

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФАЗОВИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА ПЕЩНИ МЕТАЛУРГИЧНИ ШЛАКИ ОТ ПРОИЗВОДСТВОТО НА МЕД

**Ирена Михайлова**

*Химико-технологичен и металургичен университет, 1756 София; irena@uctm.edu*

**РЕЗЮМЕ.** В представеното изследване е установен актуалният (2006 - 2009 г) химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от медни шлаки от топлинна пещ. За изследването на медните шлаки са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA), светлинна микроскопия в отразена светлина. Шлаките се характеризират с висока кристализационна способност. Минералната асоциация, характерна за изследваните образци включва фаялит, магнетит, медно-сулфидни включения и силикатно стъкло. Химичният състав на кристалните фази е променлив и сложен, поради включването на редица компоненти като изоморфни примеси. Установени и илюстрирани са характерни микроструктури на изследваните образци от медни шлаки. Законодателството, свързано с опазване на околната среда, изисква съхраняване на ландшафта и нарастване на преработката и оползотворяването на отпадъците. Това, както и амбицията да се намали използването на природни суровини води до повишен интерес към използване на алтернативни материали. Изследването на минералния състав и структурата на медните шлаки е от значение за комплексното им оползотворяване и опазване на околната среда.

### INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF METALLURGICAL SMELTER COPPER SLAGS

*Irena Mihailova*

*University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia; irena@uctm.edu*

**ABSTRACT.** In the presented article the actual (2006-2009) chemical, phase composition and microstructure of the metallurgical smelter copper slags have been investigated. A mineralogical characterization of flash smelting slags, using chemical analyses, X-ray diffraction (XRD), reflected light microscopy, Electron Probe Micro Analysis (EPMA), was made. The crystallization ability of the studied samples is high. The investigated samples consist of fayalite, magnetite, chalcocite and silicate glass as the composition of the mineral association. The chemical compositions of the recognized crystalline phases are variable and complex, because some components are included as isomorphous impurities. The microstructures of the investigated metallurgical smelter copper slags are presented. Environmental legislation, like stricter regulations for landfills and increasing recycling and utilization of secondary materials, as well as an ambition to decrease the use of natural materials, have increased the interest for the use of alternative materials. The mineralogical composition and morphology of solidified copper slags are of interest for complex slag utilization and for environment.

### Въведение

Началото на интензивни минераложки изследвания на техногенни обекти в областта на металургията, енергетиката и промишлеността (силикатна и химическа) в България е поставено през 1960 г. (Маврудчиев, 2005). Тези обекти продължават да са актуални и днес. В резултат на индустриалното развитие на България през последните десетилетия са натрупани огромни количества твърди отпадъци. Те се вписват в геоморфологията на страната, влияят върху екологията на жизнената среда. За правилното оценяване на твърдите отпадъци като замърсители на околната среда те трябва да бъдат характеризирани детайлно в химико-минераложко отношение. Някои от тези отпадъци поради огромните си количества представляват интерес и като алтернативни източници за замяна на редица природни суровини поради тяхната невъзобновяемост. Най-често, когато се обсъжда въпросът за оползотворяването на промишлените отпадъци се търсят възможности за влагането им главно в синтеза на редица силикатни материали, като едни от многотонажните производства (Бабачев, 1980; Бояджиева, Иванов, 1982).

Голямо значение имат, когато става дума за правилното им оползотворяване, химичният състав и микроструктурата на неорганичните твърди отпадъци. Освен това невъзобновяемостта на природните ресурси от полезни изкопаеми налага да се търсят алтернативни източници и на допълнителни желязосъдържащи суровини. Редица промишлени отпадъци, като пиритни угарки от производството на сярна киселина, пещни и конверторни шлаки от цветната металургия, някои пепели от ТЕЦ, и др. съдържат повишени количества желязо. За решаване на въпроса за оползотворяването на тези отпадъци като допълнителни вторични източници за добив на желязо много важно е да се знаят вида на желязосъдържащите минерали и структурните им отношения с другите фази в твърдите отпадъци (Ставракева, 2000).

