



ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМИЧНОТО ТРЕТИРАНЕ ВЪРХУ ХИМИЧНАТА УСТОЙЧИВОСТ НА ОТПАДЪК ОТ ФЛОТАЦИЯТА НА МЕДНИ ШЛАКИ

Ирена Михайлова
Химикотехнологичен и металургичен университет, София 1756
irena@uctm.edu

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE CHEMICAL RESISTANCE OF COPPER SLAG FLOTATION WASTE

Irena Mihailova
University of Chemical Technologies and Metallurgy, Sofia 1756
irena@uctm.edu

ABSTRACT

The chemical resistance of copper slag flotation waste (the so-called fayalite waste) as well as thermally treated samples of the same waste at temperatures of 500, 700 and 1000° C was experimentally investigated. 4 series of dynamic tests were carried out with distilled water and quantitative ratio sample/water (w/v) 1/1000. Experimental data have been obtained by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma, which show the type and amounts of metal ions passing into solution.

Увод

Металургичните шлаки съставят голям дял от твърдите промишлени отпадъци, така че използването на шлаките, получаващи се при производството на метали, е от особено значение. То може да допринесе от една страна за опазване на околната среда, а от друга – за създаване на нови полезни материали, в чиито синтез металургичните шлаки да бъдат основни суровини. В съответствие с най-добрите налични техники в пирометалургичното производство на мед понастоящем медните шлаки от процесите на топене и конвертиране се подлагат на обезмедняване чрез флотация. Така от кристализираните шлаки се получават шлаков концентрат, който се използва повторно и фаялитов отпадък (FW), който се депонира. Годишно в България се генерират и депонират около 800 000 t фаялитов отпадък, а общото количество, натрупано в депото, е няколко милиона тона. Химичният състав на фаялитовия отпадък е доминиран от Fe (46-47%) и Si (12-13%). Присъстват и много други елементи, но те са в ниски концентрации – под 1-2 %. Фазовият състав на медните шлаки се определя от присъствието на фаялит, като основна кристална фаза и наличието на магнетит, аморфна силикатна фаза, както и известни количества медножелезни сулфиди и метална мед (Mihailova, I., D. Mehandjiev, 2010; Михайлова, 2009). В сравнение с медните шлаки, фаялитовият отпадък се отличава по намалените количества на медножелезни сулфиди и мед. Фаялитовият отпадък съгласно изискванията на българското и европейското законодателство не показва наличие на опасни свойства. Следователно може да бъде считан за неопасен и инертен материал. Въпреки че известна част от фаялитовия отпадък традиционно се използва в производството на цимент, очевидно е, че проблемът за ефективното му оползотворяване е открит. Най-често, когато се обсъжда въпросът за оползотворяването на промишлените отпадъци се търсят възможности за влагането им главно в производството на редица силикатни материали: стъкла (Karamanov et al., 2007) , керамики и стъклокерамики (Karamanov et al., 2007; Coruh et al., 2006; Ponsot, 2015; Ponsot et al., 2014), цимент (Alra et al., 2008) като едни от многотонажните производства. Други перспективни направления за приложение на фаялитовия отпадък са за производството на неорганични полимери (геополимери)



(Onisei et al. 2015), материали за пътното строителство, като суровина за добив на желязо и други ценни компоненти (Potysz et al., 2015), катализатори (Mihailova, I., G. Ivanov, D. Mehandjiev, 2011).

