

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

METALLURGY OF FERROUS, NON-FERROUS AND RARE METALS

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 549:54.055

DOI: 10.18503/1995-2732-2023-21-3-42-50



ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ИЗ КЛЮЧЕВСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ

Пономарев В.С., Ерохин Ю.В., Фаррахова Н.Н.

Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы). Урал уже несколько веков является металлургическим центром России и здесь накопились большие объемы шлаков. Изучение вещественного состава шлаков является актуальной задачей, так как прежде чем их утилизировать, надо оценить их минеральный состав. Многие шлаки представляют собой потенциальную руду, которую можно дополнительно переработать. **Цель работы.** Изучение вещественного (минерального) состава борсодержащих шлаков Ключевского завода ферросплавов, полученных при производстве ферробора. **Используемые методы.** Химический состав породообразующих и рудных минералов шлака установлен на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Для анализа использовались полированные петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлака. **Новизна.** Изучение вещественного состава шлаков проводилось с точки зрения классической минералогии и с использованием современной обязательной номенклатуры Международной минералогической ассоциации. **Результат.** Впервые изучена минералогия борсодержащих шлаков Ключевского завода ферросплавов. Установлено, что они сложены хибонит-Са-Al-оксидборатовым агрегатом со значительным содержанием шпинели, корунда и присутствием различных боридов, а также хромферрида и хлоралюминатов кальция и калия. Данные шлаки являются отходами ферроборного производства, а температура их образования оценивается в узких пределах – 1350-1460°C. **Практическая значимость.** Изученные нами шлаки можно пускать в дополнительную переработку, так как породообразующие шпинель и хибонит, а также акцессорный гексаборид кальция являются хорошим абразивным материалом, а попутно выделяемые бориды марганца и железа (они легко выделяются магнитной сепарацией) можно далее использовать в металлургическом переделе.

Ключевые слова: хибонит, шпинель, Са-Al-оксидборат, бориды, минералогия, шлаки, Ключевской завод ферросплавов

Авторы благодарят руководство ПАО «Ключевской завод ферросплавов» и Ключевской обогатительной фабрики за возможность посетить предприятие и отобрать пробы на шлакоотвале.

© Пономарев В.С., Ерохин Ю.В., Фаррахова Н.Н., 2023

Для цитирования

Пономарев В.С., Ерохин Ю.В., Фаррахова Н.Н. Вещественный состав борсодержащих шлаков из Ключевского завода ферросплавов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023. Т. 21. №3. С. 42-50. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-3-42-50>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

MATERIAL COMPOSITION OF BORON-CONTAINING SLAGS FROM THE KLYUCHEVSKY FERROALLOY PLANT

Ponomarev V.S., Erokhin Yu.V., Farrakhova N.N.

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Abstract. Problem Statement (Relevance). The Urals has been a metallurgical center of Russia for several centuries, resulting in large volumes of accumulated slag. The study on the material composition of slags is a relevant task, because before they are disposed of, it is necessary to evaluate their mineral composition. Many slags are potential ore that can be further processed. **Objectives.** The research is aimed at studying the material (mineral) composition of boron-containing slags from the Klyuchevsky Ferroalloy Plant obtained during the production of ferroboron. **Methods Applied.** The chemical composition of rock-forming and ore minerals of the slag was determined on a CAMECA SX 100 electron probe microanalyzer with five wave spectrometers (the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg). To carry out the analysis, we used polished petrographic thin sections cut from pieces of slag. **Originality.** The study on the material composition of the slags was carried out from the point of view of classical mineralogy, using the modern mandatory nomenclature of the International Mineralogical Association. **Findings.** The mineralogy of boron-containing slags from the Klyuchevsky Ferroalloy Plant was studied for the first time. It has been established that they are composed of a hibonite-Ca-Al-oxyborate aggregate with a significant content of spinel, corundum and various borides, as well as chromferide and calcium and potassium chloraluminates. These slags are wastes of ferroboron production, and the temperature of their formation is estimated within narrow limits, namely 1350-1460°C. **Practical Relevance.** The slags studied by us can be used for additional processing, because rock-forming spinel and hibonite, as well as accessory calcium hexaboride, are a good abrasive material, while manganese and iron borides formed as by-products (they are easily separated by magnetic separation) can be further used at a metallurgical processing stage.

Keywords: hibonite, spinel, Ca-Al-oxyborate, borides, mineralogy, slags, Klyuchevsky Ferroalloy Plant

The authors express their gratitude to the management of PJSC Klyuchevsky Ferroalloy Plant and Klyuchevskaya Beneficiation Plant for an opportunity to visit the plants and take samples in a slag disposal area.

