УДК 549:622.794.3

В.В. ІВАНЧЕНКО [1], Т.П. НЕСТЕРЕНКО [2]

[1] Криворізький технічний університет
50002, Дніпропетровська обл., м. Кривий Ріг, вул. Пушкіна, 44
[2] ПП "Кривбасакадемінвест"
50027, Дніпропетровська обл., м. Кривий Ріг, вул. 22-го Партз'їзду, 11

МІНЕРАЛЬНІ ПАРАГЕНЕЗИСИ І ГЕОХІМІЯ ШЛАМІВ КРИВОРІЗЬКОГО МЕТАЛУРГІЙНОГО КОМБІНАТУ

Забезпечення підприємств чорної металургії України залізорудною сировиною значною мірою може бути здійснено за рахунок залізовмісних металургійних відходів: пилу і шламів. Разом з тим унаслідок високого вмісту вологи, дисперсності і наявності шкідливих хімічних елементів (луги, Zn, Pв, S) використання металургійних шламів залишається незначним — всього 5—30 кг/т чавуну і сталі. Збільшити цей показник неможливо без комплексних мінералогічних і геохімічних досліджень як основи для створення технологічних схем збагачення і переробки техногенної сировини.

Для визначення головних особливостей складу пилу і шламів Криворізького металургійного комбінату автори виконали хімічний (табл. 1) і мінералогічний аналізи цих відходів і застосували статистичні перерахунки за програмою факторного аналізу.

За величиною коефіцієнта концентрації (КК) хімічні елементи і сполуки шламів поділяють на групи:

1) Fe, Mn, Zn, C, S — концентруються у шламах у зв'язку з особливостями технології металургійного процесу (використання залізної руди, коксу та лому кольорових металів); вони входять до складу гематиту, магхеміту, вюститу, магнетиту, металевого заліза, гетиту, феритів кальцію, цинкіту, різноманітних силікатів, сульфатів, а також графіту і коксу;

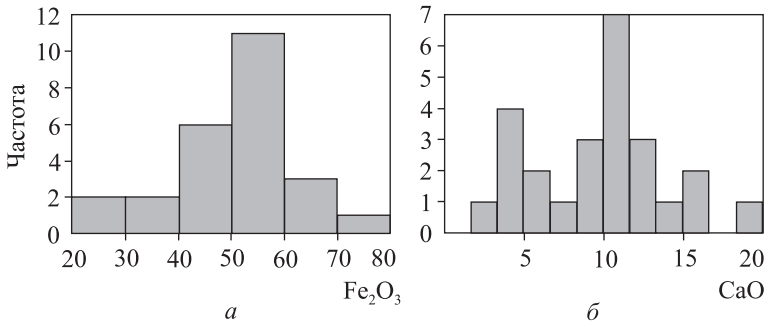
2) CaO і MgO, зі значенням КК, близьким до одиниці; у шламах представлені карбонатами кальцію і магнію (кальцит, доломіт);

3) K_2O, Na_2O, Al_2O_3, SiO_2 — розсіюються (КК менше одиниці); вони входять до складу силікатів і галогенідів (кварцу, тридиміту, кристобаліту, галіту, сильвіну тощо), а також металургійного скла.

За вмістом заліза досліджені шлами є неоднорідними (табл. 1). Деякі різновиди їх наближаються до залізорудного концентрату, інші відповідають багатим рудам, або залізистим кварцитам. Загалом всі відповідають визначенню "залізна руда".

Більшість елементів і сполук (MgO, Fe_2O_3, FeO, K_2O і Na_2O, Al_2O_3, S, C і Zn) характеризуються одномодальним розподілом, а $Fe_{заг}$, CaO, SiO_2, MnO і в.п.п. розподіляються бімодально (рисунок). Це свідчить про значне усеред-

© В.В. ІВАНЧЕНКО, Т.П. НЕСТЕРЕНКО, 2011



Одно- (*а*) і бімодальний (*б*) розподіл сполук Fe і Ca у шламовому покладі

нення шламів численними перекачуваннями і об'єднаннями пульпи з різних цехів комбінату та проявом седиментаційної диференціації, що привела до концентрації чи розубожування хімічних елементів на певних ділянках шламовідстійників.

За характером кореляції між вмістом певних хімічних елементів і сполук виділено групи зв'язків:

1) відсутня кореляція між вмістом MgO і $Fe_{заг}$, FeO, C, Zn, SiO_2 тощо;

2) позитивна кореляція — Na_2O і K_2O з S, C з SiO_2 і Al_2O_3, CaO з MO і летким компонентами (в. п. п.);

3) негативна кореляція — найчіткіше простежується між вмістом заліза та CaO, Al_2O_3, SiO_2, а також в. п. п.; між вмістом Na_2O і K_2O та Zn тощо;

4) комбінована кореляція: за високого вмісту заліза — негативна кореляція з вуглецем, для середніх і низьких значень заліза — позитивна; це пояснюється наявністю заліза у складі різних мінералів та особливостями накопичення їх у шламових покладах у процесі седиментації.

Статистичними розрахунками за програмою факторного аналізу (програма SPSS.Statistics.v17) визначено 5 головних факторів, які визначають дисперсію дослідженої системи (табл. 2): дисперсія для першого фактора становить 32,99 %, для другого — 21,22, для третього — 15,12, для четвертого — 13,41, для п'ятого — 9,35 %.