Предходни наши изследвания са свързани с определяне на фазовия състав и структурата на медни шлаки, както и с определяне на каталитичната им активност в окислителни реакции ((Mihailova, I., D. Mehandjiev, 2010; Михайлова, 2009; Mihailova, I., G. Ivanov, D. Mehandjiev, 2011). Изследвана е каталитичната активност при окисление на въглероден оксид (CO) на фаялитов отпадък с ниско съдържание на мед, определена е ролята на фазовия му състав и структурата върху тази активност, както и промените на тези параметри вследствие на термично въздействие във въздушна атмосфера при температури между 500 и 1000° C (Mihailova et al. 2017). В по-широк план изследванията върху металургични шлаки представляват едно от направленията в нашата научноизследователска тематика (Mihailova, I., P. Djambazki, D. Mehandjiev, 2011; Dimitrova, S., I. Mihailova, P. Vassileva, D. Mehandjiev 2012; Dimitrova, S., I. Mihailova, V. Nikolov, D. Mehandjiev, 2012; Mihailova et al., 2013; Mihailova et al., 2014; Mihailova et al., 2015; Mihailova, I., S. Dimitrova, D. Stoyanova, D. Mehandjiev, 2016; Mihailova, I., T. Radoykova, D. Mehandjiev 2016).

Като резултат от предходните научни изследвания детайлно е охарактеризиран фазовият състав и структурата както на изходния фаялитов отпадък, така и на термично третирани образци при температури между 500 и 1000°С (Михайлова, 2020). Установени са фазово-структурни промени за всички термично третирани образци. В редица научни изследвания са представени данни, съгласно които стъкла и керамики, получени на база отпадъчни шлаки са химично по-стабилни. Цел на настоящото изследване е да се определи експериментално влиянието на термичното третиране върху химичната устойчивост на отпадъка от флотация на медни шлаки и да се определи ролята на фазовия състав и структурата на материала за химичната му устойчивост.

За реализацията на тази цел е необходимо да се решат следните основни задачи:

- Определяне на химичната устойчивост и по-конкретно – отделяне на йони на метали във водна среда както от изходния фаялитов отпадък, така и от термично третирани образци при температури между 500 и 1000°С;
- Установяване на взаимни зависимости между фазовия състав и структурата на образците от една страна и химичната им устойчивост – от друга.

Образците са означени F, F-500, F-700 и F-1000, като F е фаялитов отпадък, а в означенията на другите е посочена температурата на проведеното термичното третиране.

Експериментални методи

За реализиране на поставените цели са приложени следните изследователски методи и съответна апаратура:

Лабораторни тестове за химична устойчивост на образците

Проведени са 4 серии тестове за разтворимост във водна среда (дестилирана вода) с продължителност 24 часа, на магнитна бъркалка и количествено съотношение проба /дестилирана вода 1:1000 при стайна температура (за I^{-ва} и II^{-ра} серия количествата на пробата и водата (w/v) са 0.04 g / 40 ml, а за III^{-та} и IV^{-та} съответно 0.4 g / 400 ml). След разбъркването от суспензията се отделя твърдата фаза чрез филтруване и течният остатък се подлага на анализ.

За отпадъците, се прилагат гранични стойности на излужване за зърнести отпадъци, изчислени при съотношение течно към твърдо (L/S) 2 l/kg и 10 l/kg за общото количество отделен разтвор като се използват нормативно определени стандартизирани методи за изпитване. Настоящото изследване няма претенции да категоризира фаялитовия отпадък, а да проведе изпитване при значително различаващо се съотношение течно твърдо 1000 l/kg. Считаме, че е полезно изследвания за химичната устойчивост да се провеждат при различни съотношения, тъй като в реални условия отпадъците могат да попаднат в различна среда.

