УДК 549:54.055

DOI: 10.21440/0536-1028-2020-5-90-99

Шлаки производства хромистого чугуна Алапаевского завода (состав и геоэкология)

Ерохин Ю. В.^{1*}, **Захаров А. В.**¹, **Леонова Л. В.**¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия *e-mail: erokhin-yu@yandex.ru

Реферат

Актуальность работы. Уральский регион уже более 300 лет является металлургическим центром России, и здесь накопилось огромное количество отвальных шлаков. Изучение их минерального состава является актуальной задачей, так как многие шлаки представляют собой потенциальную руду, которую можно дополнительно переработать.

Цель работы — изучение минерального состава шлаков Алапаевского металлургического завода, полученных при производстве хромистого чугуна.

Используемые методы: химический состав минералов установлен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с ЭДС приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлака.

Научная новизна: изучение вещественного состава шлаков проводилось с точки зрения классической минералогии и с использованием современной обязательной номенклатуры Международной минералогической ассоциации.

Результаты. Впервые изучена минералогия шлаков производства хромистого чугуна Алапаевского завода. Установлено, что они сложены периклаз-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием геленита, Ті-аналога шуламитита и магнезиохромита, а также постоянным присутствием вюстита, шпинели, сульфидов и чугуна. Эти шлаки являются отходами производства низколегированного жаростойкого хромистого чугуна и несут геоэкологическую угрозу окружающей среде.

Практическая значимость: данные шлаки можно пускать в переработку, так как они содержат легко выделяемые магнитные хромистый чугун и вюстит. Почти половина породы состоит из периклаза, который является огнеупорным сырьем, а шпинель можно использовать как абразивный материал.

Ключевые слова: ларнит; периклаз; минералогия; шлаки; Алапаевский металлургический завод.

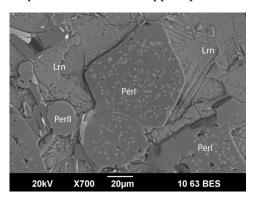
Введение. Алапаевский металлургический завод является одним из старейших предприятий Среднего Урала. В 1702 г. в районе деревни Алапаихи, на одно-именной речке, по указу царя Петра I началось строительство казенного железо-делательного завода, который уже в 1704 г. выдал первую продукцию. Заводской пруд на р. Алапаихе был небольшим, и завод полноценно работал только весной, поэтому в 1825 г. его перенесли на 1 км южнее на более полноводную реку Нейва. Алапаевский завод активно развивался весь XIX век, превратившись в металлургического гиганта, и работал вплоть до революционных волнений 1905 г., после которых предприятие понесло крупные убытки. Вплоть до 1917 г. завод находился на грани разорения и после Октябрьской революции был национализирован. В годы Гражданской войны он работал с перебоями и на постоянную производительность вышел с 1925 года. Во время Великой Отечественной войны Алапаевский завод был модернизирован за счет эвакуированных с запада страны заводов. В послевоенный период предприятие активно работало и в основном занималось выплавкой чугуна и ферромарганца. С развалом СССР завод стал

приходить в упадок, со временем предприятие уменьшило производство чугуна и все больше занималось ферросплавами (в основном ферромарганцем). В 1999 г. завод был преобразован в «Алапаевскую ферросплавную компанию», но с каждым годом выплавка ферромарганца уменьшалась, так как основные поставщики марганцевой руды находились на Украине. С 2004 г. завод возобновил производство чугуна как основной продукции, но сразу вошел в бесконечную череду банкротств. К сожалению, в 2018 г. Алапаевский завод окончательно прекратил работу [1, 2]. За более чем 300-летнюю историю завода никаких детальных исследований по составу шлаков не проводилось.

Отбор образцов шлака и методы исследования. Шлаки Алапаевского завода являются основным техногенным мусором в окрестностях города: практически вся западная, восточная, а также центральная части города заняты отвальными массами предприятия. Кроме того, шлаками завода отсыпаны дороги в районе самого г. Алапаевска, а также окружающих деревень и садовых территорий.

Отбор проб осуществлен из отвала с западной окраины города (привязка с GPS-навигатора — N 57°85′99.3′′, Е 061°66′70.6′′), где складировали шлаки современного производства. Площадь отвала составляет около 2 км², высота достигает 30 м. На данный момент отвал охраняется и разбирается с применением техники. Были собраны и изучены образцы шлака темно-коричневого цвета, тонкозернистые, с содержанием пор до 20 % и шариками белого металла.

Химический состав породообразующих и рудных минералов определен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA



Puc. 1. Периклаз I генерации (PerI), периклаз II генерации (PerII) и ларнит (Lrn) в шлаке. BSE-изображение, CЭМ JSM-6390LV Fig. 1. Periclase I generation (PerI), periclase II generation (PerII) and larnite (Lrn) in slag. BSE-image, CЭМ JSM-6390LV

Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитик Л. В. Леонова). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлаков.

