УДК 669.054.8

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

А.К. НАДЫРБЕКОВ[1], Б.П. ХАСЕН[1], Л.А. ДАХНО[2], С.Н. ЛИС[1], Ю.Ю. СМОЛЕНКОВ[1]*

[1]ТОО «ИПКОН», г. Караганда
*opi@ipkon.kz
[2] Карагандинский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОХРОМА

Одним из направлений при производстве минеральных вяжущих является использование добавок природного и техногенного происхождения. В настоящее время известно применение гранулированных доменных шлаков при получении шлакопортландцемента для строительной отрасли, что является ресурсосберегающей технологией. В работе рассматривается возможность использования отходов производства рафинированного и высокоуглеродистого феррохрома, а также рукавной пыли газоочистки в качестве добавок техногенного происхождения к минеральным и шлакощелочным вяжущим при получении строительных материалов. Эффективность такой добавки определяется присутствием в ней минералов, обладающих высокой гидравлической активностью и достаточной прочностью. Исследован минералогический состав шлаков ферросплавного производства с целью выявления минералов, обладающих гидравлической активностью. Приведены результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов шлаков производства рафинированного и высокоуглеродистого феррохрома, а также рукавной пыли газоочистки. Результаты исследований показали, что в шлаках и рукавной пыли отсутствуют минералы, обладающие гидравлической активностью. Рекомендовано использовать отходы производства феррохрома с применением щелочных и сульфатных активаторов.

Ключевые слова: шлаки производства феррохрома, рукавная пыль, минеральный состав, фазовый состав, минеральные вяжущие

Введение. Современная строительная индустрия потребляет огромное количество минерального сырья для производства цемента, строительных материалов и конструкций. В тоже время существует большое количество отходов предприятий черной и цветной металлургии, которые складируются, накапливаются и создают неблагоприятную экологическую обстановку в соответствующих регионах. Из всех видов металлургических шлаков наиболее широкое применение при производстве цемента получили доменные шлаки. Обусловлено это способностью доменных шлаков приобретать химическую активность в процессе резкого охлаждения (грануляции) [1 - 3].

Однако в качестве добавки к цементному клинкеру используется не более 20 % доменного шлака. Увеличение содержания шлака в цементе приводит к снижению скорости твердения и других свойств, что предопределяет его низкую востребованность.

Минеральные вяжущие на основе портландцемента и шлакопортландцемента имеют химический и минералогический состав, определяющие требуемое качество

вяжущего. Основными минеральными составляющими цемента, определяющими скорость гидратации, соответственно время схватывания (твердения) и прочность вяжущего являются алит - трехкальциевый силикат, белит - двухкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит.

Методы анализа. В этой связи для выявления микроструктуры и минералогического состава были проведены микроскопические исследования, рентгенофазовый и микро-рентгеноспектральный анализы образцов шлаков производства рафинированного и высокоуглеродистого феррохрома, а также рукавной пыли — отходов производства феррохрома Актюбинского завода ферросплавов.

Микроскопический анализ и микроренгеноспектральный анализ отходов производства феррохрома выполнены соответственно на материаловедческом микроскопе «Axiovert 200 MAT» фирмы K.Zeiss с увеличением до x1000 и электронно-зондовом анализаторе Superprobe 733 фирмы JEOL.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Рентгенофазовый анализ проб шлака производства рафинированнного феррохрома показывает присутствие в исследуемых образцах таких фаз, как двухкальциевый силикат γ - модификации и периклаз. Основным минералом является шеннонит (γ – Ca_2SiO_4), содержание которого в шлаках может доходить до 95 % [4 - 7].

Проведено исследование микроструктуры шлака рафинированного феррохрома. Как видно из рисунка 1, шлак многофазный и структура достаточно мелкодисперсная.