Изследването на шлаките, получаващи се при производството на цветни метали, е от особено значение за разширяване на суровината база, за повишаване извличането на полезните елементи, за комплексно оползотворяване на суровините и опазване на околната среда. Така например по актуални данни само от

производството на мед годишно в глобален мащаб се получават 19 милиона тона пещна шлака и 7 тона конверторна.

Химичният и минералният състав на шлаките варира в известни граници в зависимост от изходната суровина и металургичния процес. От Иванов и др. (1967; 1990) са проведени системни изследвания върху фазовия състав и структурата на медни шлаки в периода 1966 -1990 г. Главните минерални фази, установени в медните шлаки са фаялит и магнетит, но са установени и редица други кристални фази – сулфидни агрегати със сложен и променлив състав, свободна мед, остатъчно силикатно стъкло. Механичните загуби на мед в медните шлаки се обуславят преди всичко от наличието на частици свободна мед и сулфиди. Установени са изключително разнообразни микроструктури, но обща характерна особеност за всички типове шлаки е доминиращата скелетна форма на растеж на кристалите. Структурните изследвания свидетелстват за силно изразена микрохетерогенност на шлаковата стопилка.

Каква е ситуацията в България днес? От една страна от досегашната експлоатация са се натрупали на табана значителни количества отпадни шлаки, чието оползотворяване би имало екологичен и икономически ефект. От друга страна в резултат на разработена технология медните шлаки, получавани понастоящем се подлагат на повторно флотирание за извличане на медта от тях. За целта огнетечната шлака се охлажда в ями, при което медта остава в състояние, при което може да се извлича повторно. От тях се получават меден концентрат и фаялитов отпадък. Изследването на тези шлаки е от значение за оптимизиране на преработката им, за повишаване на степента на извличане на полезните компоненти и за приложение на отпадъка, получен след флотацията им.

### Експериментални методи

За изследването на образци от шлаките са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (EPMA) , светлинна микроскопия в отразена светлина. РФА е проведен с апарат "Philips" с Cu-анод на рентгеновата тръба. Изследванията в отразена светлина са проведени с микроскоп Laboval-Pol-U на фирмата "Carl Zeiss" Jena. EPMA са извършени на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF с рентгенов микроанализатор TRACOR NORTHERN TN-2000, чрез енергийно дисперсивна система. Използвани са еталони на фирмата JEOL. В колона (елементи) на таблиците, в които са представени резултатите от EPMA са представени елементите, които са заложили като еталони при съответния анализ и са регистрирани в изследваната проба. Апаратурата не отчита количеството кислород, затова в колоните (wt.%) сумите са под 100%. Остатъкът до 100% се дължи преимуществено на съдържанието на кислород. Колоната (atom.%) представя установените количества, преизчислени в атомни % до сума 100%.

### Резултати и дискусия

Представените резултати обобщават експериментални изследвания, проведени през периода 2006-2009 г. На таблица 1 е представен обобщен химичен състав за изследваните образци от шлака от топилна пещ.

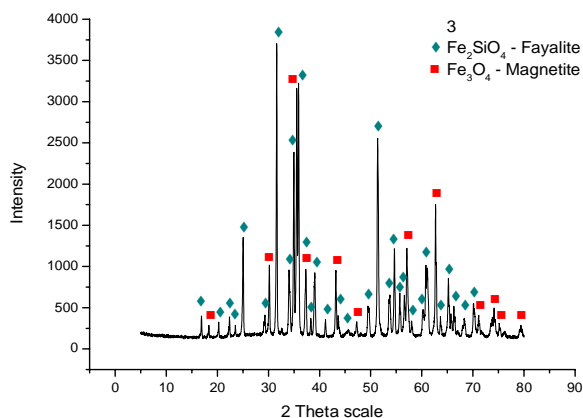
Таблица 1

Химичен състав на образци от шлака от топилна пещ

компонент	количество, wt. %
Cu	1.21 – 1.33
Fe	40.05 – 47.00
Pb	0.050 – 0.074
Zn	0.25 – 0.52
Ni	0.001 – 0.003
Co	0.007 – 0.010
As	0.026 – 0.086
Sb	0.009 – 0.023
Bi	0.014 – 0.033
Mo	0.11 – 0.13
Cd	0.004 – 0.013
S	1.24 – 1.78
SiO <sub>2</sub>	26.67 – 27.23
CaO	0.40 – 1.91
MgO	0.03 – 0.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34 – 4.04

