

MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA JEKLARSKIH ŽLINDER

A MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF STEEL-MAKING SLAGS

Boštjan Bradaškja¹, Jožef Triplat², Meta Dobnikar¹, Breda Mirtič¹

¹Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Oddelek za geologijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

²ACRONI Jesenice, d. o. o., Cesta Borisa Kidriča 44, 4270 Jesenice, Slovenija
bbradaskja@email.si

Prejem rokopisa – received: 2003-12-01; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-07-08

Jeklarske žlindre nastajajo pri proizvodnji vseh vrst jekel in se glede na vrsto izdelanega jekla med seboj razlikujejo po sestavi in lastnostih. Največji del jih nastaja pri pretaljevanju recikliranega jeklenega odpadka v električni obločni peči (EOP), manjše količine pa tudi pri procesih sekundarne metalurgije v VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) – peči.

V EOP nastajata črna žlindra, pri pretaljevanju recikliranega nelegiranega jeklenega odpadka in bela žlindra, nastala pri pretaljevanju recikliranega legiranega jeklenega odpadka. Med seboj se razlikujeta po kemični in mineralni sestavi, kar bistveno vpliva na njune lastnosti in s tem tudi na možnosti uporabe.

Črna žlindra se danes že uporablja v raznih vejah gradbeništva, predvsem v cestogradnji, za belo pa raziskave še potekajo.

Prav mineralna sestava je ena bistvenih lastnosti, ki odloča o uporabnosti žlindre.

Vzorci za mineraloške preiskave bele žlindre so bili vzeti ob koncu metalurških procesov, tik pred prebodom in pa tudi počasi ohlajeni, za črno žlindro pa že od ohlajene in uskladiščene žlindre.

Mineralna sestava je bila določena z metodo rentgenske difrakcije, optično mikroskopijo in elektronsko mikroskopijo.

Določeni so bili naslednji minerali: wustit, bredigit, larnit, gehlenit, kromit, brownmillerit, mayenit, hercynit, merwinit, akermanit, monticellit, melilit.

V prispevku so podane kemične in mineraloške razlike med obema vrstama žlinder iz EOP.

Ključne besede: jeklarska žlindra, EOP žlindra, mineralna sestava žlindre, dikalcijev silikat, merwinit, melilit, wustit

The composition and properties of steel-making slags depend on the kind of steel-making process and/or on the type of steel. Steel slags are mostly formed in the process of remelting waste iron in an EAF (electric arc furnace) – this is the so-called black slag. Small amounts of steel slags are also produced in the processes of secondary metallurgy in a VOD furnace (Vacuum Oxygen Decarburization) – this is the so-called white slag. White slag is also produced in an EAF during the production of non-rusting steels. They differ from one another in terms of chemical and especially mineral composition, and consequently in their properties and their possibilities for use.

Black slag is used in building engineering, especially in road construction. Research on the properties of white slag is still in progress.

Samples for a mineral analysis of white slag were taken at the end of the metallurgical process, just before the perforating and also after the slow cooling. Samples of black slag were taken after the slow cooling of the deposited slag. The mineral composition was determined by x-ray diffraction, optical and electron microscopy.

The minerals found in the slug are as follows: wustite, bredigit, larnite, gehlenite, chromite, brownmillerite, mayenite, hercynite, merwinite, akermanite, monticellite, melilite.

In the article we present the chemical and mineralogical differences between the investigated types of steel-making slags.

Key words: steel slag, EAF slag, mineral composition of slag, dicalcium silicate, merwinite, melilite, wustite.

1 UVOD

V jeklarski industriji nastaja pri proizvodnji jekla večja količina žlindre, ki je v metalurškem smislu neuporaben ostanek. Zakonodaja se na področju ravnanja z odpadki vedno bolj zaostruje, zato je treba izkoristiti vsako možnost, da žlindro uporabimo kot sekundarno surovino.¹

V jeklarskem proizvodnem procesu nastaja več različnih vrst žlinder. Razlikujemo t. i. "pečne" žlindre, ki nastajajo pri pretaljevanju vložka v električni obločni peči (EOP), in "vakuumске" žlindre, ki nastajajo pri procesih sekundarne metalurgije v VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) – peči.