For citation

Ponomarev V.S., Erokhin Yu.V., Farrakhova N.N. Material Composition of Boron-Containing Slags from the Klyuchevsky Ferroalloy Plant. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2023, vol. 21, no. 3, pp. 42-50. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-3-42-50>

Введение

Ключевской завод ферросплавов расположен в 20-22 км к юго-востоку от города Екатеринбурга, если считать от аэропорта и микрорайона Кольцово, на восточной окраине поселка Двуреченск (Сысертский район, Свердловская область). Завод был создан в 1941 г. на базе существовавшей тогда хромо-обогадательной фабрики, хромиты для которой добывались здесь же в окрестностях поселка. Ключевской завод представляет собой современное предприятие по производству ферросплавов и лигатур с добавлением различных металлов, а также бора. На данный момент это одно из ведущих предприятий страны в выплавке ферросплавов [1].

К сожалению, за столь продолжительную историю завода детального изучения вещественного состава борсодержащих шлаков здесь не прово-

дилось, хотя незначительные сведения по их минеральному и химическому составу в литературе приводились [2].

Отбор образцов шлака и методы исследования

Борсодержащие шлаки, как редкие и малотоннажные и, соответственно, наиболее ценные, находятся в пределах заводского шлакоотвала (привязка с GPS-навигатора – N 56°60'19.6'', E 61°11'71.4''), огороженного от внешнего мира. В отвале преобладают вполне обычные для данного завода шлаки шпинелевого, корунд-дьююидо-оитового и корунд-хибонитового состава [2-8]. С северной стороны данного отвала были установлены крупные таблитчатые блоки шлака белого цвета размером до 2-3 м. Внешний вид породы представлен скелетным агрегатом крупных пла-

стинчатых кристаллов белого цвета, которые сидят в сплошной массе светло-серой окраски. С поверхности шлака данные пластины выдаются над общей массой и между ними наблюдаются пустоты размером до 3 см (рис. 1). Сплошная масса визуально выглядит однородной, но под микроскопом содержит многочисленные включения октаэдров шпинели и мелких пластинок. В полостях отмечаются единичные октаэдры белой шпинели и белые налеты, которые имеют игольчатое и войлокоподобное строение.

Химический состав минералов из борсодержащего шлака определен на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, аналитики Н.Н. Фаррахова, И.А. Готтман, В.А. Булатов). Для изучения использовались полированные микронзондовые шашки и петрографические шлифы, вырезанные из кусочков шлака.

Полученные результаты и их обсуждение

В результате исследований оказалось, что отобранные нами шлаки сложены хибонит-Са-Al-оксидборатовым агрегатом со значительным содержанием шпинели, корунда и присутствием различных боридов кальция, марганца и железа, а также хромфериды и хлоралюминатов кальция и калия.

Хибонит (CaAl_2O_9) является одним из главных породообразующих минералов шлака, он образует вытянутые пластинчатые белые кристаллы размером до 10-15 см в длину. Его содержание достигает 40 об.% породы (рис. 1-4). По данным микронзондового анализа (табл. 1, анализы 1-4) пластинчатые кристаллы вполне уверенно определяются как хибонит. Из значимых примесей в минерале определяется только магний (MgO до 0,7 мас.%). Интересно, что хибонит из шлаков производства ферротитана с этого же Ключевского завода характеризуется значительными примесями титана (TiO_2 в пределах 10-11 мас.%) и магния (MgO до 1,8 мас.%) [7]. В природных условиях встречается как акцессорный минерал в высокоградиентных метаморфических породах [9] и скарнах [10], а также часто отмечается в углистых хондритах [11]. В крупных выделениях хибонит является драгоценным камнем в силу своей редкости, а также высокой твердости и дисперсии [12].

Са-Al-оксидборат ($\text{CaAl}[\text{BO}_3]\text{O}$) является главным породообразующим минералом шлака,

он в виде сплошной светло-серой массы выполняет интерстиции между крупными пластинчатыми кристаллами хибонита (см. рис. 2-4). Его количество достигает 40 об.% породы, сам он постоянно содержит включения хибонита, шпинели, корунда и рудных минералов. В лучах ультрафиолетовой лампы эта масса приобретает светло-желтую окраску. При большом увеличении полированная поверхность данного вещества выглядит неровной, кавернозной, то есть её твердость явно ниже окружающего хибонита. Химический состав светло-серой массы (см. табл. 1, анализы 5-7) немного варьирует, но при этом вполне неплохо пересчитывается на теоретическую формулу. В качестве примесей в минерале отмечаются магний (MgO до 1,2 мас.%), натрий (Na_2O до 1,1 мас.%), кремнезем (SiO_2 до 0,6 мас.%), а также фтор (F до 2,0 мас.%) и хлор (Cl до 0,6 мас.%). В природе минерал с таким составом пока не установлен, но он был синтезирован еще в середине прошлого века [13].