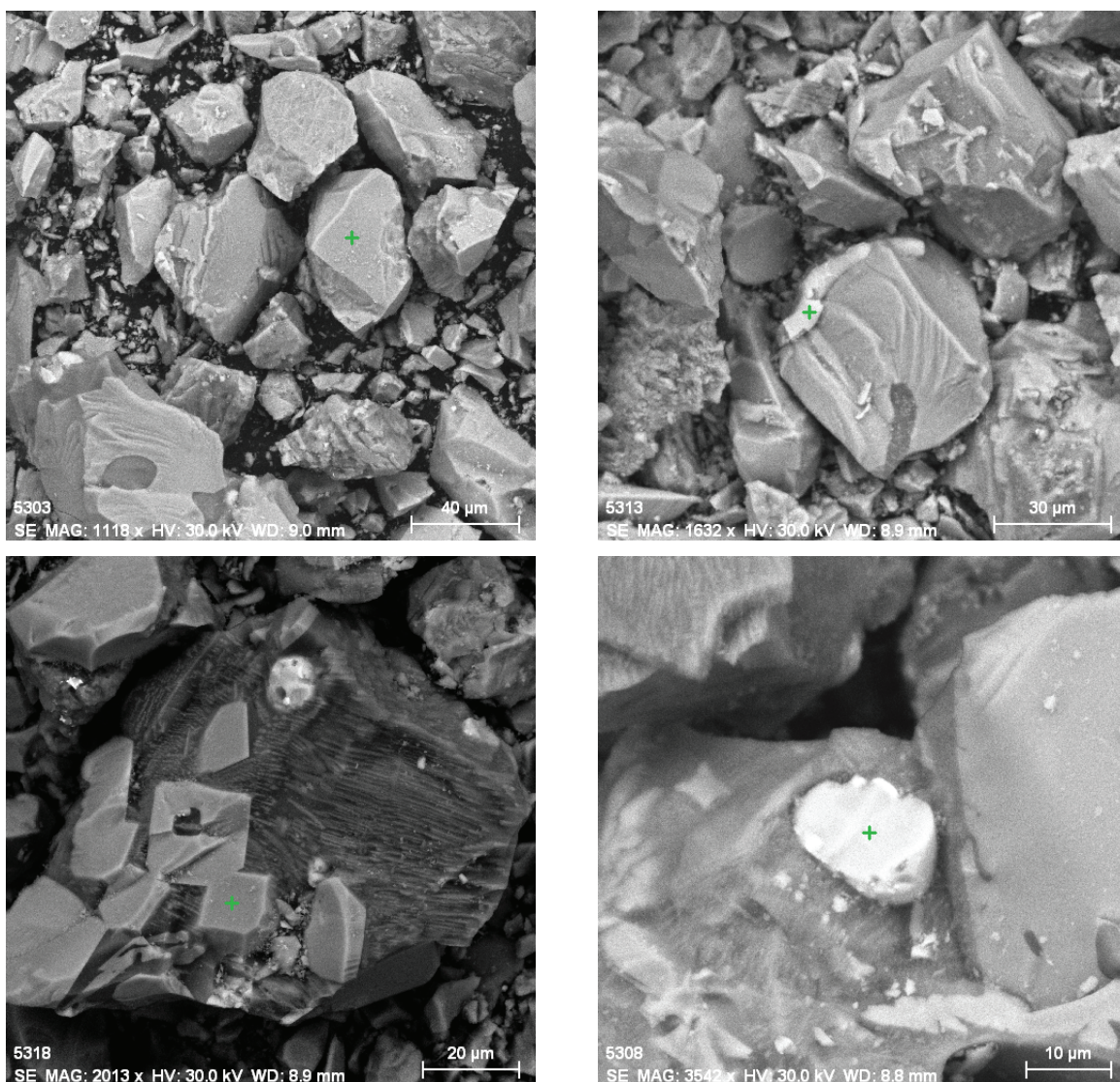


Отделените йони от материалите в разтвора са определени чрез *Оптично емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES)* на апарат *Prodigy (Teledyne Leeman Labs)* в ЦНИЛ при ХТМУ. Този метод и апаратура са използвани и за определяне на химичния състав на проби от фаялитовия отпадък.

За микроскопските наблюдения и енергийнодисперсивните микроанализи е използван сканиращ електронен микроскоп *Tescan FIB-SEM LYRA* оборудван с EDX детектор на Bruker. За целите на изследването образците са покрити с фин слой въглерод.

Резултати и дискусия

На фиг. 1 е представена микроструктурата на изследвания образец от фаялитов отпадък.