Перший фактор формує найбільша кількість параметрів: три з негативним навантаженням — Fe_2O_3, $Fe_{заг}$, FeO, чотири з позитивним — SiO_2, в. п. п., Al_2O_3 і C. Він відображає тенденцію до осадження оксидів заліза, з одного боку, та алюмосилікатів, графіту і коксу — з іншого, на різній відстані від місць зливу шламів у відстійники. Крім того, металеве залізо, вюстит і магнетит під час визначення втрат при прожарюванні окиснюються до гематиту і магхеміту, збільшуючи масу проби за рахунок приєднаного кисню. Силікати та кокс, навпаки, дисоціюють з виділенням летких компонентів, що призводить до зростання втрат під час прожарювання. Перший фактор є *фактором* зміни мінерального і хімічного складу шламу під впливом *седиментаційної диференціації шламів*.

З другим фактором позитивно пов'язані S, K_2O і Na_2O та негативно Zn. Він є *фактором шкідливих домішок* шламу.

До складу третього фактора увійшли CaO, MO і MnO (позитивна кореляція). Вони формують співвідношення основних компонентів, яке має важливе значення для металургії заліза. Тому цей фактор визначаємо як *фактор основності шламу*.

Таблиця 1. **Статистичні характеристики розподілу хімічних елементів і сполук у складі пилу і шламів Криворізького металургійного комбінату (25 проб)**

Компонент, параметр	Кларк	Вміст, %			Стандартне відхилення	Дисперсія	КК
		Мінімальний	Максимальний	Середній			
$Fe_{заг}$	6,0	21,60	61,60	45,32	11,38	129,52	7,55
FeO	3,71	3,40	28,00	12,76	6,29	39,58	3,44
Fe_2O_3	3,10	22,39	77,20	51,42	12,56	157,82	16,59
SiO_2	59,07	3,10	11,70	6,37	2,74	7,52	0,11
CaO	5,10	3,04	18,60	9,76	4,12	16,97	1,91
MgO	3,45	0,75	6,10	2,65	1,51	2,28	0,77
MnO	0,11	0,17	0,90	0,52	0,22	0,05	4,73
Al_2O_3	15,22	0,25	1,61	0,88	0,31	0,10	0,06
Na_2O	3,71	0,02	0,89	0,13	0,21	0,04	0,04
K_2O	3,11	0,04	2,18	0,29	0,52	0,27	0,09
Zn	0,012	0,07	1,21	0,62	0,28	0,08	51,66
C	0,087	0,82	27,20	8,09	7,16	51,29	93,00
S	0,048	0,06	5,78	0,62	1,28	1,64	12,92
В. п. п.	—	0,01	36,80	12,79	9,40	88,29	—
КО	—	0,67	0,97	0,81	0,08	0,01	—
МО	—	0,63	4,88	1,97	0,99	0,98	—

П р и м і т к и: в. п. п. — втрати під час прожарювання, КО — коефіцієнт окиснення заліза: $Fe_2O_3/(FeO + Fe_2O_3)$; МО — модуль основності $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$; КК — коефіцієнт концентрації: середнє / кларк.

Таблиця 2. **Головні фактори, що впливають на хімічний і мінеральний склад металургійного шламу**

Компонент, показник	Фактор				
	1	2	3	4	5
Fe_2O_3	**–0,892**	–0,029	–0,340	0,180	–0,167
$Fe_{заг}$	**–0,945**	–0,030	–0,288	–0,080	–0,097
CaO	0,420	0,067	**0,863**	0,159	–0,138
В. п. п.	**0,968**	0,145	0,102	0,104	0,087
C	**0,928**	0,019	–0,138	–0,017	0,107
МО	–0,087	0,150	**0,895**	0,175	0,200
SiO_2	**0,771**	–0,245	–0,349	–0,243	–0,011
MnO	–0,309	–0,039	**0,475**	**0,585**	–0,141
Al_2O_3	**0,678**	–0,021	–0,240	–0,209	**0,526**
K_2O	0,022	**0,987**	0,061	0,024	0,003
Na_2O	–0,005	**0,988**	0,046	0,039	0,020
Zn	–0,043	**–0,571**	0,271	0,352	**–0,633**
КО	–0,315	–0,054	0,236	**0,854**	0,029
FeO	**–0,499**	–0,069	0,008	**–0,854**	0,058
MgO	0,326	–0,253	0,296	0,095	**0,815**
S	0,041	**0,967**	0,131	–0,040	–0,119

Четвертий фактор відбиває позитивну кореляцію з KO, MnO і негативну — з FeO. Він відображає *ступінь окиснення мінералів заліза у покладі шламу*.

Останній фактор позитивно пов'язаний із вмістом MgO і Al_2O_3 та негативно — з Zn. Фактор відображає *співвідношення літофільних* (Mg і Al) і *халькофільних* (Zn) *елементів*.

Усі фактори, за винятком третього, мають полярний характер і максимально відображають як позитивні, так і негативні зв'язки окремих хімічних елементів та їхніх груп.

Отже, шлами металургійного виробництва — комплексна сировина, в якій накопичується декілька важливих хімічних елементів. Їхній склад залежить від характеру вихідних матеріалів і технологічних параметрів металургійного виробництва. Між окремими хімічними елементами і сполуками шламу встановлені тісні зв'язки, які визначаються впливом обмеженої кількості факторів. Останні відображають наявність і характер розподілу головних шламоутворювальних елементів і сполук, летких компонентів, шкідливих домішок, ступінь окиснення й основність шламу.

Мінералого-геохімічні дослідження шламових компонентів сприятимуть створенню ефективних технологічних схем збагачення металургійних шламів і пилу, за умови збереження комплексу корисних компонентів, збільшать обсяги споживання вторинної металургійної сировини.