Фазовият състав на образците е определен въз основа на резултатите от рентгенофазов анализ (РФА). Задачата на приложения рентгенофазов анализ е идентификация на кристалните фази по техните рентгенодифракционни данни. Интерпретацията на данните от РФА е проведена чрез сравнение на експерименталните данни с еталонни от базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

Рентгенограмите са близки помежду си и въз основа на сравнението им със съответни еталонни данни за магнетит и фаялит категорично може да се потвърди присъствието на тези кристални фази в изследваните образци. Забелязва се, че степента на кристалинност на образците е сравнително близка, но има различие в интензитета на дифракционните максимуми на гореспоменатите две кристални фази. Основните различия в рентгенограмите са свързани с различни количествени фазови съотношения. Забелязва се и нарастване на интензитета на отделни дифракционни максимуми на фаялита в някои образци, което обаче не зависи от количеството на съответната фаза в образеца, а вероятно е свързано със структуриране на образеца в частност с формата на фаялитовите кристали. С помощта на компютърна програма за фазова идентификация – Match е определено количественото съотношение между фаялита и магнетита в образците от шлаки. Получените резултати за медната шлака от топилна пещ за масовото отношение фаялит:магнетит са в рамките от 77:23 до 88:12. Във всички изследвани образци доминиращата кристална фаза е фаялит. Типична рентгенограма на образец от пещна шлака е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Рентгенодифракционни данни на образец от шлага от топилна пещ

При анализ на рентгенодифракционните данни се установява, че стойностите на междуплоскостните разстояния ( $d$ ), съответстващи на фаялит са много близки до еталона за чиста фаза железен силикат – фаялит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (PDF 34-178). Това е валидно за всички изследвани образци. Те не се различават чувствително помежду си, в най-висока степен съответствуват на този еталон, както показват резултатите от проведената идентификация на кристалните фази с компютърна програма Match. Това може да се счита за доказателство в подкрепа на твърдението, че въпреки че фаялитът се образува в сложна многокомпонентна система и е възможно да включва в структурата си и други компоненти като изоморфни примеси то тези примеси не са в значително количество. В противен случай това щеше да се отрази на параметрите на елементарната клетка на кристалната решетка и респективно на междуплоскостните му разстояния. Това е валидно и за магнетита. Най-близки до експерименталните му рентгенодифракционни данни са следните еталони за железен оксид – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; PDF 75-0033 и PDF 87-246. В еталона PDF 75-0033 съдържанието на желязо в формулата на магнетита отговаря на стехиометричното т.е. 3, а за PDF 87-246 то е 2.90 и съответната формула е  $\text{Fe}_{2.90}\text{O}_4$ . Тези резултати могат да се свържат както с повишено съдържание на  $\text{Fe}^{3+}$  в сравнение със стехиометричното, така и с наличието на изоморфни примеси в шпинелната кристална решетка.

След като установените на рентгенограмите дифракционни максимуми се отнесат към горепосочените фази – фаялит и магнетит, остават пикове с незначителен интензитет при следните стойности на  $2\theta$ : 27.50; 29.74; 30.73; 42.20; 42.70; 43.10, 44.73; 89.75. Тези дифракционни максимуми са свързани с присъстващите в шлагите от топилна пещ сулфидни фази на медта и желязото. По тях не може достоверно да се регистрира присъствието на допълнителни кристални фази. Това е разбираемо като се има в предвид границата на чувствителност на метода – да се установяват кристални фази присъстващи в количество над 5% в изследваните проби, както и сложността на рентгенодифракционната картина и вероятното припокриването на пикове.

