

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФАЗОВИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА НАЛЕПИ, ОБРАЗУВАНИ В МЕТАЛУРГИЧНИ ПЕЩИ

Ирена Михайлова, Борис Стефанов

Химико Технологичен и Металургичен Университет "Асен Златаров", 1756 София, irena@uctm.edu

РЕЗЮМЕ. Проведено е изследване за изучаване на фазовия състав и структурата на предоставени образци от налепи, които са образувани на прехода между ъптейка на факелна топилна пещ и котела утилизатор след нея. Такъв тип образувания са нежелателни. Те възпрепятстват движението на отделените газове и работата на пещта. Определянето на състава и структурата на налепите е стъпка за изясняване на механизма, по който те се образуват и условие за набелязване на мерки за предотвратяване или редуциране на образуването на налепи. За изследването на налепите са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), рентгено-спектрален микроанализ (РСМА), светлинна микроскопия в отразена светлина. Установени са по рентгенодифракционни данни над десет кристални фази в различни проби от изследваните налепи. Основните фази са магнетит и делафосит. В по-ниски концентрации присъстват хематит, куприт, мед, халкоцит. Сулфатите, които се установяват – халкоцианит и халкантит вероятно са вторично образувани при промяна на основните фази. Данните от светлинната микроскопия са в съгласие с резултатите от РФА. Потвърждават се основните кристални фази, установява се наличието на силикатна стъклофаза и е разкрита микроструктурата на образците. Състави на фазите са определени с РСМА. Два типа участъци, които се различават по структура, минерален състав и количество на силикатно стъкло характеризират основната маса от налепа. Те са свързани с двата основни типа реакции, посредством които са протичали минералообразователни процеси, а именно твърдофазни реакции с участие на течна фаза и кристализация от стопилка. Минералната асоциация в образуваните налепи и силикатното стъкло, което споява кристалите в компактна маса, предполага високата механична якост на налепите.

RESEARCH EXAMINING THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF BUILDUPS, FORMED IN METALLURGICAL FURNACES

Irena Mihailova, Boris Stefanov

University of Chemical Technology and Metallurgy "Asen Zlatarov". 1756 Sofia, irena@uctm.edu

ABSTRACT. A research has been made, examining the phase composition and the structure of given samples of the buildups, which are formed in the uptake between flash smelting furnace and waste-heat boiler after it. This kind of formation is undesirable. It impedes the movement of the evolved gases and the proper work of the furnace. Defining the composition and the structure of the buildups helps clearing up the mechanism of their formation and is a condition for outlining the precautions for preventing or reducing the formation of buildups. In the research of the buildups are used the following methods: chemical analysis, X-ray powder diffraction investigations (XRD), electron probe microanalyses (EPMA), light microscopy in reflected light. According to powder diffraction data are defined more than ten crystal phases in the different samples from the examined buildups. The basic phases are magnetite and delafossite. There are hematite, cuprite, copper, chalcocite in lower concentrations. The determined sulphates (chalcocyanite and chalcantite) are probably secondarily formed with the change of the basic phases. The data from the light microscopy are in accordance with the results from XRD. The basic crystal phases are confirmed, the presence of silicate glass is determined and the microstructure of the samples is revealed. The composition of the phases is determined with EPMA. Two kinds of regions with different structure, mineral composition and quantity of silicate glass characterize the basic mass of the buildup. They are connected with the two basic types of reactions because of which the mineral forming processes have occurred – liquid solid-state reactions and crystallization from liquid phase. The mineral association in the formed buildups and the silicate glass, which solders the crystals in a compact mass, is a precondition for high compressive strength.

Въведение

Образуването на налепи е типичен проблем за факелните топилни пещи. В тях газовете, съдържащи прах се насочват към котел утилизатор. Процесите, които протичат в праха зависят от състава на праха и газа, температурата, скоростта на флуида и др. (Safe et al., 1998; Ranki-Kilpinen et al., 2002; Nurminen et al., 2004). Целта на настоящата работа е да се изследва фазовия състав и структурата на налепи, образувани на прехода между ъптейка на факелна топилна пещ и след нея. Тази информация е важна за да се изяснят реално протичащите процеси в тази зона за да могат да бъдат оптимизирани.