Полученные результаты и их обсуждение. В результате исследований выявлено, что отобранные шлаки сложены периклаз-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием геленита, магнезиохромита и Ті-аналога шуламитита, а также постоянным присутствием вюстита, шпинели, сульфидов и шариков чугуна.

Ларнит ($Ca_2[SiO_4]$) является одним из главных породообразующих минералов шлака, и его объемная доля составляет около 40 % породы (рис. 1, 2). Он слагает сплошной агрегат изометричных индивидов с размером отдельных кристаллов до 100 мкм. Минерал имеет устойчивый химический состав и уверенно определяется как ларнит (табл. 1, ан. 1–5). В природных условиях ларнит достаточно широко распространен и является главным минералом высокотемпературного метаморфизма известняков. К примеру, он установлен в контактово-измененных мраморах вокруг даек андезитов в Новой Зеландии [3], а также в пирометаморфической формации Хатрурим (Израиль) [4]. В техногенных условиях ларнит – вполне обычный минерал, используется при производстве цемента, известен как белит или двухкальциевый силикат (C_2 S). Он устойчив в широких пределах температур от 150 °C до 2100 °C, выше – минерал плавится [5]. Ларнит встречается

в разных шлаках [6] вплоть до ультраогнеупорных [7].

Геленит ($Ca_2Al(AlSi)O_7$) является второстепенным минералом в шлаке, его объемная доля — до 5 % породы (рис. 2). Он слагает пучки призматических индивидов, размером до 100 мкм по удлинению, по периферии зерен ларнита и в ассоциации с вюститом и шпинелью. Минерал имеет устойчивый состав (табл. 1, ан. 6–10) и содержит Al_2O_3 (массовая доля 44–48 %), SiO_2 (6–8 %) и CaO (39–41,5 %). Из природных минералов с таким химическим составом ближе всего подходит геленит, минерал из группы мелилита. Он отличается по химическому составу от эталонного геленита (Al_2O_3 – 37,2 %, SiO_2 – 21,9 %, CaO – 40,9 %), но при этом хорошо сопоставляется со своими аналогами из металлургических шлаков железного и сталелитейного производства [8]. Интересно, что в периклазовом шлаке Верхне-Синячихинского завода тоже отмечается низкокремнеземистый геленит [9]. В природе он встречается в известковистых скарнах [10], в парабазальтах [11], а также в метеоритах — углистых хондритах [12].

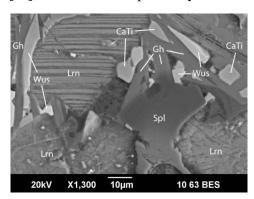


Рис. 2. Геленит (Gh), вюстит (Wus), шпинель (Spl), Ті-шуламитит (CaTi) в агрегате ларнита (Lrn). BSE-изображение, CЭM JSM-6390LV Fig. 2. Gehlenite (Gh), wustite (Wus), spinelle (Spl), Ti-shulamitite (CaTi) in larnite (Lrn) aggregate. BSE-image, SEM JSM-6390LV

Периклаз (MgO) является главным минералом шлака, его объемная доля достигает 40 %. Визуально минерал имеет коричневый цвет, обладает сильным блеском и имеет хорошо проявленную спайность. Слагает две генерации, первая представлена крупными, до 100-150 мкм, изометричными кристаллами с обильной вкрапленностью хромшпинелида (рис. 1, 3), а вторая генерация, как более поздняя, образует мелкие индивиды, размером до 10–30 мкм, без включений. Химический состав обеих генераций относится к железисто-марганцовистому периклазу (табл. 2, ан. 1-8), при этом вторая генерация более железистая и марганцовистая. Это наглядно демонстрируют кристал-

лохимические формулы: $(Mg_{0,77}Fe_{0,15}Mn_{0,07}Cr_{0,01})_{1,00}O$ (для ан. 4) и $(Mg_{0,53}Fe_{0,32}Mn_{0,13}Cr_{0,01}Ca_{0,01})_{1,00}O$ (для ан. 8). Периклаз является типичным минералом многих металлургических магнезиальных шлаков. Так, железистый периклаз описывался в шлаках, получающихся при переработке чугуна в сталь [6], и был установлен в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна [13]. В природных условиях периклаз встречается при высокотемпературном контактовом метаморфизме вокруг гранитных тел на острове Скай в Шотландии [14]. Упоминался в карбонатитах Уганды в Африке [15] и обнаружен в виде включений в углистом хондрите «Асfer 094» [16].