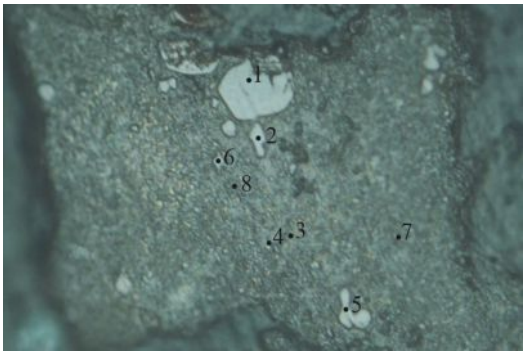

Рисунок 1 - Микроструктура шлака производства рафинированнного феррохрома (x200)

При выполнении микрорентгеноспектрального анализа ставилась задача проанализировать состав фаз и выявить наличие в шлаке минералов, обладающих вяжущими свойствами. Проведен анализ образца шлака в 8 точках, элементный состав в которых представлен в таблице 1. По данным микрорентгеноспектрального анализа выполнен расчет минерального состава шлака методом формульных количеств [8].

Анализ полученных данных показывает неоднородный и сложный состав фаз. Так, минеральные составы шлака в точках 1 и 2 представлены магнезиохромитом и периклазом, а в точке 4 - магнезиохромитом и двухкальциевым алюмоферритом.

Таблица 1 - Микрорентгеноспектральный анализ шлака производства рафинированного феррохрома

Точки анализа	Содержание элементов, %								Итог, %	Минеральный состав
	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe		
1	35,4	49,32	0,37	-	0,71	12,98	0,38	0,83	100,0	магнезиохромит, периклаз
2	35,31	44,9	1,32	-	0,72	16,68	0,15	0,92	100,0	магнезиохромит, периклаз
3	34,36	3,86	2,78	13,03	38,92	6,6	-	0,45	100,0	шеннонит, шпинель, магнезиохромит
4	35,81	2,21	7,99	1,55	26,76	6,78	0,32	18,59	100,0	двухкальциевый алюмоферрит, магнезиохромит
5	32,25	0,74	12,88	2,47	38,37	-	0,54	12,71	100,0	двухкальциевый алюмоферрит
6	37,14	-	-	0,31	0,58	-	0,52	61,46	100,0	вюстит
7	33,91	6,42	1,91	15,87	38,84	2,5	-	0,55	100,0	шеннонит, шпинель, магнезиохромит
8	42,63	0,44	0,26	17,08	39,13	-	-	0,46	100,0	шеннонит

Наиболее неоднородный фазовый состав шлака выявлен в точках 3 и 7, в составе которых шеннонит (γ – Ca_2SiO_4) и твердые растворы шпинели ($MgAl_2O_4$) и магнезиохромита ($MgCr_2O_4$) с общей формулой $Mg(Al, Cr)_2O_4$. Из однородных фаз следует отметить минеральные составы шлака в точках 5, 6 и 8, которые соответствуют двухкальциевому алюмоферриту, вюститу и шеннониту.

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу шлак производства высокоуглеродистого феррохрома состоит из таких минеральных фаз, как шпинель ($MgAl_2O_4$), форстерит (Mg_2SiO_4), хромшпинелиды сложного состава типа (Mg, Fe) $(Al,Cr,)_2O_4$.

По результатам микроскопического анализа был выбран характерный участок зерна, представленный различными фазами для проведения микро-рентгеноспектрального анализа (рисунок 2).

На выбранном участке аншлифа проанализирован состав шлака в 9 точках. Результаты микрорентгеноспектрального анализа шлака представлены в таблице 2.

Микрорентгеноспектральный анализ в точках (таблица 2) показывает достаточно сложный, многофазный состав минеральных составляющих шлака производства высокоуглеродистого феррохрома.

Состав шлака по данным рентгенофазового анализа и рассчитанный методом формульных количеств показывает, что преобладающими минеральными фазами являются минералы группы оливинов и шпинели сложного и переменного состава.