Шпинель (MgAl_2O_4) является второстепенным породообразующим минералом в изученном шлаке, его содержание не превышает 10-15 об.% (см. рис. 2-3). Он обычно приурочен к индивидам хибонита, часто обрастая их. Минерал в основном бесцветный, реже имеет белую окраску. В пустотах кристаллы размером до 3 мм в диаметре, сложены хорошо образованными октаэдрами и их двойниками по $\{111\}$. По данным микронзондового анализа минерал уверенно определяется как шпинель (табл. 2, анализы 1-3). Из более-менее значимых примесей в минерале отмечается только кальций (CaO до 0,2 мас.%). Шпинель похожего состава отмечалась нами в ферровольфрамовых шлаках из этого же Ключевского завода [14]. В то же время в шлаках производства хрома шпинель отличается присутствием до 5,6 мас.% Cr_2O_3 [8]. В природных условиях данный минерал встречается достаточно часто, он характерен для магнезиальных скарнов [15] и различных метеоритов [16].

Корунд (Al_2O_3) является второстепенным породообразующим минералом шлака с содержанием не более 5 об.%. Он, как и хибонит, образует пластинчатые индивиды размером до 100-150 мкм в массе Са-Al-оксидбората (см. рис. 3). Никаких минеральных включений корунд не содержит. По химическому составу (см. табл. 2, анализы 4-6) отличается своей чистотой, то есть практически не имеет примесей. При этом красный корунд из

шлаков производства хрома из этого же Ключевского завода содержит от 1,5 до 29 мас.% Cr_2O_3 [8], а синяя разновидность из ферротитановых шлаков имеет примесь титана до 3,7 мас.% TiO_2 [7]. В целом корунд является очень распростра-

ненным минералом в природе, встречаясь в широких физико-химических условиях – от магматических до гидротермальных систем. При этом в парагенезисе с хибонитом он отмечается только в метаморфических породах [17] и метеоритах [11].

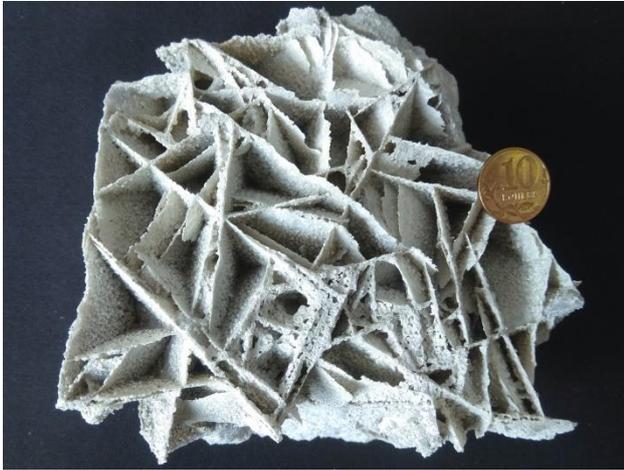


Рис. 1. Внешний вид шлака Ключевского завода с пластинчатыми кристаллами хибонита. Фото В.С. Пономарева

Fig. 1. Appearance of slag from the Klyuchevsky plant with lamellar crystals of hibonite. Photo by V.S. Ponomarev

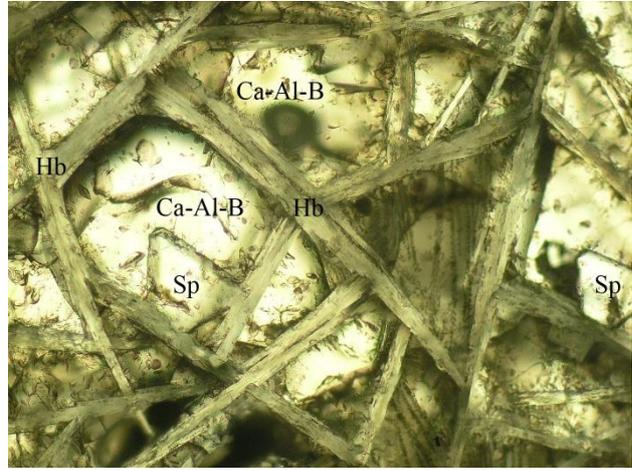


Рис. 2. Хибонит (Hb), шпинель (Sp) и Ca-Al-оксиборат (Ca-Al-B) в матрице шлака. Фото шлифа, без анализатора, размер поля 3 мм

Fig. 2. Hibonite (Hb), spinel (Sp) and Ca-Al-oxaborate (Ca-Al-B) in a slag matrix. Photo of the section, without the analyzer, the field size is 3 mm

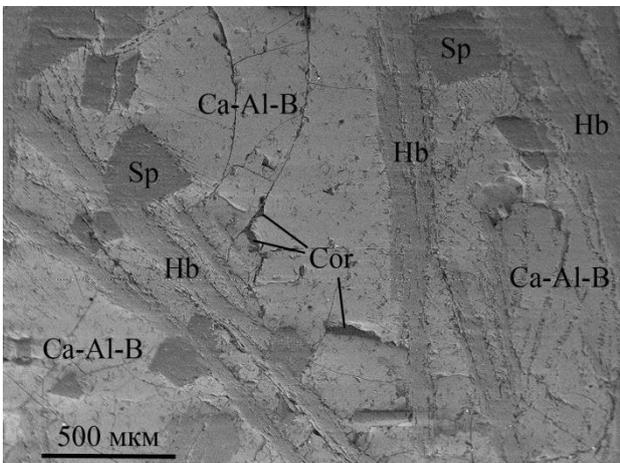


Рис. 3. Хибонит (Hb), шпинель (Sp), корунд (Cor) и Ca-Al-оксиборат (Ca-Al-B) в матрице шлака. BSE-изображение, CAMECA SX 100