Вюстит (FeO) является второстепенным минералом в шлаке, его объемная доля составляет до 5 % породы (рис. 2, 4). Размер индивидов достигает 50 мкм и они имеют изометричный или пластинчатый облик. Находится в срастании с геленитом, а также в виде включений и оторочек вокруг шариков чугуна. По составу минерал в срастании с геленитом определяется как магнезиально-марганцовистый вюстит (табл. 2, ан. 9–11). Вариации примесей наглядно видны по кристаллохимическим формулам: (Fe $_{0,46}$ Mn $_{0,27}$ Mg $_{0,25}$ Ca $_{0,02}$) $_{1,00}$ O (для ан. 9) и (Fe $_{0,36}$ Mg $_{0,34}$ Mn $_{0,26}$ Ca $_{0,03}$ Si $_{0,01}$) $_{1,00}$ O (для ан. 11). При этом в оторочке шариков чугуна вюстит практически не содержит примесей (табл. 2, ан. 12). Вюстит является

редким природным минералом, хотя и предполагается как главный компонент нижней мантии Земли. Он широко встречается в шлаках древних и современных железоделательных производств [17], авторами он обнаружен в шлаках Мариинского передельного и Карабашского медеплавильного заводов [18, 19].

№	P_2O_5	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
Ларнит										
1	-	34,36	-	0,50	-	-	-	-	65,14	100
2	-	35,07	-	-	-	-	-	-	64,93	100
3	-	34,18	0,29	-	-	-	-	-	65,53	100
4	1,90	32,67	-	0,67	-	-	-	-	64,77	100
5	_	33,99	0,39	0,42	0,37	-	=	-	64,82	100
Геленит										
6	_	7,83	0,40	44,45	_	2,79	1,38	1,68	41,47	100
7	-	7,78	0,36	46,81	-	2,49	1,16	2,04	39,36	100
8	-	7,41	1,11	45,60	-	2,44	1,11	1,74	40,59	100
9	_	6,82	0,46	47,28	-	2,39	1,20	1,93	39,91	100
10	_	6,14	0,27	47,74	_	2,75	1,26	1,85	39,98	100

Таблица 1. Химический состав ларнита и геленита, массовая доля, % Table 1. Chemical composition of larnite and gehlenite, mass fraction, %

Хромшпинелид, как акцессорный минерал, слагает обильную вкрапленность в индивидах периклаза I генерации (рис. 1), где образует идиоморфные кристаллы размером до 2–3 мкм и отмечается в виде крупных ксеноморфных зерен

(рис. 3) размером до 200 мкм. Интересно, что крупные зерна хромшпинелида корродированы каплевидным агрегатом периклаза, и вероятно, они использовались как руда. Минерал отличается гетерогенностью химического состава, но по результатам пересчета относится к магнезиохромиту (см. табл. 3, ан. 1–8). Так, идиоморфные кристаллы имеют следующую кристаллохимическую формулу — $(Mg_{0,54}Fe_{0,28}Mn_{0,17}Ca_{0,01})_{1,00}$ $(Cr_{1,55}Al_{0,44}Fe_{0,01})_{2,00}O_4$ (для ан. 4), а ксеноморфные зерна – $(Mg_{0.98}Fe_{0.02})_{1.00}$ $(Cr_{1.55}Al_{0.34}Fe_{0.11})_{2.00}O_4$ (для ан. 5). В целом, магнезиохромит является типичным минералом ультраосновных пород и часто слагает рудные тела в них. При этом в шлаках уральских заводов обыч-

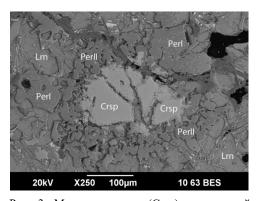


Рис. 3. Магнезиохромит (Crsp) с оторочкой периклаза II генерации (PerII) в ларнит-периклазовом агрегате. BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV

Fig. 3. Magnesiochromite (Crsp) with oil fringe of periclase II генерации (PerII) in larnite-periclase aggregate. BSE-image, SEM JSM-6390LV

но отмечается хромит, который был найден в фаялитовых шлаках Мариинского передельного завода [18] и в авгитовых шлаках Режевского никелевого завода [20].

Шпинель (MgAl₂O₄) является второстепенным минералом в шлаке с объемной долей до 5 %. Она образует изометричные зерна до 50 мкм в ассоциации с геленитом, вюститом и другими минералами, а также слагает оторочку вокруг реликтовых обломков магнезиохромита. В режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) шпинель выглядит самым темным из окружающих минералов (рис. 2).

100

100

100100

1,82

3,08

Химический состав шпинели в шлаке неоднороден, в оторочках вокруг хромшпинелида она предельно хромистая (табл. 3, ан. 9–10), а в целом в породе содержит небольшое количество примесей (табл. 3, ан. 11–12). В природе шпинель встречается достаточно часто, в основном в связи с магнезиальными скарнами, как акцессорный минерал в магнезитовых и доломитовых мраморах [21], а также в углистых хондритах [22]. В техногенных условиях шпинель установлена в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна [13].