Методи

За изследването на налепите са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), рентгено-спектрален микроанализ (РСМА), светлинна микроскопия в отразена светлина. РФА е проведен с апарат "Philips" с Cu-анод на рентгеновата тръба. РСМА 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. Изследванията в отразена светлина са проведени с микроскоп Laboval – pol – u на фирмата "Carl Zeiss" Jena.

Резултати и дискусия

При визуално изследване с лупа на предоставените образци от налеп се установява, че те са полиминерални и присъстват зони, различаващи се по минералния си състав и структура. Виждат се неправилни по форма закръглени празнини и пори. Размерите им достигат до 25 x 15 mm, но присъстват и множество пори около 2-3 и под 1mm. Преобладаващата част от налеп е представена от тъмен минерален агрегат с метален блясък и червеникав оттенък. Тази зона, означена като 1, изгражда вътрешните части на образците. Присъстват удължени до 1-2 mm призматични кристали, перпендикулярно ориентирани спрямо външната повърхност и повърхността на порите и празнините. Във вътрешността на късовете се установяват и плътни тъмни до черни агрегати с матов блясък. Те не са еднородни в тях присъстват и различни по цвят включения – червени и жълти, с метален блясък. При разчупване на образците от налеп и опит да се отдели образец от тази зона – 2, се установи, че тези агрегати тясно асоциират и се проникват от агрегатите от зона 1. Виждат се включения от метална мед неравномерно разпределени в обема на образците. Те са с различни размери. Тези до 1 mm са закръглени, а по големите до 5-10 mm обикновено са с неправилна форма. По повърхността на кухините в зони 1 и 2 са образувани налепи от светло сини и светло зелени кристали. Те присъстват като слоеве, зърнести или иглести индивиди. Най-крайната част от периферията е слой с матов блясък със син или зелен цвят, на места преходя до сиво и кафяво. Дебелината му е от 0,5 до 2-3 mm. Тази зона – 3, е по-рохкава, с по ниска механична якост от зони 1 и 2, което се установява при разчупване на образците. Установени са и зони с ограничено разпространение. Локално в периферията на къс от налепа е развит участък с площ ~ 2 cm². Различава се по светлия си цвят и неметалния блясък – образец 4. Изграден е от бели (светли) включения в светложелена обща маса. В периферен участък от налепа се установява минерален агрегат с тъмносив до черен цвят и метален блясък и размери над 20x10 mm – образец 5.

Резултатите от проведения химичен анализ са представени в таблица 1. Фазовият състав на образци от описаните участъци от 1 до 5 е определен въз основа на резултатите от Рентгено-фазов анализ (РФА), които са представени на фиг. 1. 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. Установените кристални фази са представени в таблица 2. В последната колона от таблица 2 са показани номерата на образците, в които са установени фазите. Образци от 1 до 5 са от налепа и съответстват на описаните по-горе зони. Образец 6 е прахова проба от котел утилизатор, а 7 – от сух електрофилтър след котел утилизатор. Както показват резултатите от фиг. 1. и табл.1. образците са полифазни. Присъстват по няколко минерални фази – 6-7. Не е изключено наличието и на други кристални фази, които поради незначителното си съдържание или припокриване на пикове в сложните дифракционни картини, да не са идентифицирани. Основната маса от образците от налеп е изградена от зони 1 и 2. РФА, за тези зони показват, че те са с аналогичен минерален състав.

Таблица 1.

Химичен състав на средна проба от налеп

Елементи/ съединения	мас. %
Fe	31,63
Cu	29,72
S	2,30
Pb	0,30
Mn	0,07
Ni	0,04
Co	0,02
Cd	0,04
Zn	1,46
As	0,29
Bi	0,07
CaO	0,85
SiO ₂	4,22

Забележка: Остатъкът до 100% е предимно кислород под формата на метални оксиди и сулфати.

