ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФАЗОВИЯ СЪСТАВ И СТРУКТУРАТА НА КОНВЕРТОРНИ 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 конверторни медни шлаки. За минераложко изследване на медните шлаки са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (ЕРМА), светлинна микроскопия в отразена светлина. Минералната асоциация, характерна за изследваните образци включва фаялит, магнетит, метална мед, медно-сулфидни включения и силикатно стъкло. Освен близки до халкоцит Cu₂S, каквито са съставите на типичните сулфидни включения в образците се установява и изключително разнообразие от медно-железни сулфидни фази. Типични примеси в мед съдържащите включения са Pb, Zn, As, Sb, но в някои от установените фази тези елементи присъстват като основни компоненти. Установени и илюстрирани са характерни микроструктури на изследваните образци от медни шлаки.

INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF METALLURGICAL CONVERTER 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 and phase composition and microstructure of the metallurgical converter copper slags have been examined. A mineralogical characterization of converter slags, using chemical analyses, X-ray diffraction (XRD), reflected light microscopy, Elecron probe Micro Analysis (EPMA), was made. The mineral composition for the investigated samples included fayalite, magnetite, metallic copper, copper-containing sulfide and silicate glass. The composition of the typical sulfide is similar to the stoichiometry of chalcocite. In the studied samples wide variety of copper- and iron-containing sulfide phases can also been observed. The typical isomorphous impurities in copper containing phases are Pb, Zn, As and Sb but in the observed phases these elements attended as base compositions. The microstructures for the studied samples are established and illustrated.

Въведение

Конверторните шлаки не се третират като отпадък,, защото съдържат високи количества мед (3-7%). Те представляват обект на интерес и изследвания, свързани с т.нар. загуби на мед т.е. какви са формите, под които се съдържа медта – вид на мед-съдържащите фази и структурните им взаимоотношения. Тези изследвания са предпоставка за създаване на технология, която да се обезпечи най-пълно извличане на полезните компоненти. Понастоящем шлаката от конвертори се смила, смесва с пещната и се подлага на флотация за извличане на медта.

Иванов и др. (1966, 1967), Кігоv & Ivanov (1968) провеждат първите изследвания върху фазовия състав и структурата на българските конверторни медни шлаки. От Иванов и др. (1966) е предложено конверторните шлаки да се разделят условно на три основни типа: шлаки с прост евтектоиден състав и структура; шлаки с високо съдържание на Fe₂O₃ и усложнен минерален състав; шлаки с високо съдържание на SiO₂ и голямо количество стъкловидна фаза. Главни шлакообразуващи минерали и за трите вида шлаки са магнетит и фаялит. Освен това

всички съдържат стъкло, капковидни полиминерални сулфидни включения с изменчив състав и свободна мед. В някои шлаки са установени хематит Fe₂O₃ и силикоферит 16FeO.4Fe₂O₃.3SiO₂. Структурните различия в изследваните шлаки се определят от вариациите в химичния състав.

През 1967 година от Иванов и др. в катедрата по "Металургия на цветните и редки метали" при ВХТИ, София (понастоящем ХТМУ), са проведени изследвания върху някои физико-химични свойства на конверторни шлаки. Изследвано е влиянието на химичния състав и тепературата върху повърхностното напрежение и плътността на синтетични шлаки, близки по състав на реалните заводски шлаки в медодобивното производство. Във връзка с това изследване теоретичен интерес представлява изучаването на фазовия състав на твърдите шлаки. Синтезирани са осем шлаки, в които са установени следните минерали: фаялит, магнетит-херцинит (смесени кристали), вюстит, силикоферит и стъкло. Фаялитът е основен минерал за всички образци, неговото количество силно варира и достига до 80%. Вариациите в химичния състав се отразяват предимно на количествените съотношения на минералите, не предизвиквайки чувствителни качествени промени.

Изследванията върху състава и преработката на конверторните шлаки в глобален мащаб не са загубили своята актуалност и продължават и понастоящем (Rao, Nayak, 1992; Li, Rankin, 1994; Simeonov et al. 1995; Degterov, Pelton, 1999; Roghani et al., 2000; Gorai et al., 2003; Carranza et al., 2009; Rudnik et al., 2009).

