

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA KONCENTRATÓW HEMATYTOWYCH

Przeprowadzono badania składu mineralnego dwóch koncentratów: kanadyjskiego Mont Wright i norweskiego Mo I Rana R400. Analizę termiczną wykonano metodą symultaniczną TG/DCS + QMS. Wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej do identyfikacji minerałów oraz metodę Rietvelda do obliczenia udziałów poszczególnych składników mineralnych w badanych rudach. Zastosowano mikroskopię skaningową z analizą chemiczną w mikroobszarach do badania składu chemicznego minerałów.

Słowa kluczowe: koncentraty hematytowe, analiza termiczna, dyfrakcja rentgenowska, metoda Rietvelda, mikroskopia skaningowa, analiza chemiczna w mikroobszarach

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF HEMATITE CONCENTRATES

The investigations of mineralogical composition of two concentrates were carried out: Canadian Mont Wright and Norwegian Mo I Rana R400. The thermal analysis was carried out using the simultaneous method TG/DCS + QMS. The X-ray diffraction method for identification of minerals and the Rietveld method for calculation of contents of individual mineralogical compositions in the ores under investigation were used. The scanning microscopy with chemical analysis in micro-areas was used to investigate the chemical compositions of the minerals.

Key words: hematite concentrates, thermal analysis, X-ray diffraction, Rietveld method, scanning microscopy, chemical analysis in micro-areas

1. WPROWADZENIE

Jednym z najważniejszych kryteriów, stosowanych do oceny przydatności surowców hutniczych, jest ich skład mineralny. Z prawie kilkudziesięciu rodzajów rud, znaczenie przemysłowe mają tylko te zawierające jako dominujący minerał hematyt, magnetyt lub goethyt. Oprócz minerałów użytecznych, w każdej rudzie występują również minerały płonne, stanowiące mniej lub bardziej korzystny składnik rudy, mający wpływ na jakość i ilość wprowadzanych podczas procesu metalurgicznego topników. Opracowany w roku 1984 katalog rud żelaza [1] zawierał głównie informacje dotyczące parametrów technologicznych, natomiast w rozdziale katalogu dotyczącym składu mineralnego poszczególnych surowców podawano jedynie rodzaj głównego minerału użytecznego. Była to istotna luka w charakterystyce surowców, którą należało uzupełnić, gdyż wiedza o składnikach mineralnych umożliwia prawidłową ocenę przydatności danego surowca do procesu metalurgicznego. Konieczne było więc opracowanie kompleksowej analizy mineralogicznej aktualnie prowadzonych i wykorzystywanych w krajowym hutnictwie surowców hutniczych takich, jak rudy żelaza, koncentraty magnetytowe i hematytowe.

W prezentowanej pracy przedstawiono skatalogowane wyniki dotyczące składu mineralnego hematytowych

koncentratów rud żelaza, z wykorzystaniem nowoczesnych technik badawczych stosowanych w Instytucie Metalurgii Żelaza. Dla każdej rudy wykonano:

1. Badania składu chemicznego próby średniej – określono zawartość $Fe_{\text{całk.}}$, FeO, SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , MgO, Mn, P_2O_5 , Na_2O , K_2O , Zn, S, C, Pb, TiO_2 i straty prażenia
2. Analizę termiczną metodą kalorymetrii różnicowej
3. Badania składu mineralnego z łącznym wykorzystaniem metod:
 - Mikroskopii skaningowej
 - Analizy chemicznej w mikroobszarach
 - Dyfrakcji rentgenowskiej – identyfikacji fazowej i oznaczania udziałów poszczególnych składników fazowych.

W badaniach wykorzystano zaplecze aparaturowe: młynek wibracyjny do zgrubnego rozdrabniania, analizator termiczny NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter i sprzężony z nim kwadrupolowy spektrometr masowy NETZSCH QMS 403 Aëolos, młynek Pulverisette 0 do mielenia próbek na potrzeby analizy fazowej, zestaw urządzeń do przygotowania zgładów do badań za pomocą mikroskopii skaningowej, mikroskop skaningowy Inspect F oraz dyfraktometr rentgenowski Empyrean.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem badań były koncentraty rudy hematytowe kawałkowe z dwóch źródeł: kanadyjskich Mont Wright i z norweskich Mo I Rana R400.