№	SiO ₂	V_2O_3	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма		
Периклаз I генерации										
1	_	_	1,95	23,87	11,97	61,88	0,33	100		
2	_	_	6,00	20,62	10,01	63,02	0,36	100		
3	_	_	2,49	21,92	10,41	64,80	0,38	100		
4	_	_	2,04	22,01	10,41	65,11	0,43	100		
Периклаз II генерации										
5	_	0,18	1,40	27,27	14,51	55,61	1,03	100		
6	_	_	1,49	29,08	15,05	53,75	0,63	100		
7	_	0,21	0,90	34,09	19,31	44,59	0,90	100		
8	_	0,29	0,80	42,79	16,61	38,88	0,63	100		

Вюстит

 0,33
 51,72
 29,96
 16,00

 0,35
 44,62
 31,89
 21,32

 0,64
 0,26
 42,72
 30,42
 22,89

Таблица 2. Химический состав периклаза и вюстита, массовая доля, % Table 2. Chemical composition of periclase ans wustite, mass fraction, %

Кротит (CaAl₂O₄) является акцессорным минералом в шлаке. Он образует единичные вытянутые зерна до 30–40 мкм в ассоциации с геленитом, вюститом, шпинелью и другими минералами. Имеет следующий химический состав: $Al_2O_3 - 60,36$ %, $SiO_2 - 5,49$ %, CaO - 30,23 %, FeO - 2,51 %, MnO - 1,41 % (массовая доля), что вполне соответствует кротиту. В природе он обнаружен в углистых хондритах в CAIs-обособлениях в ассоциации с геленитом, шпинелью, перовскитом и другими минералами [23]. В техногенных условиях он давно известен как моноалюминат кальция, который входит в состав жаропрочных глиноземистых бетонов, а также некоторых шлаков [24].

Ті-аналог шуламитита ($Ca_4Ti_2Al_2O_{11}$), как акцессорный минерал, обнаружен в ассоциации с геленитом и вюститом (рис. 2). Он слагает единичные слабо вытянутые и изометричные зерна размером до 50 мкм. Химический состав минерала следующий: $TiO_2 - 34,07$ %, $SiO_2 - 4,42$ %, $V_2O_3 - 3,71$ %, $Cr_2O_3 - 0,23$ %, $Al_2O_3 - 10,20$ %, $Fe_2O_3 - 3,08$ %, CaO - 43,69 %, MnO - 0,62 % (массовая доля). Такое соотношение компонентов позволяет отнести его к группе перовскита, к недавно открытой серии минералов шуламитита — шарыгинита [25, 26]. Кристаллохимический пересчет в расчете на формулы этих минералов — $(Ca_{2,96}Mn_{0,03})_{2,99}(Ti_{1,62}V_{0,19}Fe_{0,15}Cr_{0,01})_{1,97}(Al_{0,76}Si_{0,28})_{1,04}O_8$. Преобладание титана позволяет выделять в этой группе новый минеральный вид — Ti-аналог шуламитита. Но в этом виде формула становится нестехиометричной и, вероятнее всего, она должна выглядеть следующим образом — $Ca_4Ti_2Al_2O_{11}$. В целом, минералы

этой серии встречаются как в природных системах, так и в техногенных образованиях, например в горелых отвалах Челябинского и Донецкого угольных бассейнов [27].

Металл (хромистый чугун) слагает в шлаках мелкие шарики или частично округлые выделения размером до 1-2 мм. Его содержание в породе не более 1-2 % (объемная доля). Шарики металла содержат большое количество округлых различных сульфидов, а по краям развивается тонкая оторочка вюстита (рис. 4). Чугун постоянно содержит около 0,3-0,4 % (массовая доля) хрома, редко до 0,6 %, а также 3,0-3,6 % углерода. Местами отмечаются примеси Si (до 1,6 %), Cu (до 0,9 %) и Ni (до 0,5 %).

Сульфиды. В матрице металла присутствует большое количество мелких и округлых включений размером не более 10–15 мкм. В основном они сложены троилитом (FeS) с разным содержанием марганца, от практически чистого троилита (S – 36,73 %, Fe – 60,30 %, Mn – 2,77 %) до переходного к алабандину (S – 36,12 %, Fe – 36,63 %, Mn – 27,31 %). Иногда в троилите наблюдаются очень мелкие включения галенита, размером до 1 мкм. Кроме того, во включениях

встречается сульфид из системы Cu-Fe-S (массовая доля) – S – 29,4 %, Fe – 25,7 %, Cu – 42,1 %, Mn – 1,3 %. Природного соединения с таким составом пока не обнаружено, а вот «расплавные твердые растворы» системы $Cu_{1-x}Fe_{2+y}S_{2-z}$ в диапазоне температур от 1012 °C до 325 °C в экспериментальных исследованиях описаны [28].

Установленная минеральная ассоциация изученных шлаков позволяет говорить о том, что мы имеем дело с отходами производства низколегированного жаростойкого хромистого чугуна. Об этом говорит химический состав изученного металла. Низколегированный хромистый чугун имеет повышенную

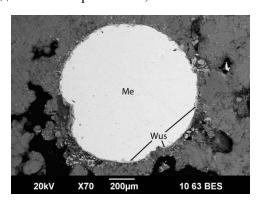


Рис. 4. Шарик чугуна (Ме) с каймой замещения вюстита (Wus). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV

Fig. 4. Cat iron bead (Me) with wustite (Wus) substitution rim. BSE-image, SEM JSM-6390LV

коррозионную стойкость в различных средах в условиях трения, он жаростойкий в воздушной среде до 500 °C. Его используют в холодильных плитах доменных печей, колосниках агломерационных машин, в деталях коксохимического оборудования, газотурбинных двигателей и компрессоров, горелок, стеклоформ, выхлопных коллекторов дизелей и т. д.