Експериментални методи

За изследването на образци от шлаките са приложени следните методи: химичен анализ, рентгенофазов анализ (РФА), Electron Probe Micro Analysis (ЕРМА), светлинна микроскопия в отразена светлина. РФА е проведен с апарат "Philips" с Си-анод на рентгеновата тръба. ЕРМА 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. Данните за химичния състав получени с ЕРМА са представени с таблици, в които са представени установените елементи и съответно количествата им като wt. % или atom. %. Сумата на количествата в wt. % е под 100 % като недостигът е свързан най-вече с кислорода в образците, който не се регистрира от апаратурата. Регистрираните елементи в atom. % са преизчислени към сума 100 %. Изследванията в отразена светлина са проведени с микроскоп Laboval-Pol-U на фирмата "Carl Zeiss" Jena.

Резултати и дискусия

Представените резултати обобщават експериментални изследвания, проведени през периода 2006-2009 година. На таблица 1 е представен обобщен резултат за химичния състав на образци от шлака от конвертори.

Таблица 1

компонент		количество, wt. %
	Cu	3.20-6.70
	Fe	46.10-54.54
	Pb	0.31-0.50
	Zn	0.42-0.61
	Ni	0.043-0.053
	Со	0.028-0.039
	As	0.018-0.070
	Sb	0.014-0.027
	Bi	0.019-0.033
	Мо	0.023-0.025
	Cd	0.006
	S	0.30-0.61
	SiO ₂	19.84-24.49
	CaO	0.22-0.34
	MgO	0.17-0.37
	Al ₂ O ₃	0.94-1.27

Трябва да се има в предвид, че реалният химичен състав е по-сложен и в зависимост от използваните рудни концентрати и други компоненти на шихтата е възможно присъствието на редица други компоненти, между които и ценни елементи като Ag, Au, Se и др.

Фазовият състав на образците е определен въз основа на резултатите от Рентгенофазов анализ (РФА). Задачата на приложения рентгенофазов анализ е идентификация на кристалните фазите 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.

Основните кристални фази, определени по рентгенограмите на образците от конверторни медни шлаки са фаялит и магнетит. Тези кристални фази са определящи и за пещните медни шлаки, но има различие в интензитета на дифракционните максимуми на двете фази. В образците от медна шлака от топилна пещ доминира фаялит, а в образците медна шлака от конвертори пиковете на магнетита са с по-висок интензитет. С помощта на компютърна програма за фазова идентификация _ Match e определено количественото съотношение между фаялита и магнетита в шлаките конвертори – фаялит : магнетит, което варира между 62:38 и 58:42 в различните образци. На фиг. 1 са представени типични рентгенодифракционни данни на шлака конвертор.



Фиг. 1. Рентгенодифракционни данни на образец от шлака от конвертори

При анализ на рентгенодифракционните данни се че стойностите на междуплоскостните установява, разстояния (d), съответстващи на фаялита OT конверторните шлаки са много близки до еталона за чиста фаза железен силикат – фаялит Fe₂SiO₄ (PDF 34-178). На същия еталон съответстват и експерименталните данни за фаялита от пещните шлаки. Най-високата степен на съответствие на еталона се определя от проведенато сравнение с базата данни PCDPFWIN v. 2.2. на JCPDS -International Centre for Diffraction Data от компютърна програма Match с цел идентификация на кристалните фази. Това 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.

Най-близки до експерименталните рентгенодифракционни данни на магнетита са следните еталони за железен оксид, магнетит Fe₃O₄: PDF 86-1360 и PDF 86-1335. В посочените еталони съдържанието на желязо е по-ниско от 3 и съответните формули са Fe_{2.945}O₄ и Fe_{2.887}O₄. Тази тенденция се отбелязва и при изследването на магнетита от пещните шлаки, но за магнетита от конверторните шлаки се проявява още по-ясно.

Тези резултати могат да се свържат както със повишено съдържание на Fe³⁺ в сравнение със стехиометричното, така и с наличието на изоморфни примеси в шпинелната кристална решетка. С наличието на допълнителни кристални фази в изследваните образци от конверторни шлаки са свързани, проявените на рентгенограмите дифракционни максимуми при следните стойности на 20: 29.60; 36.20; 42.20 и др. Тези кристални фази не могат да достоверно бъдат идентифицирани по рентгенодифракционните данни в предвид на полифазните образци, които дават сложна дифракционна картина и вероятността за припокриване на пикове на различните кристални фази. За регистриране и охарактеризиране на тези фази се разчита основно на данните от ЕРМА.