V EOP – peči nastajata dve vrsti žlinder, in sicer črna žlindra pri pretaljevanju recikliranega nelegiranega

jeklenega odpadka in bela (pečna) žlindra pri pretaljevanju recikliranega legiranega jeklenega odpadka. Prav tako pa tudi pri procesih sekundarne metalurgije nastajajo različne vrste žlinder, odvisno od vrste jekla, ki se izdeluje. Nastale žlindre se med seboj razlikujejo po kemični in posledično mineralni sestavi. V preteklosti so bile večinoma odpadek, vendar pa so podrobne raziskave pokazale (stabilnostna analiza, raziskava obrabne trdnosti-metoda Los Angeles, mineraloške preiskave, preiskave odpornosti proti zmrzovanju in vpijanju vode), da so zaradi ustreznih mehanskih lastnosti lahko dobra sekundarna surovina in uspešno nadomeščajo naravne materiale, predvsem v gradbeništvo (cestogradnja).^{2,3,4}

Eden od pomembnih faktorjev, ki vpliva na njihovo uporabnost, je prav mineralna sestava. Žlindra je po

svojih lastnostih in uporabnosti zelo podobna naravnim mineralnim materialom, če jo že med njenim nastajanjem ustrezno pripravimo. V nasprotnem primeru lahko vsebuje mineralne faze, ki v njej niso zaželeni (shannonit, periklaz in apno). Periklaz in apno v atmosferskih razmerah reagirata ter pri tem povečujeta svojo prostornino.⁴ Pojavljanje neželenih faz je odvisno od količine dodatkov pri pretaljevanju, torej od kemične sestave vhodnih snovi, načina ohlajanja in dolžine procesa staranja. Prav vpliv spremembe mineralne sestave v odvisnosti od kemične sestave pomembno vpliva na uporabno vrednost žindre. Večje kot je tolerančno območje, boljše so možnosti uporabe, saj v proizvodnem procesu praktično ni mogoče dobiti popolnoma homogene žindre.

V članku so predstavljene razlike v mineralni in kemični sestavi med črno in belo (pečno) žindro, ki nastajata v proizvodnem procesu SŽ ACRONI, d. o. o., Jesenice, pri pretaljevanju legiranega in nelegiranega vložka v EOP. Ugotovljene so tudi neželene mineralne faze.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Za mineraloške preiskave je bilo uporabljenih dvanajst različnih vzorcev jeklarske žindre. Dva vzorca sta bila odvzeta iz kontrolirano pripravljene črne žindre, ko so bile znane količine in vrste dodatkov. To sta vzorca A in B. Druga dva sta bila naključno izbrana iz že uskladiščene žindre z oznako C in D. Vsi vzorci črne žindre so bili vzeti po koncu metalurških procesov in izražajo dejansko stanje mineralne in kemične sestave črne jeklarske žindre.

Vzorci bele (pečne) žindre so bili vzeti na dva načina:

- prva serija tik pred prebodom in sicer J (šarža 211917), K (šarža 219943) in L (šarža 219945). Vzorec K je takoj po ohladitvi razpadel v zelo fin prah. Ker so bili vzeti pred zadnjo redukcijo Cr_2O_3 (to je pred prebodom), je vsebnost le-tega večja, kot je v žindri ob koncu postopka izdelave jekla.
- druga serija vzorcev (šarža 211917) je bila pripravljena eksperimentalno, z namenom spremeniti kemično sestavo bele (pečne) žindre z dodatkom škaje in določiti vpliv kemične sestave na mineralno sestavo. Po prebodu je žindra skupaj s talino odtekla v ponovco. Ta je bila prestavljena na pozicijo LF (laddle furnace-ponovčna peč), kjer sta bila ob prisotnosti taline dodana škaja (1000 kg) in boraks (25 kg). Vse skupaj je bilo premešano z argonom in šele nato je bila žindra posneta iz taline. Večja količina te žindre je bila nato prepeljana v jamo, izkopano v zemljo, kjer se je počasi ohladila. Tam je bil iz že ohlajene žindre vzet večji vzorec (nekaj kilogramov), iz katerega je bilo glede na zunanji videz ločenih pet različnih vzorcev z oznakami E, F, G, H, I. Že iz samega videza lahko sklepamo, da