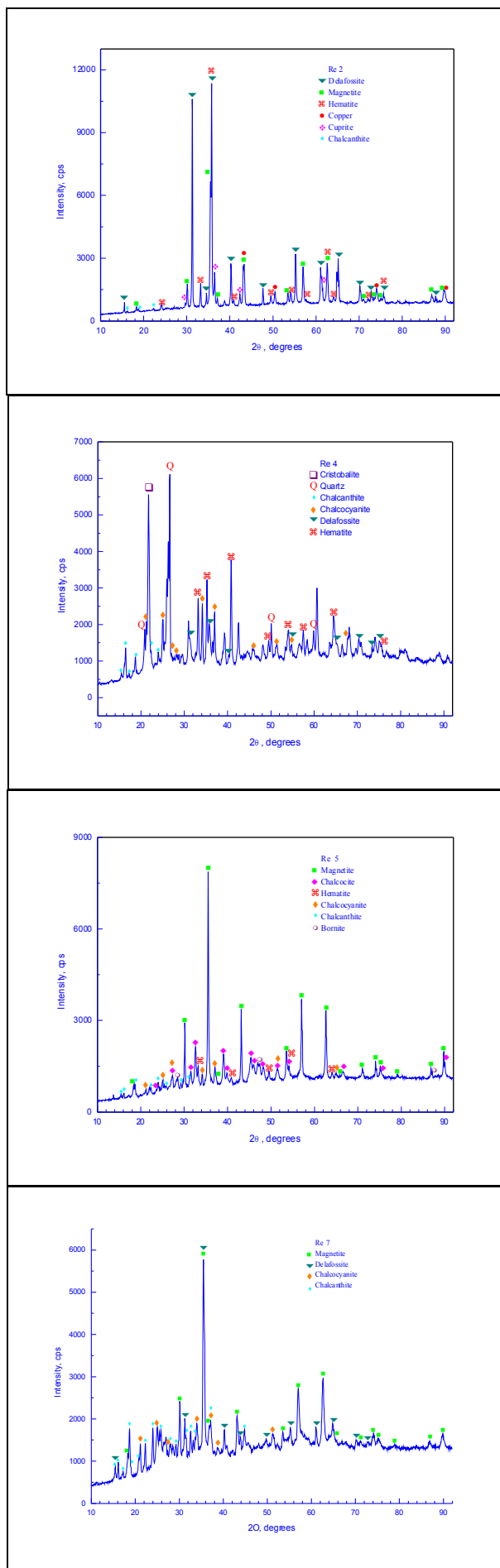
Таблица 2.

Кристални фази, установени в образци от налепа, прах от котел и СЕФ по данни от РФА

Кристална фаза	Химичен състав	PDF	Образец
Делафосит	Cu ⁺ Fe ³⁺ O ₂	39 - 0246	1,2,3,4,6,7
Магнетит	Fe ₃ O ₄	19 - 0629	1,2,3,5,6,7
Хематит	Fe ₂ O ₃	33 - 0664	1,2,3,4,5,6
Куприт	Cu ₂ O	05 - 0667	1,2,3,6
Мед	Cu	04 - 0836	1, 2
Халкоцианит	Cu ₂ SO ₄	15 - 0775	1,3,4,5,6,7
Халкантит	CuSO ₄ ·(H ₂ O) ₅	76 - 0689	1,2,3,4,5,6,7
Халкоцит	Cu ₂ S	29 - 0578	5
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	42 - 0586	3,5
Кристобалит	SiO ₂	82 - 0512	4
Кварц	SiO ₂	46 - 1045	4

Следователно основните кристални фази в налепа са делафосит и магнетит, придружени от хематит, мед, куприт. Има данни и за наличие на халкантит и халкоцианит в малко количество. Различията в съотношението между кристалните фази в образци 1 и 2 са незначителни. Образци 3, 4 и 5, представящи зони с ограничено разпространение от периферни участъци на налепа се различават по рентгенодифракционните си картини. Интензитетът на дифракционните максимуми е по-нисък, в сравнение с 1 и 2, което е свързано с по-ниската им кристалност.

Основните кристални фази в 3 са магнетит, хематит и делафосит, но сулфатите - халкоцианит и халкантит са в много по-големи количества от тези в 1 и 2. Това явно е



Фиг.1. Рентгенодифракционни данни на образци 2,4,5 и 7

свързано с процеси на окисление по повърхността на налепа. Установяват се още куприт и борнит. Трябва да се отбележи, че установяването на борнит в образец 3 и 5 е на базата на 2-3 дифракционни максимума със сравнително нисък интензитет, които остават при разчитане на дифрактограмите т.е. то не е сигурно. Отчитайки и полето на устойчивост на борнита ~ 500 °С, то такава фаза би могла да бъде само вторичен продукт от промяна на друга, устойчива при по-високи температури. Образец 4, както можеше да се очаква, се отличава значително по минерален състав от всички останали. В него доминират полиморфните модификации на SiO₂ – кварц и кристобалит. Присъстват също хематит, делафосит, халкантит и халкоцианит. В образец 5 преобладава магнетит в асоциация с халкоцит, хематит, борнит, халкантит и халкоцианит.

