная, пористая	Гранобластовая, органогенная
Железорудный концентрат	Магнетит, кварц	Массивная	Кластопелитовая, брекчиевая
Шлак	Силикаты, стекла, железо-металлическое, вюстит, магнетит, мартит, шпинель, кальциевые силикаты и др.	Неоднородная, пористая	Скрытокристаллическая, порфириовидная, стекловатая, порфириовая, флюидальная
Кокс	Графитит, шунгит, зола.	Пористая, неоднородная	Скрытокристаллическая, полукристаллическая
Прокатная окалина	Магнетит, вюстит, железо-металлическое	Трещиноватая, пористая	Микрозернистая, нематогранобластовая
Мелочь агломерата	Магнетит, мартит, силикаты кальция и магнезия, железисто-силикатные стекла	Неоднородная, пористая	Скрытокристаллическая, порфириовидная, стекловатая, порфириовая
Железисто-силикатные стекла	Многокомпонентные стекла, иногда частично раскристаллизованные, с микролитами различных минеральных фаз	Плотная, неоднородная, пористая	Стекловатая, витрофириовая

Доменные шламы имеют другие параметры магнитных свойств. Здесь преобладает немагнитная фракция, сложенная в основном минералами класса карбонатов, силикатов, включая группу кварца.

Особую группу составляют пробы, отобранные в различных местах и на разной глубине отложений аккумулярующего сборника. Часть из них ведут себя аналогично сталеплавильным, часть — доменным шламам. Особенности химического состава магнитной, слабомагнитной и немагнитной фракций изученных шламов приведены в табл. 14. Как видно из табл. 14, железо общее и закисное концентрируется в основном в магнитной фракции, а окисное — в магнитной, слабомагнитной и немагнитной фракциях. Накопление балластных и вредных химических элементов преимущественно происходит в немагнитной фракции.

Распределение элементов-примесей в магнитном поле приведено в табл. 15.

Большинство из них накапливается в немагнитной фракции проб, независимо от типа шламов. Так ведут себя соединения цинка, никеля, вольфрама, хрома, марганца, титана, циркония, бария, стронция. Свинец в агломерационных шламах накапливается в магнитных частицах, а в доменных — в немагнитных. В мартеновских шламах он распределен по фракциям равномерно.

Подводя итоги результатов обогащения, можно отметить, что ситовой и седиментационный анализы показали, что сталеплавильные шламы относятся к тонкодисперсным продуктам. Выход фракции растет с уменьшением размера частиц от 1,0 мм до 0,001 мм. В пределах класса  $-0,05$  мм наиболее часто встречаются частицы с размером  $+0,03-0,05$  мм (фракция  $-0,05+0,001$  мм седиментационного анализа). Содержание более тонких классов постепенно уменьшается. Незначительный максимум наблюдается только во фракциях  $-10+1$  мкм.

Сталеплавильные шламы характеризуются высоким содержанием соединений железа (особенно шламы мартеновского цеха) и низким содержанием соединений кремния, кальция, магния, мышьяка. По этим параметрам мартеновские и конвертерные шламы практически соответствуют богатым железным рудам, не требующим обогащения. Этот вывод подтверждают и минералогические данные. Железо в шламах находится в форме металла, вюстита, магнетита, гематита и гидроксидов. Все эти минералы легко спекаются в агломерат и восстанавливаются. Конвертерные шламы, в отличие от аналогичных мартеновских, содержат больше карбонатов, стекла и шлаковых зерен. Причем, значительная их часть сосредоточена в классах крупности  $+0,05$  мм, где они могут быть отделены от железосодержащих минералов. После такой технологической операции конвертерные шламы могут сравняться по качеству с мартеновскими.

**ТАБЛИЦА 6.** (продолжение)

1	2	3	4
Кристалобалит	SiO <sub>2</sub>	тетрагональная кубическая	α-кристалобалит-тетрагональный β-кристалобалит-кубический
Халцедон	SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		
Опал	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
		Силикаты	
Оливин	(Mg,Fe)[SiO <sub>4</sub> ]	ромбическая	Mg-форстерит, Fe-аялит
Анортит	CaAl <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	триклинная	
Ортоклаз	KAl <sub>2</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	моноклинная	
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO <sub>2</sub>	моноклинная, ромбическая	β-моноклиальная γ-ромбическая Переход β → γ при t = 675°C
Трехкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO <sub>2</sub>	гексагональная	
Диопсид	CaMg [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	моноклинная	
Геденбергит	CaFe[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	моноклинная	
Актинолит	Ca <sub>2</sub> [Mg,Fe] <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>		
Куммингтонит	(Mg,Fe) <sub>7</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	моноклинная	
Волластонит	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ], примеси Fe, Mn	триклинная	
Турмалин	(Na,Ca)Fe <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ](BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F) <sub>3</sub>	тригональная	