homogenizacija ni potekla v celoti, vzrok je v omejeni možnosti intenzitete in časa mešanja. Vendar nam prav nehomogenost kaže spremenljivost mineralne sestave v odvisnosti od spremembe kemične sestave.

Iz vseh 12 vzorcev so bili pripravljene polirani obrusi za opazovanje z optičnim mikroskopom v odsevni svetlobi ter za določanje kemične sestave z elektronskim mikroskopom. Za rentgensko difrakcijsko analizo so bili pripravljene uprašeni vzorci.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Kemična sestava preiskovanih vzorcev žindre je podana v **tabeli 1**.

Bela (pečna) jeklarska žindra vsebuje bistveno več SiO_2 , dvakrat toliko kot črna žindra in nekaj več CaO in MgO . Količina Al_2O_3 je v obeh vrstah žindrov približno enaka. Železovega oksida je v črni žindri skoraj osemkrat več kot v beli.

Bela žindra, ki ji je bila dodana škaja, vsebuje zaradi dodatka več železovega oksida kot tista brez dodane škaje. Železov oksid se pojavlja predvsem v obliki FeO . Bela žindra vsebuje skoraj desetkrat več kromovega oksida kot črna žindra, medtem ko je vsebnost MnO v obeh vrstah žindrov enaka. Razliko do masnega deleža 100 % v kemični sestavi sestavljajo: TiO_2 , P_2O_5 , CaF_2 , S, V_2O_5 , C.

Mineralna sestava preiskovanih vzorcev žindrov, določena z rentgensko difrakcijo in elektronskim mikroskopom (za analize zrn so bili uporabljeni odbiti elektroni – BSE), je podana v **tabeli 2**.

V tabeli so navedeni minerali, ki nastopajo v takšnih količinah, da smo jih lahko zaznali z rentgensko difrakcijsko analizo (količinsko jih je vsaj nekaj odstotkov), in tudi tisti, ki smo jih ugotovili z elektronskim mikroskopom in se pojavljajo dokaj pogosto, a je njihova količina premajhna za detekcijo z rentgensko difrakcijo. Poleg teh pa smo našli v zelo majhnih količinah še FeS (črna žindra), posamezna zrna trdne raztopine Ca silikata in Ca titanata (bela žindra) ter ostanke ognje-vzdržnega gradiva (bela žindra). Preiskava poliranih vzorcev z optičnim mikroskopom je pokazala, da je razporeditev mineralov po prerezu vzorcev dokaj neenakomerna. Prav tako se zelo razlikujejo po velikosti zrn. To pomeni, da talina žindre ni bila homogena. Zato je treba opozoriti, da se navedena mineralna sestava nanaša le na analizirane vzorce. Ni izključeno, da žindre ne vsebujejo še kakšnega minerala, ki ga v preiskovanih vzorcih nismo ugotovili, pa čeprav v manjših količinah.