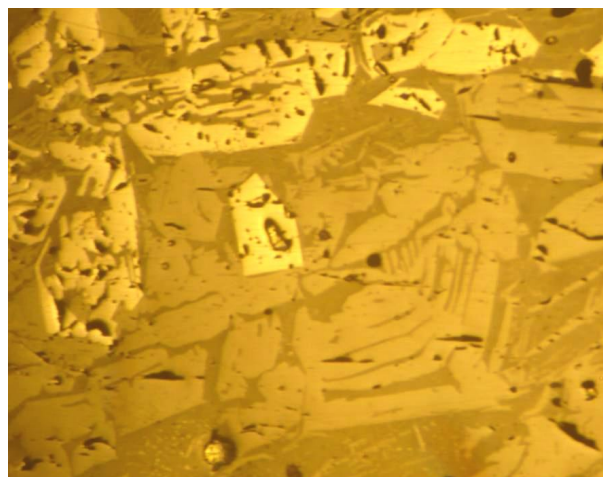
За изследване на микроструктурата на образците са проведени наблюдения в отразена светлина. Характерни микроструктури на образци от шлаг от топилна пещ са представени на фиг. 2-10. Резултатите от микроскопските наблюдения са в съответствие с резултатите от РФА и потвърждават присъствието на фаялит и магнетит като основни кристални фази в образците. Освен тях се установяват сулфидни включения и силикатна стъклофаза, а в някои от образците и частици метална мед.

Фаялитът е доминиращата кристална фаза във всички образци и е представен от удължени предимно призматични (плочести) кристали. По посока на удължението си големите фаялитови кристали достигат 1-2 mm и могат да се забележат в полираните образци и с просто око. Характерни са скелетни форми на кристалите, но се установяват и напълно изградени идиоморфни кристали. В образци, които са взети от течната шлага (с лъжица) се забелязва еднообразна предпочитана ориентировка на фаялитовите кристали, перпендикулярно на охладената повърхност. На снимките е по-светъл от стъклофазата. При растежа си фаялитовите кристали захващат сулфидните капки, характерни са и включения от стъклофазата. Освен като едри кристали фаялитът е включен и в стъкловидната обща маса като фини дендрити – фаялит втора генерация. Влиза в разнообразни структурни взаимоотношения с магнетита, които говорят за последователна или едновременна кристализация. Химичен състав на фаялитов кристал от шлагата, определен посредством EPMA е представен в таблица 2.

Таблица 2. Химичен състав на фаялит от пещна шлага

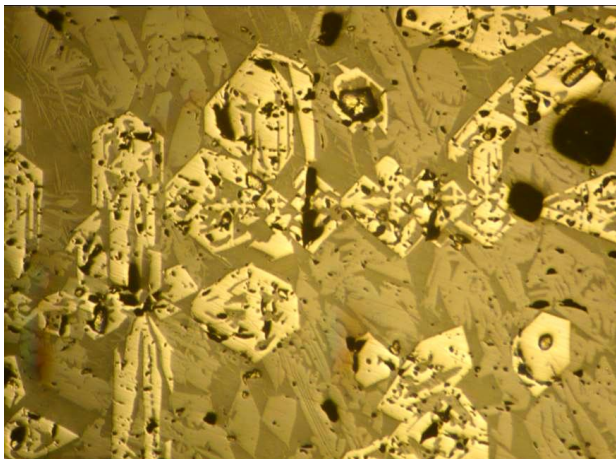
Елементи	wt.%	atom.%
Mg	0.82	2.28
Al	0.31	0.77
Si	14.69	34.90
Ca	0.29	0.48
S	0.05	0.11
Fe	50.98	60.54
Cu	0.19	0.20
Zn	0.72	0.73
$\Sigma$	68.05	100.01

$\text{Fe}_{1.82} \text{Mg}_{0.07} \text{Ca}_{0.01} \text{Zn}_{0.02} \text{Si}_{1.05} \text{S}_{0.03} \text{Al}_{0.02} \text{O}_4$