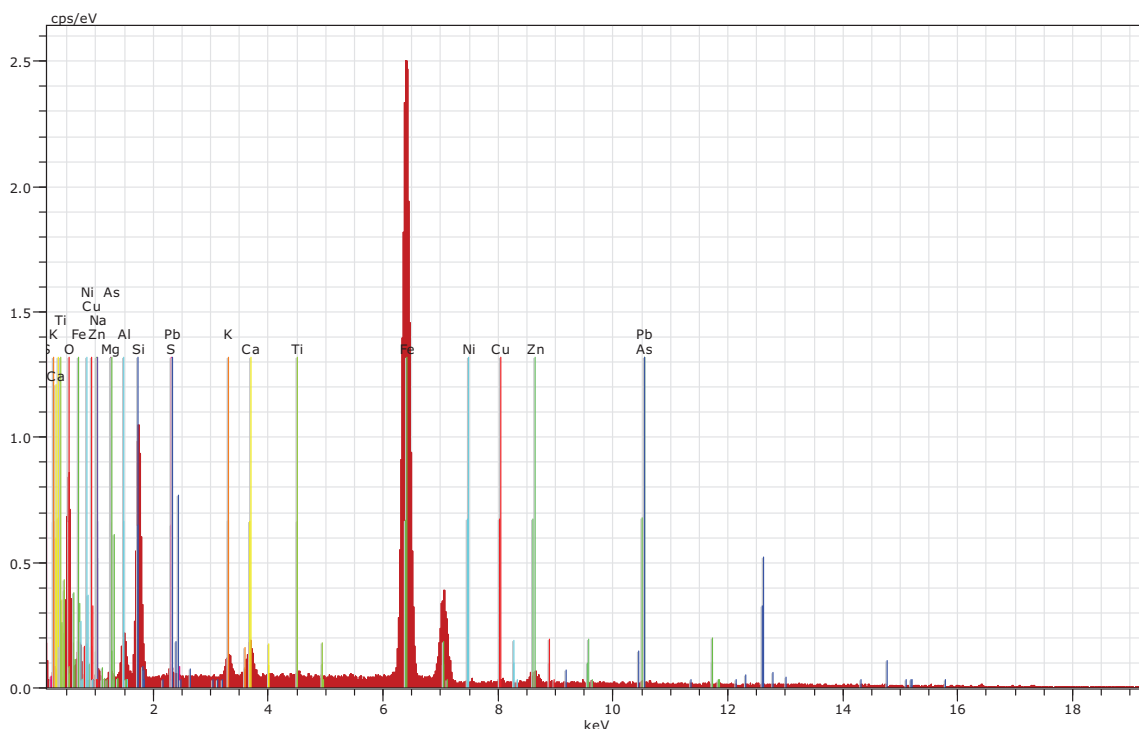
Фиг. 1. СЕМ-изображения на пробата от фаялитов отпадък.

Съгласно данните на Mihailova et. al., 2017, основните кристални фази, които присъстват във пробата от фаялитов отпадък са фаялит (Fe_2SiO_4) и магнетит (Fe_3O_4) в приблизително количествено съотношение 3:1. Освен тях в отпадъка присъстват аморфна фаза и медно-железни сулфиди. Прилагането на термично третиране във въздушна среда в продължение на 3 часа при температури,



съответно 500, 700, 1000°C, води до промени във фазовия състав. В образеца, получен при 500° количеството и на двете фази (фаялит и магнетит) намалява. Вследствие на окислителни процеси се образува нова фаза – хематит (Fe_2O_3). Формирането на хематит става все по-интензивно с повишаване на температурата до 700, 1000°C. В термично третираната при 700°C все още се установяват първичните фази – фаялит и магнетит, но количеството на хематит вече е близко до това на фаялита. При температура 1000°C хематитът се превръща в доминираща кристална фаза, в много малко количество се установява магнетит и вероятно кристобалит (SiO_2).

Основните елементи, които се регистрират в химичния състав на фаялитовия отпадък посредством EDX са представени на фиг. 2.