Próbki do badań rentgenograficznych i analizy termicznej przygotowano poprzez mielenie. Do badań mikroskopowych rozdrobniony materiał rud zatapiano w przewodzącej żywicy i wykonywano zgłady.

Analizę termiczną przeprowadzono za pomocą analizatora NETZSCH, który umożliwia analizę próbki w zakresie temperatur od 25 do 1650°C w atmosferze różnych gazów, włącznie z reaktywnymi. W celu określenia ilościowego wydzielania lub pobierania ciepła podczas eksperymentu, analizator skalibrowano poprzez topienie 7 pierwiastków (indu, cyny, bizmutu, cynku, glinu, srebra i złota) o czystości 99,999%. Na podstawie określonych krzywych topienia i pola powierzchni pod krzywą stworzono pliki kalibracji temperaturowej i czułości.

Analizę termiczną wykonano metodą symultaniczną TG/DSC + QMS, poprzez jednoczesny pomiar:

- zmian masy próbki (TG – termogravimetria),
- efektów cieplnych związanych z reakcjami chemicznym i przemianami fazowymi (DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa),
- masy wydzielanych gazów przy użyciu kwadrupolowego spektrometru masowego (QMS).

Na podstawie otrzymanych danych określono zakresy temperatur występowania reakcji chemicznych i przemian fazowych, a także związane z nimi efekty cieplne (pobór lub oddawanie ciepła). Zwrócono uwagę na możliwe efekty:

- usuwania wilgoci,
- dehydratacji (np. w przypadku goethytu),
- reakcji utleniania, np. wypalania siarki.

Tabela 1. Parametry eksperymentu TG/DSC

Table 1. Parameters of the TG/DSC experiment

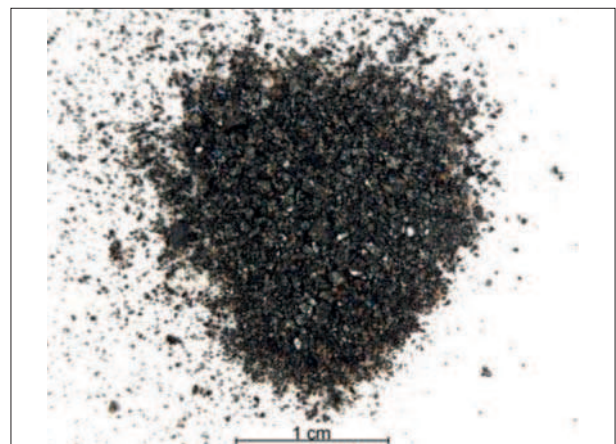
Nośnik próbek	TG/DSC
Tygiel	Al ₂ O ₃
Termoelement	Typ S
Gaz roboczy	Powietrze syntetyczne (gaz specjalny) 60 ml/min / Argon 80 ml/min
Program temperaturowy	40 ÷ 1000°C
Szybkość nagrzewania	10 K/min
Masa wyjściowa próbki	~ 25 mg

Obserwacje za pomocą mikroskopu skaningowego przeprowadzono w świetle elektronów wtórnych (secondary electrons SE) oraz w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (backscattered electrons BSE) przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Elektrony wtórne odwzorowują topografię powierzchni ziaren,

natomiast elektrony wstecznie rozproszone ujawniają różnice w składzie chemicznym poszczególnych składników mineralnych. Wykonano także analizę składu chemicznego w mikroobszarach, rejestrując emisyjne widma rentgenowskie.

Identyfikacji składu mineralnego surowców dokonano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Identyfikację wykonano przez porównanie obrazu doświadczalnego z dyfraktogramem wzorcowym z kartoteki ICDD PDF-4+, wersja z roku 2013. Rejestracji obrazów dyfrakcyjnych dokonano za pomocą dyfraktometru Empyrean firmy PANalytical, w konfiguracji z filtrowanym promieniowaniem kobaltu oraz żelaza i detektorem półprzewodnikowym Pixel.