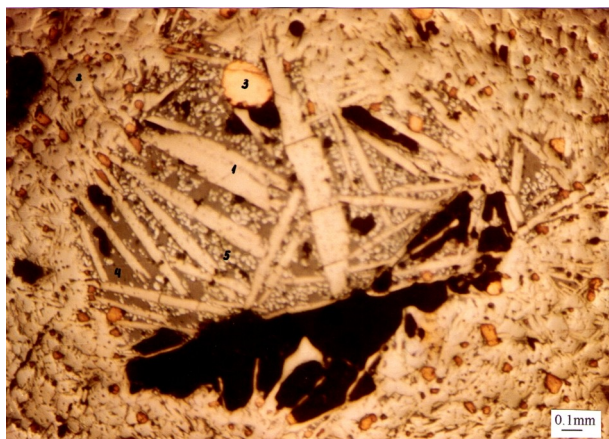
Различията между фазовия състав на различните образци от налепа показват че минералообразователните процеси са протичали в една динамична и нееднородна по химичен състав среда. Основните фази са магнетит и делафосит. В по-ниски концентрации присъстват хематит, куприт, мед, халкоцит. Сулфатите, които се установяват – халкоцианит и халкантит вероятно са вторично образувани при промяна на основните фази.

Образците от прах от котел 6 и СЕФ – 7 са близки по минерален състав до тези от налепа. В 6 установените фази и рентгенограмата като цяло са много сходни на образец 3. Основните фази са оксиди – магнетит, делафосит, хематит и сулфати – халкантит и халкоцианит. Присъства куприт. Има различие в съотношенията на фазите. В образец 7 основната фаза е магнетит, придружен от делафосит, халкоцианит и халкантит в подчинено количество.

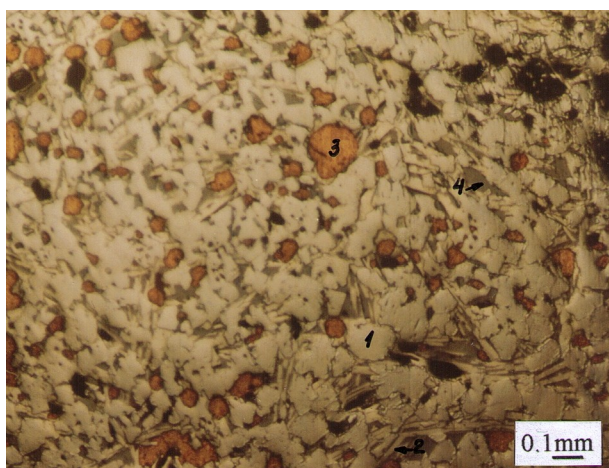
Проведени са микроскопски наблюдения в отразена светлина върху аншлифи (полирани препарати) изготвени от образци от зони 1, 2 и 5. Данните от светлинната микроскопия са в съгласие с резултатите от РФА. Потвърждава се наличието на делафосит и магнетит като основни фази в зони 1 и 2, както и на мед, хематит, куприт и др. Светлинната микроскопия позволява да се разкрие микроструктурата на образците, която е илюстрирана с фотографиите на фиг.2. – 6. Освен споменатите кристални фази, в аншлифите се установява и тъмно сива фаза, подобна по оптичните си характеристики на неруден минерал, която бе определена като силикатна стъклофаза. На фиг. 2 и 3 са представени характерни структури за зони 1-2, т.е. за преобладаващата част от образците.

Обобщавайки резултатите от проведените микроскопски изследвания може да се направи следната характеристика на основните фази:

Делафосит - представен е от идиоморфни призматични и хипидиоморфни удължени кристали с размери които варират от 0.01x0.03 до 0.20x1,50mm. Химичният му състав по данни от Рентгеноспектрален микроанализ е представен в табл. 3 и отговаря на следната формула: Fe_{0,94}Cu_{0,94}S_{0,01}O₂.