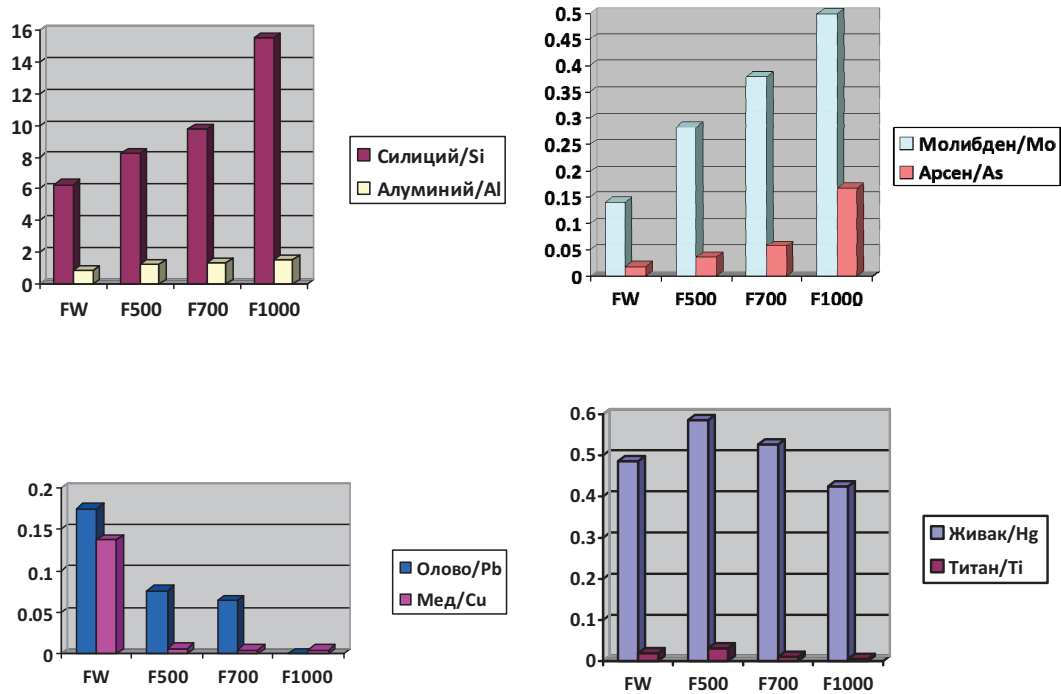
Фиг. 2. EDX спектър в област на фаялитовия отпадък

Получените експериментални данни за промените в химичната устойчивост, които настъпват при термичното третиране на фаялитовия отпадък за образците от серия I са представени в таблица 1.

Установено е, че при условията на провеждане на теста, включващи използваното съотношение проба/вода (w/v) 1/1000; продължителност 24 ч. и температура 25°C, редица елементи (Fe, Si, Na, K, Mg, Ca, Al, S, Pb, Zn, Cu, Mo, As, Ti, Hg, Ba) преминават в разтвора.

В резултатите от тази серия не се регистрира концентрация над границата на откриваемост на метода на Ni, Se, Cr, Cd, Co, P и Mn.

На фиг. 3 са показани графично някои от експериментално установените зависимости за тази серия. Сравнението на данните от табл. 1 показва, че не би могло да се направи общо заключение за разтворимостта на отпадъка и термично третираните образци при различни температури. Концентрацията на някои елементи се увеличава, на други – намалява, а трети показват зависимости с преминаване през максимум или минимум. Преди да се направят заключения, важно беше да се установи доколко тези резултати се възпроизвеждат в следващи тестове и анализи. По тази причина бяха проведени още 3 серии от изследвания.