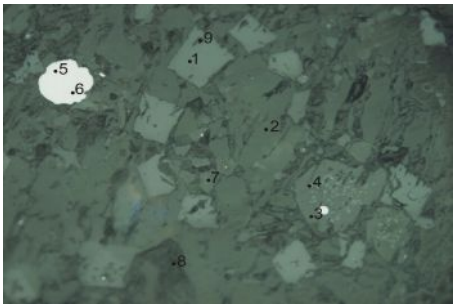

Рисунок 2 — Микроструктура шлака производства высокоуглеродистого феррохрома (х200)

Таблица 2 - Микрорентгеноспектральный анализ шлака производства высокоуглеродистого феррохрома

Точки анализа	Содержание элементов, %										Итог	Минеральный состав
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni		
1	38,31	15,36	19,18	-	-	-	27,14	-	-	-	100,0	магнезиохромит, шпинель
2	40,75	18,15	-	17,89	-	22,89	0,32	-	-	-	100,0	форстерит, монтичеллит
3	37,04	60,25	-	-	-	-	2,37	0,35	-	-	100,0	периклаз
4	37,98	16,8	16,65	-	-	-	28,58	-	-	-	100,0	магнезиохромит, шпинель,
5	-	-	-	0,21	-	0,2	50,35	-	47,44	1,79	100,0	феррохром
6	-	-	-	-	-	0,23	72,96	-	26,2	0,61	100,0	феррохром
7	37,06	60,71	-	-	-	-	2,22	-	-	-	100,0	периклаз
8	38,34	10,69	0,56	15,8	2,66	20,66	0,62	-	10,67	-	100,0	форстерит, фаялит, монтичеллит
9	15,83	15,38	24	7,1	0,99	5,53	27,48	-	3,68	-	100,0	хромпикотит, монтичеллит

Так, составы шлака в точках 1 и 4 представлены твердыми растворами шпинели ($MgAl_2O_4$) и магнезиохромита ($MgCr_2O_4$). Анализ шлака в точке 9 соответствует минеральной фазе хромпикотит $(Mg, Fe)(Al, Cr)_2O_4$ с включениями монтичеллита.

Наряду с этим выявлены мономинеральные фазы — периклаз (точки 3 и 7) и включения металлического феррохрома (точки 5 и 6). Шлак в точке 2 состоит из двух минеральных фаз группы оливинов — монтичеллита $(Ca, Mg)SiO_4$ и форстерита (Mg_2SiO_4). Фазы группы оливинов, представленные фаялитом, форстеритом и монтичеллитом, выявлены в точке 8.

Рукавная пыль, как и шлак производства рафинированного феррохрома, представляет собой тонкий, мелкодисперсный материал. Рентгенограмма

проведенного анализа образцов рукавной пыли показала следующие минеральные фазы: алюмохромит $Fe(Cr, Al)_2O_4$, хромпикотит $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ и магнезиохромит $MgCr_2O_4$.

Микроструктура образца рукавной пыли показана на рисунке 3. Как видно в структуре рукавной пыли четко выделяется фаза белого цвета, которая представляет собой металлический феррохром. Частицы феррохрома достаточно мелкие, размер их составляет менее 50 мкм.

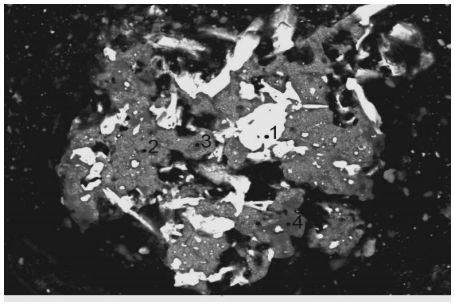

Рисунок 3 - Микроструктура образца рукавной пыли (х1200)

Результаты микрорентгеноспектрального анализа точек, указанных на рисунке 3, приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Микрорентгеноспектральный анализ рукавной пыли