Fig. 3. Hibonite (Hb), spinel (Sp), corundum (Cor) and Ca-Al-oxaborate (Ca-Al-B) in a slag matrix. BSE image, CAMECA SX 100

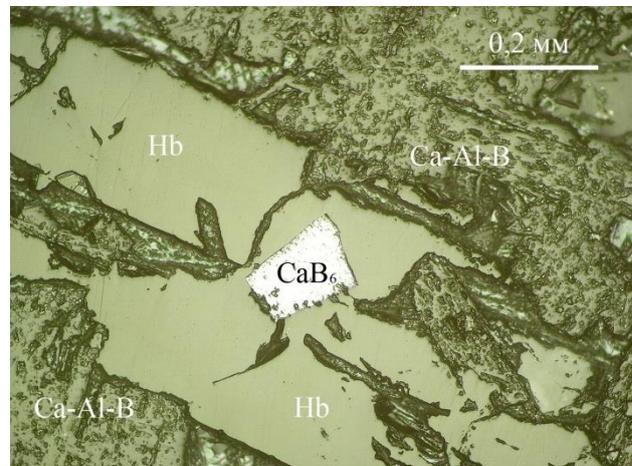


Рис. 4. Включение гексаборида кальция (CaB_6) в хибоните (Hb) среди Ca-Al-оксибората (Ca-Al-B). Фото шлифа на отражение

Fig. 4. Inclusion of calcium hexaboride (CaB_6) in hibonite (Hb) among Ca-Al-oxaborate (Ca-Al-B). Photo of the section for reflection

Таблица 1. Химический состав хибонита и Ca-Al-оксибората, мас. %

Table 1. Chemical composition of hibonite and Ca-Al-oxborate, wt. %

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	F	Cl	Сумма
Хибонит										
1	0,03	0,01	89,54	–	0,70	9,16	0,02	–	–	99,46
2	0,03	0,03	89,32	–	0,42	9,04	0,01	–	–	98,85
3	0,04	0,01	89,60	–	0,50	9,07	–	–	–	99,22
4	0,04	0,04	90,09	–	0,48	8,96	–	–	–	99,61
Ca-Al-оксиборат										
5	0,56	0,06	27,27	24,94	1,11	41,87	1,13	1,82	0,64	99,40
6	–	0,02	28,39	25,13	1,18	42,07	1,04	1,78	0,64	100,25
7	0,56	0,07	30,03	24,64	1,05	40,85	1,14	1,99	0,60	100,93
Кристаллохимические формулы в пересчете на количество атомов кислорода										
1	$(Ca_{1,10}Mg_{0,08})_{1,18}Al_{11,85}O_{19}$									
2	$(Ca_{1,09}Mg_{0,05})_{1,14}Al_{11,88}O_{19}$									
3	$(Ca_{1,09}Mg_{0,06})_{1,15}Al_{11,88}O_{19}$									
4	$(Ca_{1,07}Mg_{0,05})_{1,12}Al_{11,89}O_{19}$									
5	$(Ca_{1,09}Al_{0,78}Na_{0,05}Mg_{0,03})_{1,95}[B_{1,04}Si_{0,01}]_{1,05}O_3](O_{0,83}F_{0,14}Cl_{0,03})_{1,00}$									
6	$(Ca_{1,08}Al_{0,80}Na_{0,05}Mg_{0,03})_{1,96}[B_{1,04}O_3](O_{0,83}F_{0,14}Cl_{0,03})_{1,00}$									
7	$(Ca_{1,04}Al_{0,86}Na_{0,05}Mg_{0,02})_{1,97}[B_{1,01}Si_{0,01}]_{1,02}O_3](O_{0,83}F_{0,15}Cl_{0,02})_{1,00}$									

Таблица 2. Химический состав шпинели и корунда, мас. %

Table 2. Chemical composition of spinel and corundum, wt. %

Номер анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма	
Шпинель										
1	0,06	0,01	71,90	–	0,01	0,04	28,64	0,16	100,82	
2	0,04	–	71,72	0,05	0,02	0,03	28,04	0,06	99,96	
3	0,05	0,02	71,94	0,05	0,01	–	28,65	0,14	100,86	
Корунд										
4	0,07	–	99,62	–	–	–	0,03	0,02	99,74	
5	0,01	–	99,91	0,01	–	–	0,03	0,01	99,97	
6	0,03	0,02	99,96	–	0,03	–	0,01	–	100,05	
Кристаллохимические формулы в пересчете на количество атомов кислорода										
1-3 _{ср.зн.}	$Mg_{1,00}Al_{2,00}O_4$									
4-6 _{ср.зн.}	$Al_{2,00}O_3$									

Гексаборид кальция (CaB₆) является главным акцессорным минералом в изученном шлаке. Он образует отдельные и относительно крупные, размером до 200 мкм, черные кристаллы изометричного облика (см. рис. 4). Под пучком микронзонда сильно люминесцирует. Химический состав минерала (табл. 3, анализы 1-3) соответствует эталонному гексабориду кальция. Какие-либо примеси отсутствуют. В природе минерал с таким составом пока не установлен, но он был синтезирован еще в начале прошлого века [18].