Фиг.2. Характерна структура за зона 1 и 2 – в централната част на снимката са разположени по цялата дължина на зоната удължени делафоситови кристали [1] в обща маса от силикатно стъкло [3] и куприт [5]; в съседство - магнетит [2] и мед [3].



Фиг.3. Характерна структура за зона 1 и 2 – плътен участък, изграден от изометрични кристали магнетит [1], призми делафосит [2], и мед [3], споени от силикатно стъкло [4].

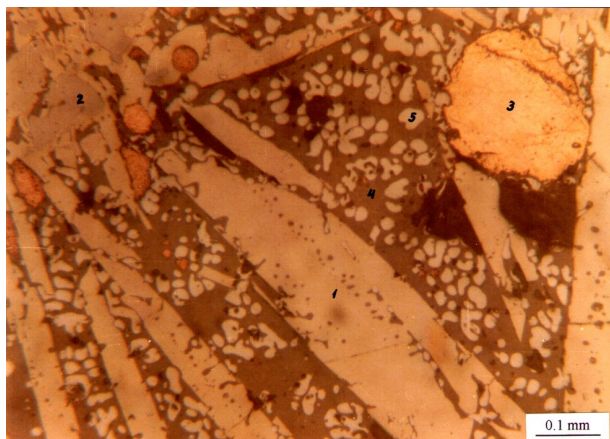
Таблица 3.

Химичен състав на делафосит от налепа

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	50.01	36.44
Cu	49.49	41.20
Si	0.51	0.18

* В табл. 3 – 12 оставащите до 100 % мас. са считани за кислород.

Идиоморфните призматични кристали делафосит в основна маса от по-тъмно силикатно стъкло са характерни за кристализация от стопилка. Някои от по-големите удължени кристали имат неравни очертания на границата със стъклофазата и включват капки от нея (фиг.4), също типично явление за кристализация от стопилка. В условията са настъпвали промени, свързани с химичния състав или температурата, които са довели до частично или пълно разтваряне на вече образуваните делафоситови и други кристали от силикатната стопилка. Наличието на течна фаза в образеца обяснява и наличието на множеството пори и празнини. Те се дължат вероятно на миграция на течната фаза в обема на



Фиг.4. Делафосит [1], магнетит [2] и мед [3] в обща маса от силикатно стъкло [4] и куприт [5]. Удължените делафоситови кристали включват капки от силикатната фаза и куприт.

образеца при понижаване на вискозитета на стопилката, вследствие на условията на средата.

Магнетит - явява се като добре оформени кристали с изометричен хабитус, което съответства на кубичната му симетрия. Състави на магнетит и съответните им формули са представени в табл. 4 и 5.

Таблица 4.

Химичен състав на магнетит (образец 1)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
S	00.16	00.07
Fe	92.59	66.57
Cu	4.67	3.84
Zn	2.08	1.74
Ca	0.16	0.08
Si	0.33	0.12

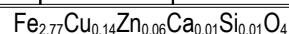
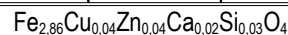


Таблица 5.

Химичен състав на магнетит (образец 5)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	96.00	69.44
Cu	1.30	1.07
Zn	1.18	0.99
Ca	0.61	0.31
Si	0.92	0.33



Както може да се очаква, като се имат в предвид широките възможности за изоморфни замествания в групата на шпинелите, магнетитът съдържа примеси от Cu, Zn, Ca и Si. Размерите на кристалите в изследваните образци са в границите от 0.05-0.10 до 0.25 mm. Наличието на кристали магнетит с такива размери и форми, както и размерите и формите на делафоситовите кристали показват, че те може да са се образували в налепа в резултат на прекристализация в твърдо състояние при високи температури на механично отложени първични фази. Наблюдава се и кристализация на основните фази и от течна фаза – стопилка.

Често делафосит е отложен около магнетитови кристали като ореол или спояваща маса Това е показателно за

последователността на фазообразуване. Този делафосит е образуван около вече образувани магнетитови зърна. Наблюдава се образуване на делафосит както около идиоморфен магнетит (фиг.5.), така и около кородирани магнетитови зърна. Делафоситът циментира и запълва празнините между реликтите от магнетитови кристали. Различията в наблюдаваните структури показват, че в различните части на обекта са протичали различни процеси и се редуват кристализационни процеси с корозия и разтваряне на образуваните кристали.