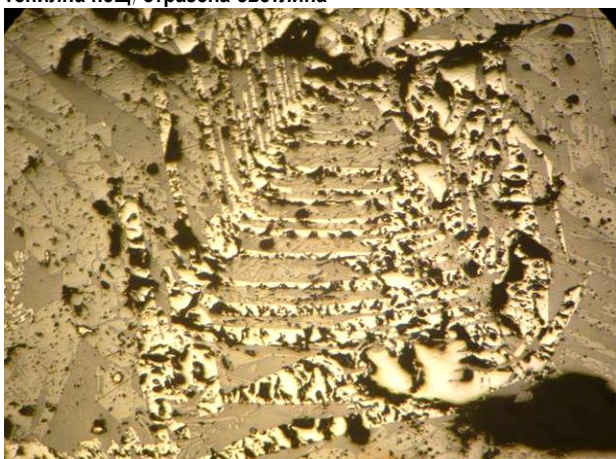


Фиг. 2. Фаялит – призматичен скелетен кристал в образец от пещна шлага. Отразена светлина

Магнетитът присъства под разнообразни кристални форми. В някои образци се наблюдава следния преход от граничната повърхност на шлаките към вътрешността им: от скелетни и дендритни форми към напълно изградени обемни кристали с идиоморфни кубични, тетраедрични и други форми. Характерни са изометрични непълно изградени магнетитовите кристали, които при бързата си кристализация са захванали части от стопилката. Друга структурна особеност е свързана с неравномерното му разпределение в обема на образеца. Могат да се отделят области, в които се натрупват магнетитовите кристали.



Фиг. 3. Характерна микроструктура на образец от шлака от топилна пещ; отразена светлина