ТАБЛИЦА 6. (продолжение)

1	2	3	4
Франклинит	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ до 30% ZnO	кубическая	Маггемит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магнитный гематит)
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	тригональная маггемит тетрагональный (псевдокубический)	Железная слюдка (пластинчатый) Мартит (псевдоморфоза по магнетиту) Гидрогематит (турьит) — частично гидратированный волокнистый гематит
Гётит	$\text{FeO}(\text{OH})$	ромбическая	Лимонит, гидрогетит
Лепидокрокит	$\text{FeO}(\text{OH})_2$	ромбическая	
Шпинель	$(\text{Mg}, \text{Fe})^{2+}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})^{3+}_2\text{O}_4$ Примеси: Cr, Zn (до 2,4%), Mn, Co, Ca, Na, K (до 1,3%), Si	кубическая	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ — собственно шпинель $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ — герцинит $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ — магнезиоферрит $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ — ганит
Ферриты кальция	$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	тетрагональный ромбический гексагональный	Однокальциевый Двукальциевый Полукальциевый
Кварц	$\text{SiO}_2$	тригональная	$\alpha$ -кварц $\beta$ -кварц
Тридимит	$\text{SiO}_2$	гексагональная	

Вместе с тем, сталеплавильные шламы (особенно мартеновские) содержат недопустимо высокую примесь вредного для металлургического оборудования цинка. Главная масса его сосредоточена в тонких классах и представлена в основном оксидом. Вероятно, цинкит может быть выведен из шламов с тонкими фракциями. Однако наряду с этим, некоторая его часть входит в качестве изоморфных примесей в магнетит, мартит, гидроксиды железа и карбонаты. С другой стороны, каждая шламовая частица более 0,001 мм покрыта иногда пленкой, иногда коркой весьма тонкодисперсного материала, в котором также может содержаться и цинк. Поэтому он входит в небольших количествах и в крупные фракции шлама. Интерес представляют также медь, свинец, кадмий, графит и другие компоненты шламов. Однако для их характеристики требуется проведение дополнительных минералогических исследований.

Характеристика гранулометрии, морфологии, внутреннего строения частиц и всех минеральных фаз шламов может быть использована не только при реализации различных технологий обогащения, но и при обезвоживании, окомковании, шихтовке, агломерации и других обработках шламов.

#### **4. ДИСПЕРСНЫЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ, РУДЫ И ДРУГИЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ АГРЕГАТЫ В ШЛАМАХ**

Практически во всех изученных пробах металлургических шламов в большей или меньшей степени представлены различные типы железорудного и энергетического сырья, флюсов и других материалов, используемых в аглодоменном и сталеплавильном производствах. В большинстве случаев они имеют реликтовое происхождение. Накапливаются такие частицы преимущественно в крупных фракциях материала газоочисток. Общий их перечень приведен в табл. 16.

#### **5. МИНЕРАЛЬНО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ШЛАМОВ**

Как было показано, шламы металлургического производства представляют собой ценное минеральное сырьё, которое по содержанию железа обычно не уступает природным рудам. Однако повторному использованию их в металлургическом переделе препятствует высокая дисперсность материала, многочисленные вредные примеси (цветные металлы, щелочи, масла, влага и др.) а также недостаточная изученность минерального и петрографического состава частиц. Выполненные к настоящему времени многочисленные исследования шламов, цитируемые в работе [18], позволяют классифицировать их по различным признакам.

**ТАБЛИЦА 6.** (продолжение)

1	2	3	4
Биотит	$K(MgFe)_3Al[Si_3O_{10}](OH,F)_2$	моноклинная	Гидробиотит
Серпентинит	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	моноклинная	
Каолинит	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$	моноклинная	
		<b>Карбонаты</b>	
Кальцит	$CaCO_3$	тригональная	Манганокальцит (доломит)
Арагонит	$CaCO_3$	ромбическая	
Сидерит	$FeCO_3$	тригональная	
Доломит	$(Ca \cdot Mg)[CO_3]_2$	тригональная	
Церусит	$Zn[CO_3]$	тригональная	
Смитсонит	$Pb[CO_3]$	тригональная	
		<b>Сульфаты</b>	
Ангидрит	$Ca[SO_4]$	ромбическая	
Гипс	$Ca[SO_4] \cdot nH_2O$	моноклинная	
Ярозит	$K, Fe_3[SO_4]_2 \cdot (OH)_6$	гексагональная	
		<b>Галиды</b>	
Галит	$NaCl$	кубическая	
Сильвин	$KCl$	кубическая	