Изученные шлаки можно пускать в дополнительную переработку, так как они содержат легко извлекаемые магнитные хромистый чугун и вюстит. Кроме того, почти половина породы состоит из периклаза, который можно использовать как огнеупорное сырье, так как его температура плавления достигает 1600–1650 °C. Попутно выделенную шпинель можно использовать как абразивный материал.

К сожалению, на данный момент шлаки Алапаевского завода используются как строительный материал для дорог, и в этом заключается геоэкологическая проблема города Алапаевска. Дело в том, что изученные шлаки в качестве главного минерала содержат ларнит, который в окружающей водонасыщенной среде довольно быстро разрушается, и со временем шлаки начнут рассыпаться. Это приведет к тому, что вскроются практически все минералы, законсервированные в породе. Следующим этапом будет интенсивное окисление чугуна и вюстита, а также сульфидных включений в матрице чугуна. В окружающую среду начнут

попадать такие элементы, как хром, ванадий, никель, медь, сера и другие. И несмотря на низкие содержания этих элементов в минералах, в пересчете на сотни тысяч тонн складированных шлаков это уже будут десятки тонн токсических элементов, которые постепенно попадут в водоемы и далее в пищу населения.

Таблица 3. Химический состав шпинелидов из шлака Алапаевского завода, массовая **доля**, %

Table 3. Chemical composition of spinnelides from the Alapayevsk plant, mass fraction, %

№	TiO ₂	V_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
Включения магнезиохромита в периклазе I генерации										
1	_	0,45	60,22	10,22	1,78	9,15	6,32	11,60	0,44	100,18
2	_	0,43	57,15	11,57	4,32	7,28	6,18	13,09	0,43	100,45
3	_	0,49	58,87	11,90	1,26	9,05	6,27	11,88	0,41	100,13
4	_	0,47	60,02	11,43	0,21	10,12	6,14	11,19	0,44	100,02
Реликтовый магнезиохромит										
5	_	_	63,98	9,42	4,72	0,88	_	21,31	0,17	100,47
6	0,23	_	63,18	9,52	4,92	0,10	0,76	21,41	0,19	100,31
7	0,21	_	63,56	9,16	4,60	0,38	1,80	20,47	0,29	100,47
8	_	_	63,90	9,36	5,00	0,56	_	21,50	0,19	100,51
Шпинель (хромовая и обычная)										
9	0,47	1,05	34,67	34,72	1,90	2,99	4,20	19,82	0,39	100,21
10	0,48	1,16	32,08	37,01	1,81	2,98	4,14	20,02	0,51	100,18
11	0,68	1,47	2,24	63,41	1,21	4,26	4,49	21,61	0,74	100,11
12	0,50	1,35	1,71	64,47	1,51	3,38	4,19	22,56	0,48	100,15

Выводы. Таким образом, впервые изучена минералогия шлаков производства низколегированного хромистого чугуна Алапаевского металлургического завода. Установлено, что они сложены периклаз-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием геленита, магнезиохромита и Ті-аналога шуламитита, а также постоянным присутствием вюстита, шпинели, сульфидов и шариков чугуна. Данные шлаки являются отходами производства низколегированного жаростойкого хромистого чугуна и их можно пускать во вторичную переработку. При этом сами шлаки несут геоэкологическую угрозу для окружающей среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Займогов А. И. Синячихинские железоделательные заводы. Екатеринбург: Грачев и Партнеры,
- 2. Металлургические заводы Урала XVII–XX вв. Энциклопедия / под ред. В. В. Алексеева. Екатеринбург: Академкнига, 2001. 536 с.
- 3. Mason B. Larnite, scawtite, and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand // Amer. Mineral., 1957. Vol. 42. P. 379-392.
- 4. Sokol E. V., Kokh S. N., Vapnik Y., Thiery V., Korzhova S. A. Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel // Amer. Mineral. 2014. Vol. 99. No. 7. P. 1471–1487.

 5. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества.
- М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
- 6. Бабенко А. А., Кривых Л. Ю., Мухранов Н. В., Левчук В. В., Ремиго С. А., Савельев М. В. Фазовый состав конвертерных магнезиальных шлаков и технологические приемы повышения износоустойчивости формируемого на футеровке гарнисажа // Известия вузов. Черная металлургия. 2012. № 2. С. 2–6.
- 7. Martinez-Frias J., Benito R., Wilson G., Delgado A., Boyd T., Marti K. Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials // Jour. Mater. Proces. Techn. 2004. Vol. 147. P. 204–210.
- 8. Пономарев В. С., Ерохин Ю. В., Михеева А. В. Геленитовый шлак с восточного борта Меднорудянского месторождения // Минералогия техногенеза – 2018. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 81–94.
- 9. Ерохин Ю. В., Захаров А. В. Периклазовый шлак из Верхне-Синячихинского металлургического завода // Минералогия техногенеза 2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 69–79.