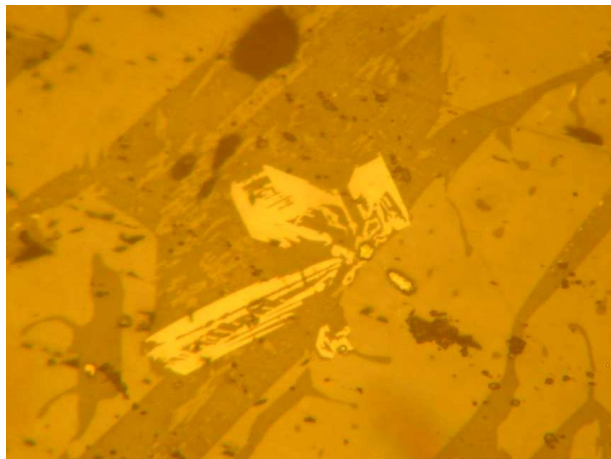


Фиг. 4. Магнетит – скелетен кристал в образец от пещна шлака; отразена светлина

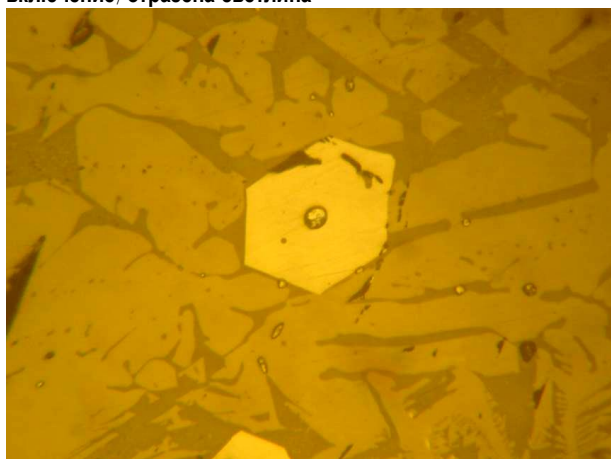


Фиг. 5. Сулфидно включение в образец от пещна шлака; отразена светлина

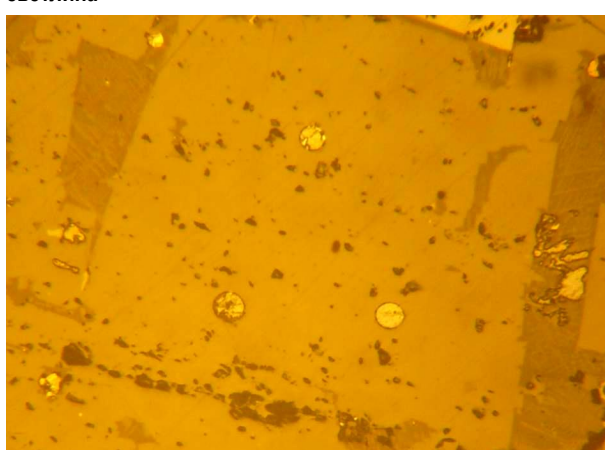
Други зони са изградени преимуществено от фаялит. Забелязва се тенденция за асоцииране на магнетитовите кристали и сулфидните включения. "Фаялитовите зони" обикновено са много по-бедни на сулфидни включения. В редица случаи сулфидните включения служат за кристалizacionни центрове, около които нараства магнетит, т.е. сулфидните капки провокират кристализацията на магнетит. Съдейки по фазовите взаимоотношения в аншлифите, фаялитът обикновено кристализира след магнетита от първа генерация.



Фиг. 6. Кристализация на магнетит около сулфидно включение; отразена светлина



Фиг. 7. Идиоморфен магнетитов кристал обхващащ сулфидно включение в маса от стъкло и фаялит; отразена светлина



Фиг. 8. Идиоморфен фаялит с включения от сулфиди и стъкло в образец от пещна шлака; отразена светлина

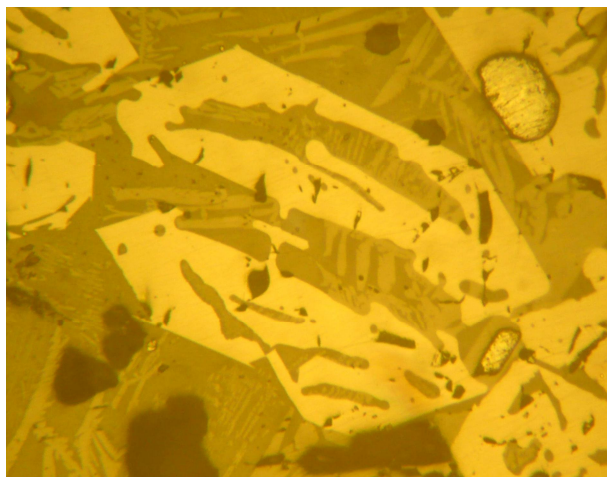
В края на кристализационния процес в междините на вече образуваните кристали допълнително кристализират дендрити от фаялит и магнетит – втора генерация, а вместващата ги стопилка затвърдява като аморфна фаза. Химичният състав на магнетит от пещна шлака, определен с EPMA е представен в таблица 3.

Таблица 3  
Химичен състав на магнетит от пещна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
Mg	0.19	0.58
Al	2.24	6.20
Si	0.55	1.46
Ca	0.06	0.12
S	0.10	0.24
Fe	67.46	90.11
Cu	0.60	0.24
Zn	0.62	0.71
Pb	0.91	0.33
Σ	72.73	99.99

$Fe_{2.79}Al_{0.20}Mg_{0.02}Zn_{0.02}Cu_{0.007}Pb_{0.01}Si_{0.05}O_4S_{0.007}$

Както показват данните, представени в табл. 2 и 3 фаялитовата и магнетитовата фаза имат сложен състав и включват Al, Mg, Ca, Zn, Cu, Pb и др. като изоморфни примеси. В един образец, а и дори в различните зони на един и същ кристал съдържанията на примесите се променят. По тази причина съдържаща се под тази форма мед, която е от особен интерес е трудно да се оцени количествено. При анализите са регистрирани и фаялитови и магнетитови кристали, които не съдържат мед.