1. По генезису среди частиц пылей и шламов можно выделить:

— реликтовые, заимствованные из руд, концентратов, топлива, флюсов и другого сырья, поступающего на металлургический передел;

— собственно металлургические, образовавшиеся в процессе аглодоменного, сталеплавильного, прокатного и других основных производств;

— застывшие капли и другие фрагменты шлака, чугуна, стали и т.д.;

— кристаллы, образовавшиеся из остывающего железо-силикатного расплава;

— эпигенетические, возникшие из растворенных в шламах газоочисток веществ, при их остывании, транспортировке и хранении в картах, отстойниках, аккумулярующих сборниках и т.д.;

— аллотигенные — частицы пыли, песка, индустриальный, городской и бытовой мусор, попадающий в открытые отстойники меткомбинатов;

— кристаллы, образовавшиеся из газовой фазы (возгонов) при испарении чугуна, стали, шлаков и агломерата, захваченные газовым потоком и вынесенные за пределы металлургических агрегатов — оксиды железа, цветных, редких металлов, графит. Вероятно, в этих же условиях образовались субтонкие шаровидные частицы размером в доли микрона, широко распространенные в пылях и шламах, судя по электронно-микроскопическим снимкам.

2. По степени раскристаллизации вещества выделяются частицы:

— стекловатые;

— полукристаллические, состоящие из аморфной (стекло) и кристаллической фазы;

— полнокристаллические — подавляющее большинство шламовых частиц.

3. По химическому составу:

— железистые, в составе которых доминируют металлическое железо, оксиды и гидроксиды железа;

— углеродистые;

— медистые, свинцовистые, цинковые, полиметаллические и т.д.; силикатные, состоящие в основном из силикатных минералов или стекла, карбонатные;

— смешанные.

4. По минералогическому составу:

— мономинеральные (магнетитовые, шпинелевые, кальцитовые и т. д.) частицы;

— полиминеральные — шлаки, агломерат, руды и горные породы.

5. По внутреннему строению частиц:

— плотные, однородные;

— зональные частицы;

- двойникованные, секториальные кристаллы;
- содержащие микровключения различных минералов;
- пористые (с пустотами) зерна;
- частицы с заполненными пустотами (полностью или частично).

#### 6. По внешней форме:

- идиоморфные кристаллы — таблички графика, октаэдры магнетита, иглы силикатов и др.;
- скелетные кристаллы, дендриты — возникают на стадии быстрого остывания расплава или более поздней раскристаллизации железисто-силикатных стекол;
- ксеноморфные зерна — угловатые, неправильной формы выделения;
- глобулы — шаровидные, каплевидные, дисковидные и линзовидные, гантелевидные и другой формы;
- сростания нескольких частиц;
- моно- и полиминеральные агрегаты-микросферолиты графита и карбонатов, натечные формы гидроокислов железа, сноповидные агрегаты кумминктонита и других силикатов, «железные розы» гематита и т.д.;
- адсорбционные пленки на поверхности частиц.

#### 7. По степени проявления и характеру вторичных изменений:

- неизменные;
- частично растворенные, оплавленные;
- регенерированные с признаками нарастания, обрастания и т.д.;
- раскристаллизованные и перекристаллизованные зерна (известковые, карбонатные и др.);
- измененные химически: частично или полностью окисленные, восстановленные, карбонатизированные, серпентинизированные и т.д.;
- измененные физико-механически: трещиноватые, деформированные, расщепленные зерна, выколки по спайности и обломки кристаллов.

#### 8. По коллоидно-химическим свойствам.

Предложенная классификация не отражает всего многообразия металлургических пылей и шламов, каждая частица которых представляет собой неповторимую комбинацию многих составных частей и их параметров. Однако она позволяет сконцентрировать внимание на главных особенностях этих образований. К ним следует отнести минеральную форму нахождения металлов, примесных и вредных химических элементов, степень раскрытия минеральных фаз, их сростания и многие другие особенности.

Представляется, что минералого-петрографическая оценка окажется полезной при переработке, обогащении и комплексном использовании металлургических шламов, как нового типа минерального сырья. При изучении коллоидно-химических характеристик

следует также учитывать образование адсорбционных пленок на поверхности частиц [18].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокодисперсные шламы металлургических комплексов, обычно собираемые в накопителе (аккумулирующем сборнике), как правило, имеют следующий состав: содержание ультрадисперсной фракции с нанометровым размером частиц колеблется в пределах 1–1,5% [18]; минеральный состав представлен оксидами железа (55–70%), карбонатами (20–25%), шлаками, кварцем и углем (5–10%), полевыми шпатами и глинистыми минералами (2–5%); минерализация воды в шламах обычно составляет 2–3 г/дм<sup>3</sup>.