V črni jeklarski žindri prevladuje wustit s formulo $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O}$, kar je bilo glede na kemično sestavo tudi pričakovano. Zato lahko prevladujoči kovinski mineral imenujemo magnezijev wustit. Kalcijev in silicijev oksid sta kristalila kot kalcijeva silikata bredigit $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in larnit $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, v katerih je razmerje $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2/1$. Preiskava z rentgensko praškovo difrakcijo je pokazala,

Tabela 1: Kemična sestava vzorcev žlindre v masnih deležih (%). Pri oksidih, ki so v vzorcih zastopani v količinah do 10 %, je napaka ugotovljene vsebnosti ± 2 %, vrednosti do 50 % pa so določene z napako ± 1 % (PAAS – plamenska atomska absorpcijska spektrometrija)

Table 1: Chemical composition of samples in the mass fraction (%). Error: ± 2 % for amounts up to 10 % and ± 1 % for amounts up to 50 % in analysed oxides (PAAS = FAAS – flame atomic absorption spectrometry)

METODA ANALIZE		PAAS	PAAS	Gravi-	PAAS	Titrimet-	Izračun	PAAS	PAAS	
VZOREC	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	skupaj	
ČRNA ŽLINDRA	A	27,51	7,79	13,44	5,99	30,8	5,75	2,30	4,32	97,9
	B	28,18	6,50	12,4	6,30	33,52	5,99	1,57	3,70	98,16
	C	18,15	19,23	2,74	3,36	45,13	3,28	2,06	4,96	98,91
	D	31,27	6,91	11,43	6,61	31,96	3,27	1,67	5,10	98,22
modificirana BELA ŽLINDRA z dodatkom škaje	E	26,33	11,21	15,73	10,24	6,12	0,99	23,29	4,27	98,18
	F	21,81	8,57	13,75	7,81	20,18	8,94	14,11	2,93	98,10
	G	31,63	10,09	18,76	7,55	12,72	1,25	13,69	2,46	98,15
	H	29,65	11,18	20,98	7,95	8,29	1,66	14,32	3,26	97,29
BELA ŽLINDRA tik pred prebodom	I	34,46	12,57	28,14	8,24	2,58	1,15	6,66	3,67	97,47
	J	31,23	12,69	22,97	9,13	1,97	1,01	14,93	3,83	97,76
	K	38,53	10,74	20,05	5,11	3,62	0,02	14,31	5,55	97,93
	L	34,68	10,51	24,64	6,30	5,09	0,11	9,83	5,60	96,76

Tabela 2: Mineralna sestava vzorcev

Table 2: Mineral composition of samples

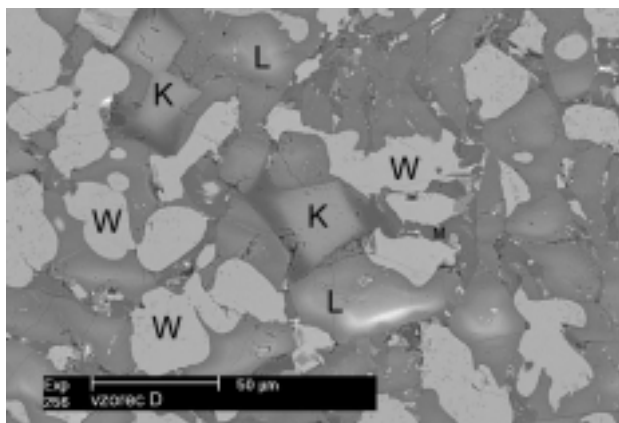
VZOREC Določeni MINERALI	ČRNA ŽLINDRA				modificirana BELA ŽLINDRA z dodatkom škaje					BELA ŽLINDRA tik pred prebodom		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
wustit	√	√	√	√		√						
larnit	√	√	√	√							√	
bredigit	√										√	
dikalcijev silikat					√	√			√			
glaucochroit						√						
merwinit					√	√	√	√	√	√		√
melilit					√	√	√	√	√	√	√	√
monticellit								√	√			
mayenit		√		√							√	
gehlenit	√			√								√
brownmillerit		√	√									
kromit	√	√		√								
Mg-kromit					√	√	√	√	√	√	√	√
hercynit	√	√		√			√	√				
Al-spineli						√	√	√	√			
periklaz			√									