Тетраборид тримарганца (Mn₃B₄) также является акцессорным минералом в шлаке, но встречается реже, чем гексаборид кальция. Он образует удлиненные, видимо призматические индивиды и их сростки размером до 50-100 мкм. Химический состав минерала сильно варьирует от чисто марганцевого борида (см. табл. 3, анализы 4-6) до марганцево-железистого (см. табл. 3, анализы 7-9), но при этом он хорошо рассчитывается на тетраборид тримарганца. Интересно, что в железистых разностях количество железа занимает 1/3 часть

позиции марганца и формула приобретает следующий вид – $(Mn_2Fe)_3B_4$. В бориде отмечаются примеси хрома (Cr до 2,2 мас.%), меди (Cu до 0,9 мас.%), кальция (Ca до 0,7 мас.%), алюминия (Al до 0,7 мас.%) и циркония (Zr до 0,7 мас.%). В природе минерал с таким составом пока не установлен, но он был синтезирован в 1950 году [19].

Хромферид ($Fe_{15}Cr_2$) является единственным аксессуарным интерметаллидом в шлаке. Он составляет мелкие округлые зерна размером до 40-50 мкм по всей матрице породы. По данным микронзондового анализа имеет следующий химический состав (в мас.%, среднее из 3-х анализов): Cr – 11,25; Fe – 77,86; Mn – 8,86; Cu – 0,61; Ca – 0,76; сумма 99,34. Пересчет на кристаллохимическую формулу ($Fe_{13,15}Mn_{1,50}Ca_{0,20}Cu_{0,10}$) $_{14,95}Cr_{2,05}$ показывает, что этот состав полностью соответствует хромфериду. Интересным фактом является значительная примесь марганца в минерале, что позволяет предположить существование марганцевого аналога хромфериды. Пока такое соединение не описано. В природе хромферид встречается достаточно редко, установлен среди габброидов [20] и гипербазитов [21], при этом он является характерным минералом для феррохромовых шлаков [22].

Кроме того, ранее нами [23] в данных борных шлаках были установлены необычные хлоралюминаты кальция и калия, которые в природе пока не установлены.

Хлоралюминат калия ($K_4[AlO_2]Cl_3$) обнаружен в виде скелетных кристаллов размером до 20-25 мкм в матрице хибонита. Микронзондовые анализы минерала показали значимые количества калия, глинозема и хлора: K_2O варьирует от 48 до 51 мас.%, Al_2O_3 – в пределах 12-14 мас.% и Cl – 32-37,5 мас.%. Из примесей отмечаются кальций (CaO до 2,85 мас.%) и натрий (Na_2O до 1,58 мас.%). Пересчет на кристаллохимическую формулу следующий: $(K_{3,73}Ca_{0,17}Na_{0,08})_{3,98}[Al_{0,95}O_2]Cl_{3,07}$.

Хлоралюминат кальция ($Ca_2[AlO_3]Cl$) обнаружен в пустотах шлака в виде белых сплошных масс и агрегата длиннопризматических кристаллов размером до 40 мкм в длину. Полученные анализы показали значимые количества Ca, Al и Cl в минерале, при этом CaO варьирует от 52 до 54 мас.%, Al_2O_3 – в пределах 29-31 мас.% и Cl – 14,5-14,7 мас.%. Из примесей в минерале отмечается сера (SO_3 до 2,3 мас.%). Пересчет на кристаллохимическую формулу следующий: $Ca_{1,96}[Al_{1,15}O_3](Cl_{0,84}S_{0,05})_{0,89}$.

Таблица 3. Химический состав боридов, мас.%.
Table 3. Chemical composition of borides, wt. %