Фиг. 9. Взаимни прораствания между шлаковите минерали; отразена светлина

Основната форма, под която се включва мед в шлаките са сулфидни фази. Сулфидните включения са закръглени с различни форми и размери и както бе коментирано по-горе са привързани към магнетитовите зони. Сулфидните капки в образците са специфични и разнообразни – установяват се сулфидни включения, които по цвета и отражателната си способност наподобяват на халкоцит. Има образци, в които сулфидните включения изглеждат преимуществено от един и същи тип, въпреки че разгледани при по-големи увеличения проявяват известна нехомогенност. В други от образците се наблюдава

изключително разнообразие в сулфидните фази. В някои сулфидни капки могат да се отделят по различия в цвета и оттенъка до четири-пет фази. Сулфидните включения, с които основно са свързани т.нар. механични загуби на мед в пещната шлака са с променлив състав, който често не съответствува на стехиометрията на известните кристални фази в системите Cu-S и Cu-Fe-S. В табл. 4-7 са представени състави на сулфидни фази, установени с EPMA. Съдържанието на мед обикновено надвишава 70 wt.%. Типично е регистрирането на желязо, арсен и антимон. Те присъстват като примеси в медните сулфиди или изграждат собствени фази.

Таблица 4  
Химичен състав на сулфидни включения (халкоцит) в образец от шлака

Елементи	Включение 1		Включение 2	
	wt.%	atom.%	wt.%	atom.%
S	20.58	33.90	17.97	30.57
Fe	6.68	6.29	1.42	1.38
Cu	72.61	59.81	77.90	66.27
As	-	-	2.47	1.79
Σ	99.87	100.00	99.76	100.01

Формула за включение 1:  $Cu_{1.77}Fe_{0.19}S_2$

Формула за включение 2:  $Cu_{2.05}Fe_{0.05}S_{0.94}As_{0.06}$

Таблица 5  
Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	27.26	42.52
Fe	18.78	16.56
Cu	51.81	39.97
As	1.46	0.96
Σ	99.31	100.01

Формула:  $Cu_{0.92}Fe_{0.38}S_{0.98}As_{0.02}$

Таблица 6  
Химичен състав на зона (арсенидна фаза - домейкит) в сулфидно включение в образец от шлака

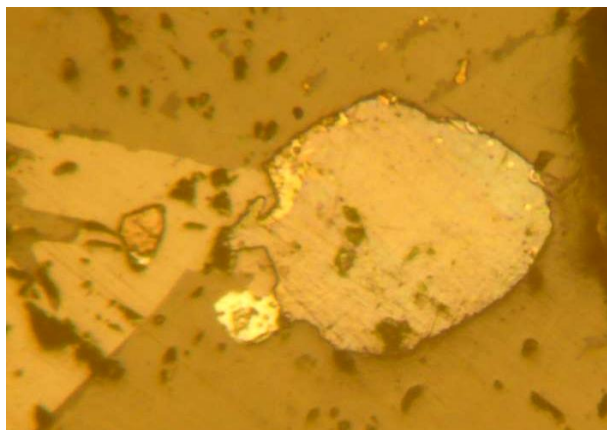
Елементи	wt.%	atom.%
S	0.21	0.44
Fe	1.43	1.71
Cu	70.00	73.31
As	26.43	23.62
Sb	1.68	0.92
Σ	99.54	100.00

Формула:  $Cu_{2.93}Fe_{0.07}As_{0.95}Sb_{0.04}S_{0.02}$

Таблица 7  
Химичен състав на зона в сулфидно включение в образец от шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	13.05	23.38
Fe	3.23	3.31
Cu	72.12	64.63
As	11.01	8.42
Sb	0.56	0.26
Σ	99.97	100.00

Формула:  $Cu_{2.02}Fe_{0.10}S_{0.73}As_{0.26}Sb_{0.01}$



Фиг. 10. Нехомогенно (полифазно) сулфидно включение; отразена светлина

Частици метална мед могат да бъдат забелязани само в някои от образците, включени в сулфидните включения или като самостоятелни образувания в стъклофазата или кристалните фази. Те асоциират с полифазните сулфидни включения и са значително по-малки от тях. Малките размери на тези включения възпрепятстват разкриването им при смилането на шлаката и поради това те не могат да се отделят при флотацията.