- 10. Marincea S., Dumitras D.-G., Ghinet C., Fransolet A.-M., Hatert F., Rondeaux M. Gehlenite from three occurrences of high-temperature skarns, Romania: new mineralogical data // Canad. Mineral. 2011. Vol. 49. No. 4. P. 1001–1014.
- 11. Seryothin Yu. V., Sokol E. V., Kokh S. N. Natural pseudowollastonite: crystal structure, associated minerals and geological context // Lithos. 2012. Vol. 134. P. 75–90.
- 12. Иванова М. А. Са,АІ-включения в углистых хондритах самые древние образования Солнечной системы // Геохимия. 2016. № 5. С. 409–426.
- 13. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
- 14. Holness M. B. Metamorphism and fluid infiltration of the calc-silicate aureole of the Beinn and Dubhaich granite, Skye // Journal of Petrology. 1992. Vol. 33. No. 6. P. 1261-1293.
- 15. Barker D. S., Nixon P. H. High-Ca, low-alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda // Contrib. Mineral. Petrol. 1989. Vol. 103. P. 166–177.
- 16. Greshake A., Bischoff A., Putnis A. Pure CaO, MgO (Periclase), TiO₂ (Rutile) and Al₂O₃ (Corundum) in Ca, Al-rich inclusions from carbonaceous chondrites // Lun. Planet. Sci. 1996. Vol. 27. P. 463.
- 17. Artemyev D. A., Ankushev M. N., Blinov I. A., Kotlyarov V. A. Mineralogy and origin of slags from the 6th kurgan of the Taksay 1 Burial complex, Western Kazakhstan // Canad. Mineral. 2018. Vol. 56. No. 6. P. 883–904.
- 18. Козлов П. С., Ерохин Ю. В., Козлова И. В. Фаялитовые шлаки Мариинского передельного завода // Минералогия техногенеза – 2011. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 39–50.
- 19. Ерохин Ю. В., Захаров А. В., Леонова Л. В. Вещественный состав шлаков Карабашского медеплавильного завода // Вестник Магнитогорского госуд. техн. университета. 2019. Т. 17. № 3. С. 12–18. 20. Ерохин Ю. В. Минералогия шлаков Режевского никелевого завода // Минералогия техногенеза – 2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 50–64.
- 21. Chauviré B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac P., Devidal J.-L. Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam // Gems & Gemology. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 2-17.
- 22. Bjärnborg K., Schmitz B. Large spinel grains in a CM chondrite (Acfer 331): Implications for
- reconstructions of ancient meteorite fluxes // Meteor. Planet. Sci. 2013. Vol. 48. No. 2. P. 180–194.
 23. Ma Ch., Kampf A. R., Connolly H. C., Beckett J. R., Rossman G. R., Sweeney S. A., Schrader D. L. Krotite, CaAl, O₄, a new refractory mineral from the NWA1934 meteorite // Amer. Mineral. 2011. Vol. 96. No. 5–6. P. 709–715.
- 24. Вохменцев С. А., Ларионов А. В., Гуляева Р. И., Чумарев В. М. Фазовый состав и термические свойства шлаков внепечной выплавки лигатур АВТУ, АХМК и АЦМО // Цветные металлы. 2017. № 11. C. 60-64.
- 25. Sharygin V. V., Lazic B., Armbruster T. M., Murashko M. N., Wirth R., Galuskina I. O., Galuskin E. V. Vapnik Y., Britvin S. N., Logvinova A. M. Shulamitite Ca₃TiFe₃+AlO₈ – a new perovskite-related mineral from Hatrurim basin, Israel // Europ. Jour. Mineral. 2013. Vol. 25. P. 97-111.
- Juroszek R., Kruger H., Galuskina I., Kruger B., Jezak L., Ternes B., Wojdyla J., Krzykawski T., Pautov L., Galuskin E. Sharyginite, Ca₃TiFe₂O₈, a new mineral from the Bellerberg Volcano, Germany // Minerals, 2018. Vol. 8. Article 308.
- 27. Шарыгин В. В. Минералы серии Ca₃TiFeAlO₈—Ca₃TiFeFeO₈ в природных и техногенных пирометаморфических системах // Минералогия техногенеза—2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 29–49. 28. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of CuFe₂S₃ in the Cu-Fe-S system // Jour.
- Therm. Analis. Calorim. 2014. Vol. 115. P. 511–516.