Номер анализа	Ca	Cu	B	Al	Zr	Cr	Mn	Fe	Сумма
1	38,09	–	61,72	–	–	–	–	0,02	99,83
2	37,92	0,02	61,43	–	–	0,02	–	0,02	99,41
3	38,07	–	62,01	–	–	0,01	0,01	0,02	100,12
4	0,67	0,86	20,81	0,11	0,20	0,44	76,07	0,35	99,51
5	0,73	0,15	20,59	0,11	0,65	0,26	76,12	0,28	98,89
6	0,23	0,68	20,71	0,66	0,59	0,42	76,31	0,12	99,72
7	0,03	0,25	20,39	0,12	0,13	2,15	49,18	27,02	99,27
8	0,02	0,48	20,72	0,31	0,10	1,87	48,26	28,55	100,31
9	0,02	0,36	20,64	0,27	0,07	1,75	48,21	28,19	99,51
Кристаллохимические формулы в пересчете на 7 атомов									
1-3 ср.зн.	$Ca_{1,00}B_{6,00}$								
4	$(Mn_{2,89}Ca_{0,04}Cu_{0,03}Cr_{0,02}Fe_{0,01})_{2,99}B_{4,01}$								
5	$(Mn_{2,91}Ca_{0,04}Zr_{0,02}Cu_{0,01}Cr_{0,01}Fe_{0,01})_{3,00}B_{4,00}$								
6	$(Mn_{2,89}Al_{0,05}Cu_{0,02}Cr_{0,02}Zr_{0,01}Ca_{0,01}Fe_{0,01})_{3,01}B_{3,99}$								
7	$(Mn_{1,89}Fe_{1,02}Cr_{0,09}Al_{0,01}Cu_{0,01})_{3,02}B_{3,98}$								
8	$(Mn_{1,83}Fe_{1,06}Cr_{0,08}Al_{0,02}Cu_{0,02})_{3,01}B_{3,99}$								
9	$(Mn_{1,84}Fe_{1,06}Cr_{0,07}Al_{0,02}Cu_{0,01})_{3,00}B_{4,00}$								

Описанная нами минералогия и установленные аксессуарные бориды позволяют уверенно говорить о том, что изученные шлаки являются отходами производства ферробора, который и в настоящее время выплавляется на Ключевском заводе. Химический состав шлака ферроборного производства с данного завода следующий (в вес.%): Al_2O_3 – 63-71,3; CaO – 15,6-18,7; V_2O_5 – 7-9,1; SiO_2 – 0,4; FeO – 1,1-1,6; MgO – 6-10 (дано по [2]). Минеральный состав (был установлен петрографическим и рентгенофазовым методами): кальциевый алюмоборат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot V_2O_5$, корунд, борсодержащая стеклофаза $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nV_2O_5$, шпинель и FeV (дано по [2]). Как видно из полученных нами данных, минералогия борных шлаков Ключевского завода гораздо более разнообразная и совсем не такая, особенно в аксессуарной минерализации.

Интересной особенностью изученного шлака является наличие бориды марганца вместо выплавляемого продукта – бориды железа. По всей видимости, это связано с тем, что более легкоплавкий марганец в отличие от железа «ушел» в шлаковый расплав. При этом часть железа всё же попала в шлак в виде хромфериды и значительной примеси в бориде марганца.

Температуру кристаллизации этих шлаков сложно оценить, так как в изученной породе нет надежных минералов-индикаторов. При этом гексаборид кальция в борокарбидной системе синтезируют в диапазоне 1400-1650°C [24]. Это хорошо соответствует сведениям самого предприятия (по [2]), по данным которого температура плавления/кристаллизации шлаков ферробора оценивается в пределах 1350-1460°C.

В целом изученный шлак можно пускать в дополнительную переработку. При использовании магнитной сепарации можно легко выделить бориды марганца и железа, которые далее пойдут в металлургический передел. Гексаборид кальция как твердый минерал является хорошим абразивным материалом, а также обладает огнеупорными, противокислотными и нейтронно-поглощающими свойствами. Хибонит и корунд, в силу высокой твердости, тоже можно использовать в качестве абразивного материала.

Заключение

Таким образом, впервые изучена минералогия борсодержащих шлаков Ключевского завода ферросплавов. Установлено, что они сложены хибонит-Са-Аl-оксиборатовым агрегатом со значительным содержанием шпинели, корунда и

присутствием различных боридов, а также хромфериды и хлоралюминатов кальция и калия. Данные шлаки являются отходами ферроборного производства, а температура их образования оценивается в узких пределах – 1350-1460°C.

Список источников

1. Ключевской завод ферросплавов: к 75-летию Ключевского завода ферросплавов. Энциклопедия / под ред. Н.В. Кузьмина. 2-е изд., перераб. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2016. 519 с.
2. Техногенное минеральное сырье Урала: монография / Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Коротеев В.А., Макаров А.Б., Григорьев В.Г., Гильварг С.И., Абызов В.А., Абызов А.Н., Табулович Ф.А. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 332 с.
3. Лапин В.В., Курцева Н.Н., Острогорская О.П. О шпинели, корунде (рубине) и своеобразном «β-глиноземе» в алюминотермических шлаках // Труды ИГЕМ АН СССР. 1958. Вып. 30. С. 124-133.
4. Макаров А.Б., Талалай А.Г. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172-176.
5. Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Гильварг С.И. Малотоннажные алюминотермические шлаки ОАО «Ключевской завод ферросплавов» // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. №4-5. С. 60-68.
6. Ерохин Ю.В. Минералогия глиноземистого шлака Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза. 2012. №13. С. 65-75.
7. Ерохин Ю.В., Берзин С.В. Сапфир-хибонитовый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза. 2014. №15. С. 70-81.
8. Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Михеева А.В. Шпинелевый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза. 2018. №19. С. 70-80.
9. Sandiford M., Santosh M.A. granulite facies kalsilite-leucite-hibonite association from Punalur, Southern India // Mineralogy and Petrology. 1991, vol. 43, pp. 225-236.
10. Rakotondrazafy M.A.F., Moine B., Cuney M. Mode of formation of hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$) within the U-Th skarns from the granulites of S-E Madagascar // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996, vol. 123, pp. 190-201.
11. Simon S.B., Davis A.M., Grossman L., McKeegan K.D. A hibonite-corundum inclusion from Murchison: a first-generation condensate from the Solar Nebula // Meteoritics and Planetary Science. 2002, vol. 37, pp. 533-548.
12. Hainschwang T., Notari F., Massi L., Armbruster T., Rondeau B., Fritsch E., Nagashima M. Hibonite: a new gem mineral // Gems and Gemology. 2010, vol. 46, no. 2, pp. 135-138.
13. Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В. О кристаллических структурах кальциоборита