Точки анализа	Содержание элементов, %								Итог	Минеральный состав
	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe		
1	-	-	-	-	-	79,74	-	20,26	100,0	феррохром
2	37,67	22,78	2,45	10,22	0,2	24,3	0,96	1,42	100,0	форстерит, магнезиохромит
3	38,77	30,16	-	17,38	0,12	12,36	0,74	0,49	100,0	форстерит, магнезиохромит
4	40,94	33,26	-	20,64	0,26	3,81	0,37	0,71	100,0	форстерит, магнезиохромит

Проведенный анализ и расчет минерального состава показывают, что ссостав рукавной пыли представлен форстеритом, магнезиохромитом и металлическим феррохромом. Относительно однородная фаза отмечается в точке 4. Согласно микрорентгеноспектральному анализу элементный состав фазы в точке 4 соответствует форстериту с незначительными включениями магнезиохромита. Таким образом, фазовый состав рукавной пыли в основном представлен рудными минералами.

Выводы. Проведенные исследования микроструктуры, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы шлаков производства феррохрома и рукавной пыли не выявили присутствие в их структуре минералов, обладающих

гидравлической активностью. Использование указанных отходов производства феррохрома возможно с применением минеральных и шлакощелочных вяжущих.

ЛИТЕРАТУРА

1 Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. - Ростов на Дону: Феникс, 2007. - 368 с.

2 Рамачадран В.С., Фельдман Р.Ф., Колепарди М и др. Добавки в бетон. Справочное пособие. - М.: Стройиздат, 1988. - 575 с.

3 Садуакасов М.С., Байджанов Д.О., Айтжанов М.Н. Применение гранулированных доменных шлаков при получении самоуплотняющихся масс //Новые энерго- и ресурсосберегающие технологии в производстве строительных материалов: Матер. Междунар. научно-техн. конф., Пенза, 2009. - С. 35-37.

4 Перепилицын В.А., Коротеев В.А., Рытвин В.М., Григорьев В.Г. Минеральный состав и применение высокоглиноземистого техногенного сырья // Труды ИГГ УрО РАН — 2011. - вып. 158. - С. 173-178.

5 URL: http: //www.rusnauka.com/28 PRNT 2011/Chimia/5

6 Гасик М.И., Лякишев Ч.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. - М.: Металлургия, 1988. - 784 с.

7 Вертий И.Г., Рождественская Т.Л., Михайлов Г.Г., Васильев В.И. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик. - Челябинск: Металл, 1994. - 112 с.

8 Авидон В.П. Коэффициенты для минералогических и петрографических пересчетов. - М.: Недра, 1976. - 160 с.

REFERENCES

1 Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. *Stroitel'nye materialy iz othodov promyshlennosti.* Rostov n/D, *Feniks*, **2007**, 368 p (in Russ.).

2 Ramachadran V.S., Fel'dman R.F., Kolepardi M. *Dobavki v beton. Spravochnoe posobie. Strojizdat,* **1988,** 575 p (in Russ.).

3 Saduakasov M.S., Bajdzhanov D.O., Ajtzhanov M.N. *Primenenie granulirovannyh domennyh shlakov pri poluchenii samouplotnjajushchihsya mass. Novye ehnergo- i resursosberegayushchie tehnologii v proizvodstve stroitel'nyh materialov. Materialy Mezhdunar. nauchno-tehn. konf.* Penza, **2009,** 35-37 (in Russ.).

4 Perepilicyn V.A., Koroteev V.A., Rytvin V.M., Grigor'ev V.G. *Trudy IGG UrO RAN,* **2011,** *158*, 173-178 (in Russ.).

5 http: www.rusnauka.com, 28 PRNT **2011**, Chimia, 5 (in Russ.).

6 Gasik M.I., Ljakishev Ch.P., Emlin B.I. *Teoriya i tehnologiya proizvodstva ferrosplavov. M.: Metallurgiya*, **1988,** 784 p (in Russ.).