Поступила в редакцию 27 апреля 2020 года

Сведения об авторах:

Ерохин Юрий Викторович - кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и геохимии УрО РАН. E-mail: erokhin-yu@yandex.ru

Захаров Анатолий Владимирович – научный сотрудник Института геологии и геохимии УрО РАН. E-mail: zakharov-zav@yandex.ru

Леонова Любовь Владимировна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и геохимии УрО PAH. E-mail: lvleonova@yandex.ru

DOI: 10.21440/0536-1028-2020-5-90-99

Slags of chromium cast iron production from Alapaevsky plant (composition and geoecology)

Iurii V. Erokhin¹, Anatolii V. Zakharov¹, Liubov V. Leonova¹

¹ Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia.

Abstract

Relevance. The Ural region has been the metallurgical center of Russia for more than 300 years, and a huge amount of waste slag has accumulated here. The study of the material composition of the slag is an urgent task. Many slags are potential ores that can be further processed.

Research aims to study of the mineral composition of slag from the Alapaevsky metallurgical plant, obtained in the production of chromium cast iron.

Research methodology. The chemical composition of minerals was established using a JSM-6390LV Scanning Electron Microscope from Jeol with the INCA Energy 450 X-Max 80 energy-dispersive attachment from Oxford Instruments (IGG UB RAS, Ekaterinburg). For the analysis polished petrographic thin sections cut from pieces of slag were used.

Originality. Slags material composition was studied from the point of view of classical mineralogy and with the use of modern mandatory nomenclature of the International Mineralogical Association.

Findings. The mineralogy of the Alapaevsky plant chromium cast iron production slags has been studied for the first time. It has been established that they are composed of a periclase-larnite aggregate with a significant content of gehlenite, magnesiochromite and the Ti-analogue of schulamitite, as well as the constant presence of wustite, spinel, sulfides and cast iron. These slags are the waste products of low-alloy heat-resistant chromium cast iron and pose a geo-ecological threat to the environment.

Practical relevance. These slags can be recycled, as they contain easily distinguishable magnetic chromium cast iron and wustite. Almost half of the rock consists of periclase, which is a refractory raw material, and spinel can be used as an abrasive material.

Key words: larnite; periclase; mineralogy; slags; Alapaevsky metallurgical plant.

REFERENCES

- 1. Zaimogov A. I. Sinyachikha ironworks. Ekaterinburg: Grachev i Partnery Publishing; 2011. (In Russ.)
- 2. Alekseev V. V. (ed.) Metallurgical plants of 17th–20th century Urals. Encyclopedia. Ekaterinburg: Akademkniga Publishing; 2001. (In Russ.)
- 3. Mason B. Larnite, scawtite, and hydrogrossular from Tokatoka, New Zealand. Amer. Mineral. 1957; 42: 379–392.
- 4. Sokol E. V., Kokh S. N., Vapnik Y., Thiery V., Korzhova S. A. Natural analogs of belite sulfoaluminate cement clinkers from Negev Desert, Israel. Amer. Mineral. 2014; 99 (7): 1471–1487.
- 5. Volzhenskii A. V., Burov Iu. S., Kolokolnikov V. S. Mineral viscose materials. Moscow: Stroiizdat Publishing; 1979. (In Russ.)
- 6. Babenko A. A., Krivykh L. Iu., Mukhranov N. V., Levchuk V. V., Remigo S. A., Saveliev M. V. Phase composition of converter magnesian slags and the techniques of improving the endurance of slag lining. Izvestiia vuzov. Chernaia metallurgiia = Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2012; 2: 2–6. (In Russ.)
- 7. Martinez-Frias J., Benito R., Wilson G., Delgado A., Boyd T., Marti K. Analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials. *Jour. Mater. Proces. Techn.* 2004; 147: 204–210.

 8. Ponomarev V. S., Erokhin Iu. V., Mikheeva A. V. Gelenite slag from the eastern side of the
- Mednorudyanskoye deposit. In: Mineralogy of Technogenesis 2018. Miass: IMin UB RAS Publishing; 2018. (In Russ.)
- 9. Erokhin Iu. V., Zakharov A. V. Periclase slag from the Upper Sinyachikha metallurgical plant.
- In: *Mineralogy of Technogenesis* 2015. Miass: IMin UB RAS Publishing; 2015. (In Russ.) 10. Marincea S., Dumitras D.-G., Ghinet C., Fransolet A.-M., Hatert F., Rondeaux M. Gehlenite from three occurrences of high-temperature skarns, Romania: new mineralogical data. Canad. Mineral. 2011; 49 (4): 1001–1014.
- 11. Seryothin Yu. V., Sokol E. V., Kokh S. N. Natural pseudowollastonite: crystal structure, associated minerals and geological context. *Lithos*. 2012; 134: 75–90.
- 12. Ivanova M. A. Ca, Al inclusions in chrondrite carbonaceous are the most ancient formations of the
- Solar system. Geokhimiia = Geochemistry. 2016; 5: 409–426. (In Russ.)
 13. Chesnokov B. V., Shcherbakova E. P. Mineralogy of burnt rock of Chelyabinsk coal basin (experience of technogenesis mineralogy). Moscow: Nauka Publishing; 1991. (In Russ.)
- 14. Holness M. B. Metamorphism and fluid infiltration of the calc-silicate aureole of the Beinn and Dubhaich granite, Skye. Journal of Petrology. 1992; 33 (6): 1261–1293.
- 15. Barker D. S., Nixon P. H. High-Ca, low-alkali carbonatite volcanism at Fort Portal, Uganda.
- Contrib. Mineral. Petrol. 1989; 103: 166–177.