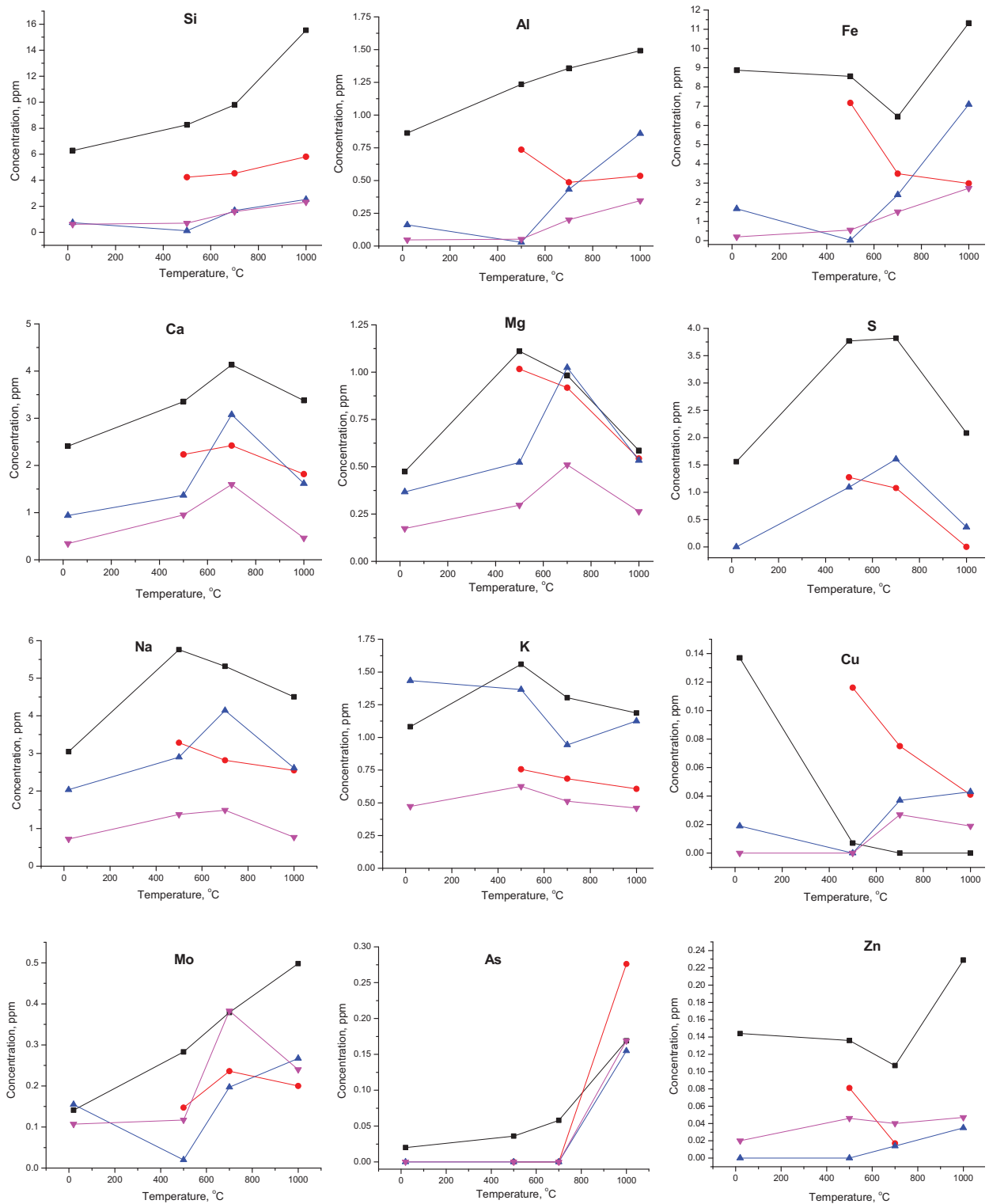
Фиг. 3. Установени концентрации, mg/L на съответните елементи във воден разтвор след провеждане на тест на означените проби с продължителност 24 ч.

Таблица 1 Концентрация, mg/L на йони в разтворите след провеждане на тест за разтворимост