7 Vertij I.G., Rozhdestvenskaya T.L., Mihajlov G.G., Vasil'ev V.I. *Ferrosplavy, shlaki, ogneupory: Atlas mikrostruktur, difrakcionnyh harakteristik.* Chelyabinsk:*Metall*, **1994,** 112 p. (in Russ.).

8 Avidon V.P. *Kojefficienty dlya mineralogicheskih i petrograficheskih pereschetov. M.:Nedra*, **1976,** 160 p. (in Russ.).

Түйіндеме

Бір бағыттағы өндірістің минералды байланыстырушылары болып пайда болған табиғи және техногенді үстемені игеру болып табылады. Қазіргі уақытта белгілі түйршіктелген домен

қалдықтарын талдау құрлыстық сала үшін портланцемент қождың алу ресурс жинақтаушы технология болып табылады. Жұмыста тазартылған және жоғары көміртекті феррохром өндірісінің қалдықтарын пайдалану мүмкіншілігін қарастырады, сонымен бірге жіңұшты тозаңы газтазартушымен минералды және қож сілтіні байланыстырушының пайда болуы техногенді үстеме сапасымен құрлыс материалдарын алу. Мұндай үстеменің айқындылығы жоғары гидравликалық белсенділікпен және жеткілікті беріктілікпен ие болатын минералдардың қатысуымен анықталады. Гидравликалық белсенділікке ие минералдарды айқындау мақсатымен ферроқорытпа өндірісі қожының минералдық құрамын зерттеуі. Тазартылған және жоғары көміртекті феррохром өндірісінің қождың микрорентгеноспектірлі және рентгенофазалық анализ нәтежелері келтірілген, сонымен бірге жеңұшты тозаң газтазартушы. Қож (шлак) және жеңұшты тозаңында гидравликалық белсенділікке ие минералдардың жоқ екенін зерттеу нәтежелері көрсетті. Сілтілі және феррохром өндірісінің қалдықтарын пайдалану ұсынылды.

Түйін сөздер: феррохром өндірісінің қожы, жеңұшты тозаң, минерологиялық құрам, фазалық құрам.

Summary

One of the trends in the production of mineral binding materials is the use of natural and man-made additives. At the present time it is known that the granulated blast furnace slag is used for obtaining slag-Portland cement in the construction industry. This technology is resource-saving. This paper considers a possibility of using waste of the refined and high-carbon ferrochrome production, as well as baghouse dust of gas cleaning as additives of technogenic origin to mineral and slag-alkaline binders in the production of building materials. The effectiveness of such additive is determined by the presence inside it minerals possessing a high hydraulic activity and sufficient strength. A mineralogical composition of slag from the ferroalloy production has been investigated in order to identify minerals possessing hydraulic activity. The results of the micro-X-ray spectral and X-ray phase analyses of slag from the refined and high-carbon ferrochrome production as well as baghouse dust from gas cleaning are given in the paper. The research results showed that minerals possessing hydraulic activity are absent in slag and baghouse dust. It is recommended to use of wastes of the ferrochrome production with application of alkaline and sulfate activating agents.

Key words: ferrochrome production slag; baghouse dust; mineralogical composition; phase composition, mineral binding materials

Поступила 25. 04. 2013.

УДК 622.772:669.21:573.6.086

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Г.В.СЕМЕНЧЕНКО, Д.Р.МАГОМЕДОВ, А.Т. АБУБАКРИЕВ*

АО « Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*ao.cnzmo@rambler.ru

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТВАЛОВ АКБАКАЙСКОЙ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Проведены исследования по биохимическому выщелачиванию отвалов золотоизвлекательной фабрики популяциями литотрофных бактерий. Показано преимущество предварительной обработки отвалов смешанной культурой ацидофильных (*Acidithiobacillus*