Фиг.5. Ореоли от делафосит [1], образувани около идиоморфни магнетитови кристали [2].

Освен корозионна структура на магнетит се наблюдават и замествания от хематит в различна степен – от зонални структури до пълно заместване (псевдоморфоза). Заместване от хематит, под въздействието на флуиди, се наблюдава в близост до граничната повърхност на големи празнини и пори или до участъци с повече силикатно стъкло. По границите са развити зони с различен минерален състав. Болшинството магнетитови кристали са претърпели разяждане преди заместването от хематит. Заместването започва от периферията на магнетитовите зърна и напредва към централните им части.

Мед - отличава се с високото си отражение и наситено розов цвят. Среща се като ксеноморфни включения. Разпределена е неравномерно в образеца. В отделни зони има струпвания, а други са бедни на медни включения. Има изключително разнообразие в размерите – от 0.01-0.02 mm до 10mm. Между малките медни включения има такива с правилни сферични форми, а по-големите са с неправилни заоблени очертания. Съставът на медни включения от образците е представен в табл.6 и 7.

Таблица 6.

Химичен състав на мед – голямо включение

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	0.15	0.13
Cu	99.27	99.53
Si	0.58	0.25

Таблица 7.

Химичен състав на мед – включение със среден размер

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	1.25	1.09
Cu	95.78	95.28
As	1.78	2.07

Pb	0.23	0.73
Si	0.96	0.42

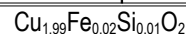
При разглеждане на големи медни включения при по-голямо увеличение се вижда, че те не са плътни, представляват агрегати и включват и друга минерална фаза – вероятно куприт, в празнините между медните зърна. Наблюдава се кристализация на делафосит около медните зърна, следвайки очертанията им.

Куприт - среща се в малки (0.01-0.02 mm) алотриоморфни зърна. Привързан е към участъците с големи удължени делафоситови кристали и сравнително повече силикатно стъкло. Участва в общата маса и образува характерна графична структура, свързана с кристализация от стопилка. Отношенията му с другите фази показват, че е образуван след делафоситовите кристали с които асоциира. Химичният му състав, представен в табл. 8. е близък до стехиометричния.

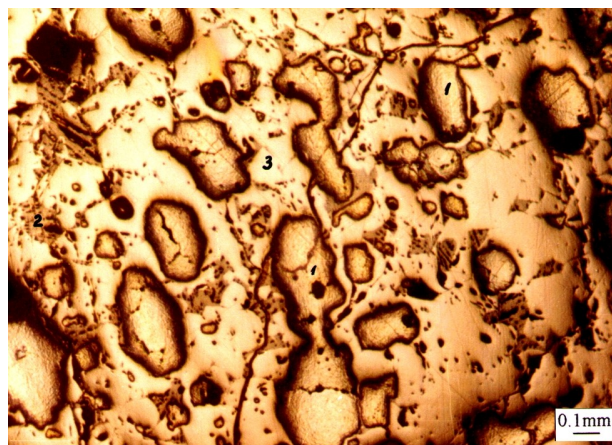
Таблица 8.

Химичен състав на куприт

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	1.03	0.81
Cu	98.21	87.38
Pb	0.18	0.51
Si	0.58	0.22



Халкоцит - Среща се като алотриоморфни сивобели включения в обща маса от магнетит и силикатно стъкло. (фиг.6). Установен е в образец 5, който е със специфичен състав. Размерите на халкоцитовите включения са от 0.05 до 0.3 – 0.8 mm, но се срещат и единични по-големи ~ 3 mm. Химичният му състав е представен в табл. 9.

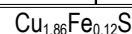


Фиг.6. Халкоцитови включения [1] в обща маса от силикатно стъкло [2] и магнетит[3].

Таблица 9.

Химичен състав на халкоцит от (образец 5)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
S	33.68	20.36
Fe	3.59	3.79
Cu	62.73	73.78



Магнетитът в силикатното стъкло обхваща халкоцита и явно е кристализирал след него. Границите на

включенията са неравни и тъмни, което може да е резултат на реакции на корозия. В халкоцитовите включения се срещат примеси и от други минерални фази.