Показател	Проби			
	F	F500	F700	F1000
Желязо/Fe	8.867±0.011	8.553±0.011	6.458±0.010	11.32±0.01
Силиций/Si	6.282±0.007	8.258±0.007	9.799±0.007	15.53±0.01
Натрий/Na	3.049±0.006	5.762±0.007	5.317±0.007	4.503±0.007
Калций/Ca	2.409±0.007	3.352±0.007	4.131±0.007	3.374±0.007
Сяра/S	1.559±0.005	3.769±0.006	3.821±0.006	2.083±0.006
Калий/K	1.082±0.004	1.559±0.004	1.304±0.004	1.186±0.004
Алуминий/Al	0.863±0.002	1.235±0.004	1.358±0.004	1.491±0.004
Живак/Hg	0.486±0.003	0.586±0.003	0.527±0.003	0.425±0.003
Магнезий/Mg	0.474±0.002	1.111±0.003	0.983±0.003	0.586±0.002
Олово/Pb	0.175±0.002	0.076±0.002	0.064±0.001	<0.010
Цинк/Zn	0.144±0.002	0.136±0.002	0.107±0.002	0.229±0.002
Молибден/Mo	0.141±0.002	0.283±0.002	0.379±0.002	0.498±0.003
Мед/Cu	0.137±0.002	0.007±0.000	<0.005	<0.005
Арсен/As	0.020	0.036±0.001	0.058±0.001	0.169±0.001
Титан/Ti	0.019	0.031±0.000	0.010	<0.005
Барий/Ba	<0.005	<0.005	0.804	0.138
Никел/Ni	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Селен/Se	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
Хром/Cr	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Кадмий/Cd	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Кобалт/Co	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Фосфор/P	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Манган/Mn	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005



Сравнение на резултатите от четирите серии за концентрациите на някои елементи е показано на фиг 4.



Фиг. 4. Сравнение на установени концентрации, mg/L на съответните елементи във воден разтвор за проведените 4 серии от тестове при различна температура и количества



Разликата в установените стойности на концентрацията между различните серии може да бъде обяснена с влиянието на два основни фактора. Единият от тях е температурата, тъй като експериментите са проведени при стайна температура и за различните серии тя е варираща между 25 и 30°C.

Количествата на пробите и дестилираната вода 0.04 g / 40 ml или 0.4 g / 400 ml също оказват влияние тъй като изпарението на вода по време на теста води до известно увеличаване на измерваните концентрации на елементите, което е различно за различните серии. Освен това малкото количество проба създава риск за отклонение на състава от средния за образеца.

Въпреки казаното по-горе съгласно данните, представени на фиг. 4 установяват следните тенденции:

- Концентрациите на силиций и алуминий в разтворите показват тенденция за увеличение с увеличаване на температурата на третиране на фаялитовия отпадък.
- За Ca, Mg, Na и K се установяват сходни зависимости на концентрацията от температурата на третиране на отпадъка – след първоначално нарастване, намалява като концентрациите на посочените елементи в отделните серии за нетретиран термично фаялитов отпадък и нагрят при 1000 °C са близки.
- Концентрацията на сяра нараства за образците термично третирани при 500 и 700°C.
- Най-високи концентрации на молибден и арсен се установяват за термично третирани при 1000°C образци.
- За олово и мед данните са противоречиви.
- За цинк – тенденцията е увеличаване на концентрацията.

Заклучение

Получени са експериментални данни, които показват вида и количествата на металните йони, преминаващи в разтвор, вследствие на 24 часов динамичен тест с дестилирана вода на фаялитов отпадък от флотация на медни шлаки и термично третирани образци от отпадъка (L/S) 1000 l/kg. Проведеното експериментално изследване категорично показва, че термичното третиране, влияе на разтворимостта, но това влияние има сложен и комплексен характер, в смисъл че различните елементи имат различно и специфично поведение. Установеното повишение на концентрации в разтворите след тест с термично третиране при най-висока температура (1000 °C) отпадък на токсични метали като молибден, арсен и др. изисква внимание и провеждане на допълнителни изследвания. Очаква се резултатите от проведеното научно изследване да бъдат полезни за бъдещи изследвания относно оползотворяването на фаялитовия отпадък, чрез методи, включващи термично третиране.