Светлинната микроскопия в отразена светлина проведена върху полирани препарати – аншлифи показва, че присъстват следните основни фази: фаялит, магнетит, стъклофаза, сулфидни и медни включения. Характерни микростуктури за конверторните шлаки са представени на фиг. 2-8. Фаялитовите кристали обикновено са призматични непълно изградени и близки по отражателна способност до стъклофазата. Освен като големи кристали фаялитът присъства и под форма на фини дендрити в стъклофазата.



Фиг. 2. Изометрични магнетитови кристали (светло сиви), медни (най-светли) и сулфидни капки в обща маса от фаялит и силикатно стъкло; отразена светлина

За магнетита също са характерни непълно изградени кристали, които при образуването си са захванали части от стопилката, от която на по-късен етап се образува фаялит (фиг. 3-6).



Фиг. 3. Магнетит с включения от силикатно стъкло. Основната маса – стъклофаза и включенията в магнетита са изпълнени с фини дендрити; отразена светлина

От наблюдаваните фазови взаимоотношения в аншлифите се налага впечатлението за микрохетерогенност на образците, вследствие на бърза и неравновесна кристализация. Типични особености са образуването на магнетит около сулфидните капки. След това около изометричните идиоморфни прерези на магнетитови кристали се формира фаялит. Остатъчната стопилка затвърдява като стъклофаза, от която в последният етап на кристализацията кристализират като дендрити основните фази – фаялит и магнетит.

Както показват резултатите от изследване на състава на фазите с ЕРМА фаялитът и магнетитът показват променлив състав по отношение на изоморфните примеси, което се отнася и за съдържанието на мед. Експриментално установен състав на магнетитова фаза с е представен в таблица 2.



Фиг. 4. Магнетит (светла фаза) образуван около сулфидни капки; хипидиоморфни фаялитови кристали обхващат магнетита (тъмната фаза е силикатното стъкло); отразена светлина

Таблица 2

Химичен състав на магнетит в образец от конверторна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
Si	0.36	0.98
Fe	72.21	97.26
Cu	0.33	0.39
Zn	1.18	1.37
Σ	74.08	100

Формула: Fe_{2.92}Zn_{0.04}Cu_{0.01}Si_{0.03}O₄



Фиг. 5. Непълно изградени магнетитови (светли) и фаялитови (тъмни) кристали в стъкловидна обща маса (фаялитът навлиза и кристализира в празнините на магнетитовите кристали); отразена светлина



Фиг. 6. Характерна микроструктура на образец от конверторна шлака – магнетитови кристали (светли) и фаялитови кристали(тъмни) в стъкловидна обща маса; отразена светлина

Сулфидните включения са големи до няколко mm в сечение, имат неправилни форми и са неравномерно разпределени. Често в тях са включени големи сферични медни капки (фиг. 7). По-малки по размер медни включения са друга характерна фаза в образците. В таблица 3 са представени химични състави определени с ЕРМА за медни включения.

Както се илюстрира и от горепосочените данни за медните включения са характерни примеси от As, Sb, Pb, Zn и Fe.



Фиг. 7. Медни капки в голямо халкоцитово включение; отразена светлина

Таблица 3

Химичен състав на медни включения от конверторна шлака

	медно		медно	
Елементи	включение 1		включ	чение 2
	wt.%	атом.%	wt.%	atom.%
Si	0.27	0.62	-	-
S	0.06	0.12	-	-
Fe	1.10	1.28	-	-
Cu	93.23	95.03	93.41	94.91
As	3.12	2.71	4.29	3.72
Sb	-	-	1.03	0.55
Pb	0.76	0.24	-	-
Σ	98.54	100	99.44	100.01

Сулфидните включения ОТ СВОЯ страна ce характеризират с изключително разнообразие и често образуват полифазни агрегати. Целта на проведените ЕРМА анализи е да се хвърли светлина върху състава на сулфидните фази, които не могат да бъдат еднозначно определени с другите приложени методи. Резултатите от анализите показват, че сулфидните включения често са със сложен състав и различните зони в едно включение се различават по количествените съотношения на компонентите си. Наблюдават се микровключения т.е. фаза включена в по-голямо сулфидно включение, както и решетъчни структури, подобни на разпад на твърд разтвор. Използваните наименования на минерали и опитът данните да бъдат представени под форма на формули са по-скоро уподобяване и търсене на аналогия с известни и разпространени сулфидни и др. фази по основните компоненти. количествата на Тези наименования и предложените формули не са единствено възможните. Най-характерни са фази със състав близък до Cu₂S и съответстващи по оптичните си характеристики на халкоцит. Такива по състав са обикновено най-големите включения с медни капки във вътрешността си. Освен тях обаче в редица образци от конверторни шлаки се установяват и редица други сулфидни и арсенидни фази, които често не отговарят на стехиометрията на известни кристални фази. Експериментално установени състави на медни сулфиди в образци от конверторни шлаки са представени в таблици 4 и 5. Формулите им са представени за сравнение със състава на халкоцита -Cu₂S.