Силикатна стъклофаза - има тъмносив цвят, на места по оцветяването може да се съди, че е нехомогенна. Разпространена е неравномерно в обема на образците. В зоните, където е застъпена по-слабо изпълнява ролята на спойка между магнетитовите и делафоситовите кристали. Присъствието на течна фаза е благоприятно за процесите на спичане и кристализация на фазите и образуването силикатно стъкло ги свързва в здрава компактна маса. Има участъци, където силикатна течна фаза се е образувала в по-големи количества и от нея са кристализирали куприт и големи делафоситови кристали, които заемат с дължината си цялото пространство на участъка. Там тя също изпълнява ролята на свързваща маса, но от друга страна при промяна на условията напр. повишаване на температурата тя разтваря вече образуваните кристали и може да мигрира в образеца. Явно е, че някои от големите пори и празнини в образците са свързани с такива процеси. Т.е. увеличаването на течната фаза над определено количество води до поява на празнини и намалява механичната якост на налепа и може да доведе до разрушаването му. Установяват се две противоположни тенденции, свързани с ролята на течната фаза. Едната е да способства за нарастване на кристалите и свързването им в здрава маса, другата да разтваря образуваните кристали и да се придвижва - стича в налепа, при което се образуват празнини. В различни части на налепа се създават условия за проява на и двете тенденции. Това, какво е действието й зависи от състава и температурата, респективно вискозитета и др.

В таблици 10, 11 и 12 са представени състави на стъклофазата, определени в различни точки.

Таблица 10.

Химичен състав на стъклофаза (образец 1)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
Fe	10.31	7.73
Cu	8.20	7.03
Ca	20.23	10.84
Si	61.26	22.97

Таблица 11.

Химичен състав на стъклофаза (образец 2)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
S	6.10	2.62
Fe	9.50	7.13
Cu	10.97	9.41
Zn	0.76	0.66
Ca	19.71	10.57
Cd	0.29	0.44
Pb	4.59	12.73
Si	48.08	18.05

Рецензент доц. д-р инж. Димитър Кръстев

Таблица 12.

Химичен състав на стъклофаза (образец 5)

Елементи	Атом. %	Мас. % *
S	2.73	1.35
Fe	34.79	30.08
Cu	2.17	2.15
Zn	1.52	1.53
Ca	14.55	8.98
Pb	0.24	0.76
Si	44.00	19.02

Прави впечатление, че съставът и е променлив калциевосиликатен, като в значително количество присъстват Fe и Cu. Рязко се откроява съставът й в образец 5 поради по-високото съдържание на Fe.

Заклучение

Основната маса от налеп се характеризира с две основни оксидни фази – делафосит и магнетит, които съставят до 70 – 80 % от обема. Другите фази – стъкло, куприт, мед и др. заемат останалите 20 – 30 %. Това е устойчивата минерална асоциация, до която се достига при взаимодействия между механично попадналите в налепа първични фази. Разграничават се два типа участъци, които се различават по структура, минерален състав и количество на силикатно стъкло. Те са свързани и с двата основни типа реакции, посредством които са протичали минералообразователни процеси, а именно твърдофазни реакции с участие на течна фаза и кристализация от стопилка. В първия случай се образуват магнетит, мед, делафосит и малко силикатно стъкло, а във втория – основно делафосит, куприт и повече стъклофаза. Въпреки тенденцията при образуване на течна фаза, тя да циркулира, да разтваря вече образувани кристали и да предполага празнини в обема на налепа, при съществуващите условия образуваните налепи са с висока механична якост.

Литература

- Safe, P., D. M. Jones. 1998. Process off-gas cooling design consideration for non-ferrous metallurgical processes. – In: *Sulfide Smelting '98: Current and future Practices* (Eds. Asteljoki, J. A., R. L. Stephens) The Minerals, Metals & Materials Society, 401-415.
- Ranki-Kilpinen, T., E. J. Peuraniemi and M. Makinen. 2002. Sulphation of cuprous oxide in SO₂-rich atmospheres. – *Sulfide Smelting '2002* (Ed. Stephens, R. L. and H. Y. Sohn) The Minerals, Metals & Materials Society, 261-271.
- Nurminen, E., H. Jalkanen, K. Fagerlund, T. Ranki-Kilpinen. 2004. Decomposition kinetics of flash smelting flue dust sulphates. *EDP Congress* (Ed. Schlesinger, M. E.) The Minerals, Metals & Materials Society, 175-180.