 16. Greshake A., Bischoff A., Putnis A. Pure CaO, MgO (Periclase), TiO₂ (Rutile) and Al₂O₃ (Corundum) in Ca,Al-rich inclusions from carbonaceous chondrites. *Lun. Planet. Sci.* 1996; 27: 463.
- 17. Artemyev D. A., Ankushev M. N., Blinov I. A., Kotlyarov V. A. Mineralogy and origin of slags from the 6th kurgan of the Taksay 1 Burial complex, Western Kazakhstan. Canad. Mineral. 2018; 56 (6): 883–904.
- 18. Kozlov P. S., Erokhin Iu. V., Kozlova I. V. Fayalites slags of mariinsky reefficient factory. In: *Mineralogy of Technogenesis* 2011. Miass: IMin UB RAS Publishing; 2011. (In Russ.) 19. Erokhin Iu. V., Zakharov A. V., Leonova L. V. Material composition of Karabash copper smelter
- slags. Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova = Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. 2019; 17 (3): 12-18. (In Russ.)
- 20. Erokhin Iu. V. Mineralogy of slags from the Rezh nickel plant. In: Mineralogy of Technogenesis 2012.
- Miass: IMin UB RAS Publishing; 2012. (In Russ.)
 21. Chauviré B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac P., Devidal J.-L. Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam. *Gems & Gemology*. 2015; 51 (1): 2–17.
- 22. Bjärnborg K., Schmitz B. Large spinel grains in a CM chondrite (Acfer 331): Implications for reconstructions of ancient meteorite fluxes. Meteor. Planet. Sci. 2013; 48 (2): 180-194.

- 23. Ma Ch., Kampf A. R., Connolly H. C., Beckett J. R., Rossman G. R., Sweeney S. A., Schrader D. L. Krotite, $CaAl_2O_4$, a new refractory mineral from the NWA1934 meteorite. *Amer. Mineral.* 2011; 96 (5–6): 709–715.
- 24. Vokhmentsev S. A., Larionov A. V., Guliaeva R. I., Chumarev V. M. Phase composition and thermal properties of slags from Al-V-Ti-C, Al-Cr-Mo-Si and Al-Zr-Mo-Sn master alloys. *Tsvetnye metally = Non-ferrous Metals*. 2017; 11: 60–64. (In Russ.)
- 25. Sharygin V. V., Lazic B., Armbruster T. M., Murashko M. N., Wirth R., Galuskina I. O., Galuskin E. V. Vapnik Y., Britvin S. N., Logvinova A. M. Shulamitite Ca₃TiFe₃+AlO₈ a new perovskite-related mineral from Hatrurim basin, Israel. *Europ. Jour. Mineral.* 2013; 25: 97–111.
- 26. Juroszek R., Kruger H., Galuskina I., Kruger B., Jezak L., Ternes B., Wojdyla J., Krzykawski T., Pautov L., Galuskin E. Sharyginite, Ca₃TiFe₂O₈, a new mineral from the Bellerberg Volcano, Germany. *Minerals*. 2018; 8 (308).
- 27. Sharygin V. V. Minerals of Ca₃TiFeAlO₈–Ca₃TiFeFeO₈ family in natural and technogenic pyrometamorphic systems. In: *Mineralogy of Technogenesis* 2012. Miass: IMin UB RAS Publishing; 2012. (In Russ.)
- 28. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of CuFe₂S₃ in the Cu-Fe-S system. *Jour. Therm. Analis. Calorim.* 2014; 115: 511–516.

Received 27 April 2020

Information about authors:

Iurii V. Erokhin - PhD (Geology and Mineralogy), senior researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS. E-mail: erokhin-yu@yandex.ru

Anatolii V. Zakharov – researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS. E-mail: zakharov-zav@yandex.ru

Liubov V. Leonova – PhD (Geology and Mineralogy), senior researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS. E-mail: lvleonova@yandex.ru

Для цитирования: Ерохин Ю. В., Захаров А. В., Леонова Л. В. Шлаки производства хромистого чугуна Алапаевского завода (состав и геоэкология) // Известия вузов. Горный журнал. 2020. № 5. С. 90–99. DOI: 10.21440/0536-1028-2020-5-90-99

For citation: Erokhin Iu. V., Zakharov A. V., Leonova L. V. Slags of chromium cast iron production from Alapaevsky plant (composition and geoecology). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2020; 5: 90–99 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2020-5-90-99