da se bredigit v vzorcu pojavlja kot trdna raztopina med dikalcijevim silikatom in merwinitom ⁵ s formulo α' -Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈. Prebitni CaO je skupaj z Al₂O₃ omogočil kristalizacijo gehlenita Ca₂Al₂SiO₇ in mayenita Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Ves krom se je vgradil v kromit FeCr₂O₄, ki nastopa v obliki majhnih kristalov, dokaj enakomerno razporejenih po celotnem vzorcu žlindre. Redko nastopa v čisti obliki. Na kationskih mestih Mg²⁺ in Mn²⁺ delno zamenjujeta Fe²⁺, Al³⁺ pa delno nadomešča Cr³⁺. Čeprav je v žlindri kar 10 % MgO, se le-ta ne pojavlja v obliki periklaza, pač pa se skoraj dosledno vgrajuje v obliki trdne raztopine v bredigitu, hercynitu (Fe,Mg)Al₂O₄, wustitu in kromitu. Sledove periklaza smo odkrili samo v vzorcu C črne žlindre. Z rentgensko difrakcijsko

analizo smo v dveh vzorcih (B in C) nedvomno dokazali tudi brownmillerit Ca₂(Al,Fe)₂O₅, katerega pa pri pregledu z elektronskim mikroskopom nismo potrdili. Lahko se je pojavil le lokalno in ga v obrusih ni bilo.

V vzorcih bele žlindre smo wustit (Fe,Mg,Mn)O določili le v vzorcu F, ki je bil močno obogaten z FeO (20,18 %) zaradi dodatka škaje. V drugih vzorcih z dodatkom škaje ga kljub povečani vsebnosti FeO nismo ugotovili.

V beli žlindri je kristalilo le malo čistih dikalcijevih silikatov. Z rentgensko difrakcijo smo larnit in bredigit ugotovili samo v vzorcu K. Tudi tu nastopa bredigit v obliki trdne raztopine s formulo α' -Ca_{1,7}Mg_{0,3}SiO₄. Vzorec K je že med ohlajanjem razpadel v prah, zato ni bilo



Slika 1: SEM-posnetek polirane površine črne žlindre (vzorec D)

Figure 1: Scanning electron microscope (SEM) image of polished sample of black steel slag (sample D)

Legenda:

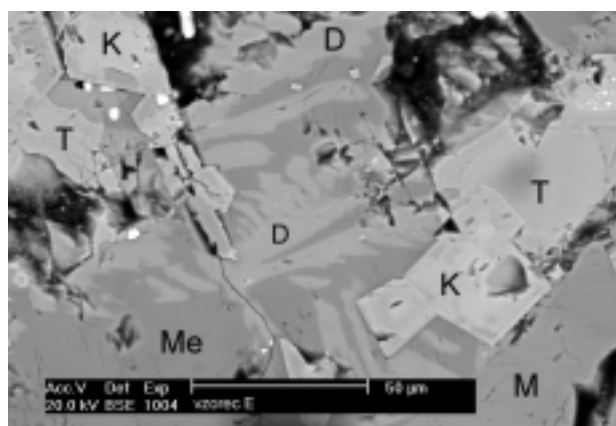
W – wustit, L – larnit, K – kromit, M – mayenit

mogoče določiti mineralne sestave z optičnim mikroskopom. Obstaja možnost, da se je vzorec uprašil zaradi prisotnosti shannonita, ki pa ga zaradi premajhne količine z rentgensko difrakcijo nismo zaznali. V vzorcih E, F, I smo z elektronskim mikroskopom določili zrna dikalcijevega silikata, vendar metoda ne omogoča določitve njegove modifikacije.

Ker je v beli žlindri več SiO_2 v odnosu do CaO kot v preiskanih vzorcih črne žlindre in ker je bilo v talini žlindre tudi veliko MgO , sta kristalila v večini preiskanih primerov kalcijeva magnezijeva silikata merwinit $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ in monticellit CaMgSiO_4 . Zaradi visoke vsebnosti Al_2O_3 pa je kristalil tudi melilit $\text{Ca}_2(\text{Ca,Mg,Mn,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$. Melilit je trdna raztopina akermanita in gehlenita. Nekatera zrna melilita niso vsebovala Mn^{2+} .