Таблица 4

Химичен състав на сулфидно включение (халкоцит) в образец от шлака

1	Елементи	wt %	atom %
	S	18.73	31 55
	Fe	0.21	0.20
	T e Cu	0.21	0.20 60.25
	Cu	01.00	00.20
	Σ	100	100

Формула: Си 2.16 Fe 0,01 S

Таблица 5

Химичен състав на сулфидно включение от конверторна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	15.88	27.59
Fe	0.33	0.33
Cu	81.14	70.48
As	2.16	1.60
Σ	99.51	100

Формула: Cu 2.42Fe 0,01S0.95As0.05

Следващите таблици (6 и 7) представят съставите на фази от конверторните шлаки в системата Cu-Fe-S. Борнитът е типична фаза в медния щейн и затова съставите са сравнени с него, въпреки че очевидно се отклоняват от стехиометрията му.

Таблица 6

Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	21.32	34.92
Fe	9.66	9.04
Cu	67.66	55.40
As	0.90	0.63
Σ	99.54	99.99

Формула: Си6.35 Fe1.03 S4

Таблица 7

Химичен състав на сулфидно включение в образец от шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	23.45	37.53
Fe	9.25	8.46
Cu	67.49	54.01
Ni	0.00	0.00
As	0.00	0.00
Σ	100.19	100.00

Формула: Си5.76 Fe0.90 S4

Дори в един и същи образец понякога се установяват множество специфични сулфидни фази, в които елементите типични като примеси в медните сулфиди образуват фази, в които влизат като основни компоненти като представеният в таблица 8 състав на оловно меден сулфид. Освен сулфиди, са установени и арсениди – в таблица 9 е представен състав на железно-арсенидна фаза, която е част от полифазно сулфидно включение. Обща черта на сулфидните фази е нестехиометричният им и сложен състав. Дори в едно и също минерално зърно се установяват вариации в състава на фазите – в съотношението на компонентите, които ги изграждат.



Фиг. 8. Медни и медносулфидни включения в конверторна шлака. На микрофотографията включенията са светли със закръглена форма и плътен контур; отразена светлина

Таблица 8

Химичен състав на сулфидно включение в образец от конверторна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	17.02	47.67
Fe	1.60	2.56
Cu	15.28	21.40
As	0.00	0.00
Sb	0.00	0.00
Pb	65.51	28.37
Σ	99.41	100

Формула: Pb2.98Cu2.25S5

Таблица 9

Химичен състав на арсенидно включение в образец от конверторна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
S	0.00	0.00
Fe	23.13	28.58
Cu	4.24	4.58
Ni	2.01	2.36
As	69.86	64.47
Σ	99.24	99.99

Формула: Fe0.89Ni0.07Cu0.14As2

Аморфната фаза в някои от образците трудно се отличава по отражателната си способност от фаялита. При големи микроскопски увеличения (200-540х) се вижда, че вмества много фини дендрити, от фаялит и магнетит. Съставите на аморфната маса са представени в таблици 10, 11 и 12 илюстрират липса на хомогенност.

Таблица	10
---------	----

Химичен състав на силикатна фаза в образец от шлака

Елементи	wt.%	atom.%
Si	10.44	25.10
Ca	0.27	0.45
Fe	60.05	72.18
Cu	0.00	0.00
Zn	1.28	1.32
As	1.06	0.95
Σ	73.10	100.00

Таблица 11 Химичен състав на основна маса в конверторна шлака

Елементи	wt.%	atom.%
Al	0.70	1.68
Si	17.68	41.06
Ca	0.23	0.38
S	0.19	0.39
Fe	43.42	50.43
Cu	4.82	4.90
Zn	1.13	1.13
Pb	0.08	0.02
Σ	68.25	99.99

Таблица 12

Химичен състав на	основна маса в конверторна шлака
-------------------	----------------------------------

		1 1
Елементи	wt.%	atom.%
Al	0.97	2.15
Si	22.42	48.12
Ca	0.07	0.11
S	0.16	0.31
Fe	45.33	48.65
Cu	0.38	0.36
Zn	0.33	0.30
Σ	69.66	100

Съставът на силикатното стъкло е променлив в доста широки граници и се установява възможността съдържанието на мед да достига значителни стойности, съизмерими с общото съдържание мед в шлаките.