Литература

1. Alpa, I., H. Deveci, H. Sungun, Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 390–395.
2. Coruh, S, O.N. Ergun, T.-W. Cheng, Treatment of copper industry waste and production of sintered glass–ceramic, *Waste Manage. Res.*, 24 (2006) 3, 234–241.
3. Dimitrova, S., I. Mihailova, P. Vassileva, D. Mehandjiev, Effect of the phase composition on the Pb (II) adsorption ability of glass ceramics, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 65 (2012) 12, 1675-1680.
4. Dimitrova, S., I. Mihailova, V. Nikolov, D. Mehandjiev, Adsorption capacity of modified metallurgical slag, *Bulgarian Chemical Communications*, 44 (2012) Special Issue, 30-36.
5. Karamanov, A., M. Aloisi, M. Pelino, Vitrification of copper flotation waste, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 333–339
6. Mihailova, I., D. Mehandjiev. Characterization of fayalite from copper slags, *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45 (2010) 3, 317-326.



7. Mihailova, I., P. Djambazki, D. Mehandjiev, The effect of the composition on the crystallization behavior of sintered glass-ceramics from blast furnace slag, *Bulgarian Chemical Communications*, 43 (2011) 2, 293-300.
8. Mihailova, I., G. Ivanov, D. Mehandjiev, Catalytic activity in oxidation reaction of copper furnace slag and converter slag – *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46 (2011) 2, 143-150.
9. Mihailova, I., S. Dimitrova, D. Mehandjiev, Effect of the thermal treatment on the Pb (II) adsorption ability of blast furnace slag, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48 (2013) 1, 72-79.
10. Mihailova, I., T. Radoykova, G. Ivanov, D. Stoyanova, D. Mehandjiev, Slag-based materials as catalyst in oxidation reactions, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49 (2014) 4, 391-401.
11. Mihailova, I., T. Radoykova, G. Ivanov, P. Vassileva, D. Mehandjiev, Blast Furnace Slag Based Materials for Catalytic Applications, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 68, (2015) 5, 595-600.
12. Mihailova, I., S. Dimitrova, D. Stoyanova, D. Mehandjiev, Influence of the carrier phase composition on the catalytic activity of copper-cobalt oxides deposited on slag glass-ceramics, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 48, Number 3 (pp. 451– 455) 2016.
13. Mihailova, I., T. Radoykova, D. Mehandjiev, Synthesis of materials with a high specific surface area from blast furnace slag, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 69, (2016) 4, 431-438.
14. Mihailova, I., L. Radev, D. Mehandjiev, Phase composition, structure and catalytic activity in oxidation reactions of fayalite waste from flotation of copper slag, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52 (2017) 5, 929-939.
15. Onisei, S., K. Lesage, B. Blanpain, and Y. Pontikes, Early Age Microstructural Transformations of an Inorganic Polymer Made of Fayalite Slag, *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (2015) 7, 2269-2277.
16. Ponsot, I. (2015) Glasses and Glass-Ceramic Components from Inorganic Waste and Novel Processing. [Ph.D. thesis]
17. Ponsot, I. M., Y. Pontikes, G. Baldi, R. K. Chinnam, R. Detsch, A. R. Boccaccini, & E. Bernardo. Magnetic Glass Ceramics by Sintering of Borosilicate Glass and Inorganic Waste, *Materials*, 7 (2014) 8, 5565-5580.
18. Potysz, A., E. D. van Hullebusch, J. Kierczak, M. Grybos, P. N.L. Lens & G. Guibaud, Copper Metallurgical Slags – Current Knowledge And Fate: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2015) DOI: 10.1080/10643389.2015.1046769.
19. Михайлова, И., Изследване на фазовия състав и структурата на конверторни металургични шлаки от производството на мед, *Годишник на МГУ “Св. Ив. Рилски”*, 52 (2009) I, Геология и геофизика, 78-84.
20. Михайлова, И., Изследване на фазовия състав и структурата на пещни металургични шлаки от производството на мед, *Годишник на МГУ “Св. Ив. Рилски”*, 52 (2009) I, Геология и геофизика, 73-78.
21. Михайлова, И., Фаялитовият отпадък от флотация на медни шлаки като суровина за производство на стъклокерамика, *Индустриални технологии/ Industrial technologies* 7 (1) 2020, 55-61.