Стъклофазата се образува от остатъчната стопилка след образуването на кристалните фази и ги споява в относително плътна обща маса. На таблица 8 е представен химичен състав на стъклофаза в шлака от топилна пещ. Както може да се очаква стъклофазата е със сложен химичен състав доминиран от оксидите на силиция и желязото. Тя се обогатява на компоненти, които не се включват или се включват ограничено в състава на кристалните фази. В обема на образците присъстват пори. Те са закръглени с неправилни форми неравномерно разпределени.

Таблица 8  
Химичен състав на стъклофаза от пещна шлака

Елементи	wt. %	atom. %
Na	2.00	4.61
Mg	0.24	0.52
Al	5.50	10.82
Si	23.47	44.51
S	0.56	0.93
K	3.61	4.92
Ca	3.82	5.07
Fe	28.72	27.23
Cu	0.83	0.69
Zn	0.87	0.71
Σ	69.62	100.01

От проведеното изследване се потвърждава, че т.нар. скелетно-паралелна структура, описана от Иванов и др. (1967) е характерна за медните шлаки. Тя се характеризира с подчертана скелетна форма на растеж на фаялитовите плочести кристали, ориентирани на групи паралелно или субпаралелно един на друг. Пространството между тях е запълнено със скелетен магнетит, сулфидни капчици и силикатно стъкло. Почти мономинералният фазов състав на изследваните медни шлаки и монотонната им дребнозърнеста структура,

получени спонтанно, без специален режим на кристализация, дават основание на цитираните автори да считат, че след обезмедяване, те ще са подходящ материал за получаване на лети шлакови изделия. От тях биха могли да се получат материали главно за пътното строителство, като павеа, бордюрни блокчета и настилни плочи.

## Заклучение

В резултат на проведените изследвания бе установен актуалният (2006-2009 г.) химичен състав, фазов състав и микроструктура на образци от медни шлаки. Шлаките се характеризират с висока кристализационна способност, но включват и остатъчно силикатно стъкло. Основните кристални фази, характерни за медни шлаки са фаялит и магнетит като фаялитът преобладава. Всички шлакови фази са със сложен и променлив състав. В съставите на фаялита и магнетита, установени с ЕРМА, се включват освен основните им компоненти и Al, Mg, Zn, Cu, Pb като изоморфни примеси. Сулфидните включения, с които основно са свързани загубите на мед в пещната шлака, са с променлив състав, който не съответства на стехиометрията на известните кристални фази в системите Cu-S и Cu-Fe-S. Стъклофазата в образците е нехомогенна, има най-сложен химичен състав и включва освен оксиди на Fe и Si и алкални, алкалоземни и др. оксиди. Тя се обогатява на компоненти, които не се включват в състава на кристалните фази. Прави впечатление, че установените съдържания на Cu в стъклофазата, фаялита и магнетита, макар и променливи, достигат до относително високи стойности. При прилаганата в момента технологична схема, тази Cu, не може да бъде извлечена, така че проблемът за намаляване на загубите на мед в шлаките остава актуален.

## Литература

- Бабачев, Г., С. Петров. 1980. *Използуване на металургични шлаки*. С., Техника.
- Бояджиева, Х., И. Иванов. 1982. Използуване на фаялитовия отпадък от медодобивното производство за получаване на специални цименти. – *Строителни материали и силикатна промишленост*, 9-10, 9-11.
- Иванов, И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1967. Фазов състав и структура на отпадъчни медни шлаки от МДК "Г. Дамянов" – Пирдоп. – *Рудодобив и металургия*, 9, 13-17.
- Иванов, И., К. Геновски, Т. Геновска, П. Бакърджиев. 1990. Състав и микроструктура на медни шлаки, получени в пещ за топене в летящо състояние. – *Металургия*, 1, 7-9.
- Маврудчиев, Б. 2005. *Страници от календара на българската геология (1828-2005) "80 години Българско геологическо дружество"*. С., Българско геологическо дружество.
- Ставракева, Д. 2000. Промислените отпадъци – алтернативни минерални суровини. – *Геология и минерални ресурси*, 9, 7-13.

Препоръчана за публикуване от  
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