- $\text{Ca}_2[\text{BO}_3\text{BO}]_2$ и синтетического бороалюмината кальция $2\text{CaAl}[\text{BO}_3]\text{O} = \text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{BO}]_2$ // Доклады АН СССР. 1980. Т. 251. С. 1122-1123.
- Ерохин Ю.В., Пономарев В.С. Вещественный состав шлаков ферровольфрамового производства Ключевского завода (Средний Урал) // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2022. Т. 20. №2. С. 44-52.
 - Лебедев А.М., Сумин Н.Г. О красной шпинели из Слюдянки // Труды Минералогического музея АН СССР. 1952. Вып. 4. С. 149-151.
 - Björnberg K., Schmitz B. Large spinel grains in a CM chondrite (Acfer 331): Implications for reconstructions of ancient meteorite fluxes // Meteoritics and Planetary Science. 2013, vol. 48, no. 2, pp. 180-194. doi:10.1111/maps.12050
 - Rajesh V.J., Arai S., Santosh M., Tamura A. LREE-rich hibonite in ultrapotassic rocks in Southern India // Lithos. 2010, vol. 115, pp. 40-50.
 - Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
 - Kiessling R. The borides of manganese // Acta Chemica Scandinavica. 1950, vol. 4, pp. 146-159.
 - Новые природные интерметаллические соединения железа и хрома – хромферид и ферхромид / Новгородова М.И., Горшков А.И., Трубкин Н.В., Цепин А.И., Дмитриева М.Т. // Записки ВМО. 1986. Ч. 115. Вып. 3. С. 355-359.
 - Мариинскит BeCr_2O_4 – новый минерал, хромовый аналог хризоберилла / Паутов Л.А., Попов М.П., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Карпенко В.Ю. // Записки РМО. 2012. Ч. 141. Вып. 6. С. 43-62.
 - Panda C., Biswal S.S., Dash P., Jena T., Panda K.C., Sahu D. Study of chromium immobilization behavior in unbound and concrete bound ferrochromium slag // Journal of Material Cycles and Waste Management. 2022, vol. 24, pp. 528-539. doi:10.1007/s10163-021-01337-x
 - Ерохин Ю.В., Пономарев В.С. Хлоралюминаты в шлаках производства ферробора из Ключевского завода // Минералогия техногенеза. 2020. № 21. С. 101-109.
 - Совместный синтез гетерофазных порошков в системе $\text{CaB}_6 - \text{TiB}_2$ / Несмелов Д.Д., Лысенков А.С., Данилович Д.П., Коцарь Т.В., Орданьян С.С. // Новые огнеупоры. 2018. №10. С. 31-36.
 - related mineral raw materials of the Urals: monograph]. Yekaterinburg: Editorial and Publishing Unit of the Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 2013, 332 p. (In Russ.)
 - Lapin V.V., Kurtseva N.N., Ostrogorskaya O.P. On spinel, corundum (ruby) and a kind of “ β -alumina” in aluminothermic slags. *Trudy IGEM AN SSSR* [Proceedings of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Academy of Sciences of the USSR]. 1958;30:124-133. (In Russ.)
 - Makarov A.B., Talalay A.G. Industry-related mineral deposits and their ecological role. *Litosfera* [Lithosphere]. 2012;(1):172-176. (In Russ.)
 - Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Gilvarg S.I. Low production volume aluminothermic slags of OJSC Klyuchevsky Ferroalloy Plant. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics]. 2015;(4-5):60-68. (In Russ.)
 - Erokhin Yu.V. Mineralogy of aluminous slag of the Klyuchevsky Ferroalloy Plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis]. 2012;(13):65-75. (In Russ.)
 - Erokhin Yu.V., Berzin S.V. Sapphire-hibonite slag from the Klyuchevsky Ferroalloy Plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis]. 2014;(15):70-81. (In Russ.)
 - Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Mikheeva A.V. Spinel slag from the Klyuchevsky Ferroalloy Plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis]. 2018;(19):70-80. (In Russ.)
 - Sandiford M., Santosh M. A granulite facies kalsilite-leucite-hibonite association from Punalur, Southern India. *Mineralogy and Petrology*. 1991;43:225-236.
 - Rakotondrazafy M.A.F., Moine B., Cuney M. Mode of formation of hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) within the U-Th skarns from the granulites of S-E Madagascar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1996;123:190-201.
 - Simon S.B., Davis A.M., Grossman L., McKeegan K.D. A hibonite-corundum inclusion from Murchison: a first-generation condensate from the Solar Nebula. *Meteoritics and Planetary Science*. 2002;37:533-548.
 - Hainschwang T., Notari F., Massi L., Armbruster T., Rondeau B., Fritsch E., Nagashima M. Hibonite: a new gem mineral. *Gems and Gemology*. 2010;46(2):135-138.
 - Egorov-Tismenko Yu.K., Simonov M.A., Belov N.V. On crystal structures of calcioborite $\text{Ca}_2[\text{BO}_3\text{BO}]_2$ and synthetic calcium boroaluminate $2\text{CaAl}[\text{BO}_3]\text{O} = \text{Ca}_2[\text{AlO}_3\text{BO}]_2$. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences]. 1980;251:1122-1123. (In Russ.)
 - Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S. Material composition of slags of ferrotungsten production from the Klyuchevsky Plant (the Middle Urals). *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2022;20(2):44-52. (In Russ.)