Visoka vsebnost kroma je omogočila kristalizacijo različnih spinelov. Prevladuje magnezijev kromit MgCr_2O_4 , ki pa le redko nastopa v čisti obliki. Večinoma na kationskih mestih Mn^{2+} delno zamenjuje Mg^{2+} , Al^{3+} pa delno nadomešča Cr^{3+} . Nadomeščanje se stopnjuje proti robu zrn, ker se je preostala talina bogatila z aluminijem. Poleg kromitov dobimo tudi zrna aluminijevega spinela, hercynita FeAl_2O_4 (vzorec G in H). Le-ta redko nastopa v čisti obliki, del Fe^{2+} se nadomešča z Mg^{2+} in Mn^{2+} , Al^{3+} pa s Cr^{3+} in Fe^{3+} (vzorci F, G, H, I). V vzorcu F smo z rentgensko difrakcijo ugotovili še glaucochroit $(\text{Ca,Mn})_2\text{SiO}_4$, vendar ga z elektronsko mikroskopijo nismo potrdili. Periklaza nismo odkrili v nobenem od preiskovanih vzorcev bele jeklarske žlindre.

V vseh primerih je bila žlindra hlajena dovolj počasi, da je v celoti kristalila. Zrna ugotovljenih mineralov so velika od največ $70 \mu\text{m}$ (kalcijevi silikati) pa do nekaj mikrometrov velikih kristalov spinela in wustita. Izrazite spremembe v kemični sestavi taline žlindre med ohlajanjem se vidijo tudi v conski zgradbi zrn kromita.



Slika 2: SEM-posnetek polirane površine bele (pečne) žlindre (vzorec E)

Figure 2: Scanning electron microscope (SEM) image of polished sample of white (furnace) steel slag (sample)

Legenda: D – dikalcijev silikat, K – magnezijev kromit, Me – melilit, M – merwinit, T – zrna trdne raztopine Ca silikata in Ca titanata

4 SKLEP

Kljub visoki vsebnosti MgO v obeh preiskovanih vrstah žlindre v nobenem primeru ni kristalil periklaz, pač pa se vgrajuje v wustitu, kalcijevih silikatih, kalcijevih silikatih aluminatih in spinelih. Počasno ohlajanje je omogočilo zelo popolno kristalizacijo žlindre. Količina CaO je bila v vseh preiskanih vrstah jeklarske žlindre dovolj majhna, da so kristalili dikalcijevi silikati in ni bilo možnosti, da bi na posameznih mestih prišlo do njegovega prebitka. Shannonit verjetno nastopa le v vzorcu K in ga z nobeno od uporabljenih metod nismo nedvoumno dokazali.

Ugotovljena mineralna sestava črne žlindre kaže, da je lahko dokaj stabilna (inertna) v atmosferskih razmerah in da je lahko nadomestek za naravni mineralni agregat. Njena popolna kristaliničnost zagotavlja visoko trdoto in posledično dobro mehansko odpornost. Če lahko zagotovimo tak način ohlajanja, da ne bodo nastajale pore, potem taka žlindra tudi ne bo krhka in se ne bo drobila.

5 LITERATURA

- ¹ B. Breznik, B. Kaker, *Materiali in tehnologije*, Ljubljana, 37 (2003) 1–2, 67–70
- ² H. L. Robinson, Geological Society, London, 2002, 327–330
- ³ A. Bonazza, L. Cunico, G. Dircetti, M. Dondi, G. Guarini, A. Ruffini, *Key Engineering Materials*, 206–213 (2002), 835–838
- ⁴ W. Chesner, R. Collins, R. J. Collins, M. MacKay and J. Emery, *User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction*, Federal Highway Administration, <http://www.tfhrc.gov/hnr20/ recycle/pubs.htm>
- ⁵ F. Trojer, *Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1963, 428