Дериватографические, рентгенофазовые и электронно-микроскопические исследования позволили установить, что в металлургических шламах содержатся частицы с размерами в десятки и сотни нанометров, обычно входящие в структуру более грубых полиминеральных агрегатов (микронаноконкомпозитов). Исследование процессов обогащения шламов гравитационными, магнитными методами и на концентрационном столе позволили детально исследовать химический и минералогический состав шламов, дать их петрографическую характеристику и классификацию, а также разработать эффективные методы обогащения шламов [20] и рациональной подготовки карты-шламонакопителя для осуществления концентрирования [21].

Представляется целесообразным в дальнейшем исследовать также процессы обогащения шламов методом их разделения в центрифуге с параллельным анализом коллоидно-химических свойств.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Доменное производство: Справочное издание. Подготовка руд и доменный процесс* (Ред. Е. Ф. Вегман) (Москва: Металлургия: 1989), т. 1.
2. Г. М. Каненко, В. А. Носков, В. Ф. Макогон, *Металлургическая и горнорудная промышленность*, № 4: 98 (2001).
3. В. А. Носков, *Металлургическая и горнорудная промышленность*, № 2: 91 (2000).
4. А. М. Мищенко, Г. С. Клягин, Н. С. Хлапонин, Ю. В. Дембицкий, *Металлург*, № 6: 6 (2000).
5. В. В. Гончарук, А. П. Чернявская, В. Н. Жукинский и др., *Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды* (Киев: Наукова думка: 2005).
6. Л. Ф. Козин, В. И. Трефилов, *Редкометалльная промышленность Украины. Проблемы и перспективы* (Киев: ИПМ НАНУ: 1998).
7. В. А. Шеремет, И. М. Любимов, Н. М. Омесь и др., *Теория и практика металлургии*, № 2: 13 (2001).

8. В. А. Шеремет, И. М. Любимов, Н. М. Омесь и др., *Теория и практика металлургии*, № 2: 12 (2001).
9. Е. К. Лазаренко, Ю. Г. Гершойг, Н. И. Бучинская и др., *Минералогия Криворожского бассейна* (Киев: Наукова думка: 1977).
10. Н. С. Паранько, *Геолог. журнал*, № 4: 112 (1993).
11. В. Д. Базарный, В. А. Белошапка, Т. Ф. Бойкова и др., *Способ обезвреживания и складирования дисперсных промышленных отходов* (Заявка 99123909/03 Россия, МКИ7 В65 15/00 15/00./Заявл. 11.11.1999. Оpubл. 10.09.2000. Бюлл. № 26).
12. А. Т. Корж, А. Ф. Голубов, *Черная металлургия*, № 5: 49 (1991).
13. И. К. Ибраев, В. К. Головкин, *Сталь*, № 11: 71 (1996).
14. В. Е. Лотош, *Известия ВУЗов. Черная металлургия*, № 12: 3 (1999).
15. P. Butterworth, K. Linsley, and I. Aurnonier, *Rev. Met.*, **93**, No. 6: 807 (1996).
16. M. P. Srivastava, S. K. Pan, N. Prasad, and B. K. Mishra, *Int. J. Mineral Process*, **61**, No. 2: 93 (2001).
17. И. Г. Ковзун, Е. В. Корякина, И. Т. Проценко, Н. В. Перцов, *Коллоидный журнал*, **65**, № 5: 643 (2003).
18. И. М. Коваленко, *Влияние наноразмерных образований на коллоидно-химические свойства горно-металлургических шламов* (Дисс. ... канд. хим. наук) (Киев: 2006).
19. И. М. Коваленко, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, *Металлургическая и горнорудная промышленность*, №4: 6 (2006).
20. Ю. В. Брегман, О. В. Дубіна, А. В. Кекух, І. М. Коваленко, І. Г. Ковзун, В. М. Корякин, І. М. Любімов, М. М. Омесь, І. Т. Проценко, А. В. Сокурєнко, З. Р. Ульберг, В. О. Шеремет, *Спосіб переробки шламів металургійних підприємств* (Патент України на винахід № 57465А, МКИ 7 С 22В1/00. Оpubл. 16.06.2003. Бюлл. № 6).
21. Ю. В. Брегман, О. В. Дубіна, А. В. Кекух, І. М. Коваленко, І. Г. Ковзун, В. М. Корякин, І. М. Любімов, М. М. Омесь, І. Т. Проценко, А. В. Сокурєнко, З. Р. Ульберг, В. О. Шеремет, *Карта для зневоднення та сушіння шламів* (Патент України на винахід № 57466А, МКИ 7 С21В7/20. Оpubл. 16.06.2003. Бюлл. № 6).