References

- Kuzmin N.V. *Klyuchevsky zavod ferrosplavov: k 75-letiyu Klyuchevskogo zavoda ferrosplavov. Entsiklopediya* [Klyuchevsky Ferroalloy Plant: to the 75th Anniversary of the Klyuchevsky Ferroalloy Plant. Encyclopedia]. Yekaterinburg: Ural Worker Publishing House, 2016, 519 p. (In Russ.)
- Perepelitsyn V.A., Rytvin V.M., Koroteev V.A., Makarov A.B., Grigoriev V.G., Gilvarg S.I., Abyzov V.A., Abyzov A.N., Tabulovich F.A. *Tekhnogennoe mineralnoe syrie Urala: monografiya* [Industry-

15. Lebedev A.M., Sumin N.G. On red spinel from Slyudyanka. *Trudy Mineralogicheskogo muzeya AN SSSR* [Proceedings of the Mineralogical Museum of the USSR Academy of Sciences]. 1952;4:149-151. (In Russ.)
16. Björnberg K., Schmitz B. Large spinel grains in a CM chondrite (Acfer 331): Implications for reconstructions of ancient meteorite fluxes. *Meteoritics and Planetary Science*. 2013;48(2):180-194. DOI:10.1111/maps.12050
17. Rajesh V.J., Arai S., Santosh M., Tamura A. LREE-rich hibonite in ultrapotassic rocks in Southern India. *Lithos*. 2010;115:40-50. DOI:10.1016/j.lithos.2009.11.004
18. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. *Boridy* [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975, 376 p. (In Russ.)
19. Kiessling R. The borides of manganese. *Acta Chemica Scandinavica*. 1950;4:146-159.
20. Novgorodova M.I., Gorshkov A.I., Trubkin N.V., Tsepina A.I., Dmitrieva M.T. New natural intermetallic compounds of iron and chromium – chromferide and ferchromide. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva* [Proceedings of the All-Union Mineralogical Society]. 1986;115(3):355-359. (In Russ.)
21. Pautov L.A., Popov M.P., Erokhin Yu.V., Khiller V.V., Karpenko V.Yu. Mariinite BeCr_2O_4 – a new mineral, a chromium analogue of chrysoberyl. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]. 2012;141(6):43-62. (In Russ.)
22. Panda C., Biswal S.S., Dash P., Jena T., Panda K.C., Sahu D. Study of chromium immobilization behavior in unbound and concrete bound ferrochromium slag. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2022;24:528-539. DOI:10.1007/s10163-021-01337-x
23. Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S. Chloraluminates in slags produced from ferroboron from the Klyuchevsky plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis]. 2020;(21):101-109. (In Russ.)
24. Nesmelov D.D., Lysenkov A.S., Danilovich D.P., Kotsar T.V., Ordanyan S.S. Joint synthesis of heterophase powders in the CaB_6 – TiB_2 system]. *Novye ognepory* [New Refractories]. 2018;(10):31-36. (In Russ.)

Поступила 16.05.2023; принята к публикации 08.06.2023; опубликована 25.09.2023
Submitted 16/05/2023; revised 08/06/2023; published 25/09/23

Пономарев Владимир Сергеевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

Ерохин Юрий Викторович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

Фаррахова Надежда Николаевна – научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Email: atlantida21@mail.ru. ORCID 0000-0002-3067-4044

Vladimir S. Ponomarev – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

Yury V. Erokhin – PhD (Geology and Mineralogy), Lead Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

Nadezhda N. Farrakhova – Researcher, Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. Email: atlantida21@mail.ru. ORCID 0000-0002-3067-4044