Заключение

В резултат на проведените изследвания е установен актуалният химичен състав, фазов състав И микроструктура на образци от медни шлаки от конвертори. Фазовият състав на изследваните образци от шлака от конвертори се определя основно от фаялит, магнетит, халкоцит и метална мед. Съставът на фазите в образците е променлив и нестехиометричен и варира не само между отделните образци, но дори на микрониво в рамките на една изследвана проба и на едно минерално зърно. Анализите на силикатни (фаялит, стъклофаза) и оксидни фази (магнетит) са във връзка с присъствието на изоморфни примеси в състава им и респективно с оценка на количеството Cu, което може да влезе в състава им. В оксидните и силикатни фази количеството на Cu, според проведените анализи варира от 0 до около 0.4%, но са установени участъци в стъклофазата с многократно повисоки съдържания ~5%. При използваната понастоящем флотация за преработка на шлаките, медта в силикатните и оксидни фази не се извлича.

Заключението за изменчивост и нестехиометрия на шлаковите фази е валидно в още по-голяма степен, когато става въпрос за сулфидните фази. Спецификата на отделните образци от конверторна шлака се изявява найвече във вида на присъстващите сулфиди. Освен близки до халкоцит Cu₂S, каквито са съставите на типичните сулфидни включения в образците се установява и изключително разнообразие от медно-железни сулфидни фази. Типични примеси в мед съдържащите включения са As, Sb, Fe, Zn, Pb, но в някои от анализите тези елементи присъстват като основни компоненти. Установени са арсенидни фази, както и фази с присъствие на Ni.

Установени са характерни структурни взаимоотношения на главните минерали – фаялит, магнетит, мед, сулфидни фази, които са отражение на хода на кристализация. Структурните изследвания потвърждават изводите за силно изразена микрохетерогенност на шлаковата стопилка. Минераложките изследвания на конверторните шлаки са предпоставка за за оптимизиране на технологията за преработване на шлаките с цел по-пълно и комплексно извличане на полезните компоненти.

Литература

- Иванов И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1966. Минералого-петрографска характеристика на медни конверторни шлаки. – *Рудодобив и металургия*, 3, 11-16.
- Иванов, И., П. Бакърджиев, И. Грозданов. 1967. Върху фазовия състав на синтетични конверторни шлаки от медодобивното производство. – Год. ВХТИ, София, 14, 4, 131-145.
- Carranza, F., R. Romero, A. Mazuelos, N. Iglesias, O. Forcata. 2009. Biorecovery of copper from converter slags: Slags characterization and exploratory ferric leaching tests. – *Hydrometallurgy*, *97*, *1-2*, 39-45.
- Gorai, B., R. K. Jana, Premchand. 2003. Characteristics and utilisation of copper slag – a review. – *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 4, 299-313.
- Degterov, S. A., A. D. Pelton. 1999. A thermodynamic database for copper smelting and converting. – *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30, 4, 661-669.
- Kirov, G. N., I. Ivanov. 1968. Crystal morphology of fayalite from copper converter slags. – *Kristall u. Technik*, 3, 4, 637-642.
- Li, H., W. J. Rankin. 1994. Thermodynamics and phase relations of the Fe-O-S-Si₂(sat) system at 1200°C and the effect of copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*, *25*, 1, 79-89.
- Rao, G. V., Nayak. 1992. Flotation of copper from converter slags. *Journal of Mine, Metal & Fuels, 40*, 3-4, 131.
- Roghani, G., Y. Takeda, K. Itagaki. 2000. Phase equilibrium and minor element distribution between FeO x -SiO₂-MgObased slag and Cu₂S-FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO₂. – *Metallurgical and Materials Transactions B*, *31*, 4, 705-712.
- Rudnik, E., L. Burzyńska, W. Gumowska. 2009. Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag. – *Minerals Engineering*, 22, 1, 88-95.
- Simeonov, S. R., R. Sridhar, J. M. Toguri. 1995. Sulfide capacities of fayalite-base slags. – *Metallurgical Transactions B*, 26, 2, 325-324.

Препоръчана за публикуване от

Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