Do badań ilościowych składu mineralnego zastosowano metodę Rietvela. Metoda Rietvela, opracowana w połowie lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku dla potrzeb neutronowej dyfrakcji polikrystalicznej [2, 3], została również z powodzeniem zaadaptowana dla innych rodzajów promieniowania jak promieniowanie synchrotronowe i rentgenowskie ze źródeł laboratoryjnych. Metoda ta służy do uzyskania dokładnych wartości parametrów strukturalnych krystalicznego związku chemicznego lub do rozwiązania struktury takiego związku, który został otrzymany w postaci proszkowej a nie monokrystalicznej. Sposób rozwiązania tego problemu umożliwił znacznie szersze zastosowanie m. in. do ilościowej analizy fazowej. Wykorzystując fakt, że zarejestrowany dyfraktogram mieszaniny wieloskładnikowej jest sumą dyfraktogramów poszczególnych składników, można obliczyć dyfraktogram teoretyczny takiej próbki i przez porównanie z dyfraktogramem doświadczalnym otrzymać m. in. informację o udziałach poszczególnych składników krystalicznych, a także o zawartości składnika niekrystalicznego [4].



Rys. 1. Koncentrat hematytowy Mount Wright – obraz makroskopowy

Fig. 1. The Mount Wright hematite concentrate – macroscopic image

Tabela 2. Skład chemiczny koncentratu hematytowego Mont Wright

Table 2. Chemical composition of the Mont Wright hematite concentrate

Zawartość, %							
Fe całkow.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
66,10	2,60	4,48	0,19	0,31	0,070	-	0,023
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
<0,01	<0,01	<0,01	0,005	0,080	<0,01		+0,01

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. KONCENTRAT HEMATYTOWY MOUNT WRIGHT

Koncentrat charakteryzuje się jednorodnym uziarnieniem (Rys. 1). W tabeli 2 zamieszczono skład chemiczny koncentratu.

3.1.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Przeprowadzona analiza termiczna hematytowego koncentratu Mont Wright wykazała różne przebiegi zmian masy (TG) i efektów cieplnych (DSC) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej jak i obojętnej.

Próbka tego koncentratu wykazała sumaryczny ubytek masy około 0,28% w atmosferze obojętnej, natomiast w utleniającej do temperatury ok. 420°C stwierdzono ubytek masy o 0,17%, a po przekroczeniu 420°C masa próbki koncentratu zwiększyła się o ok. 0,1%.

Zarówno w atmosferze obojętnej jak i utleniającej stwierdzono wydzielanie się CO₂ w zakresie temperatury 308÷330°C.

Na krzywej DSC atmosfera obojętnej odnotowano dwa niewielkie efekty endotermiczne w temperaturach ok. 575°C (-0,1662 J/g) i ok. 680°C (-1,999 J/g).

Na krzywej DSC w atmosferze utleniającej odnotowano jeden efekt egzotermiczny w temperaturze ok. 330°C (3,271 J/g) i dwa niewielkie efekty endotermiczne w temperaturach ok. 570°C (-0,1123 J/g) i ok. 680°C (-2,04 J/g).

3.1.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej określono mineralny skład próbki (Rys. 3) oraz obliczono udziały poszczególnych minerałów, stosując ilościową analizę fazową (Tab. 3).

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono obecność następujących minerałów użytkowych:

- Hematyt
- Magnetyt

Minerały skały płonnej to kwarc i dolomit.

Tabela 3. Wyniki ilościowej analizy fazowej koncentratu hematytowego Mont Wright

Table 3. Results of phase quantitative analysis for the Mont Wright hematite concentrate

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Magnetyt Fe ₃ O ₄	5,4 ± 0,1
Hematyt α-Fe ₂ O ₃	90,0 ± 0,7
Kwarc SiO ₂	3,7 ± 0,4
Dolomit MgCa(CO ₃) ₂	0,9 ± 0,7

3.1.3. Mikroskopia skaningowa i analiza chemiczna w mikroobszarach

Mikrofotografie ziaren koncentratu Mont Wright oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach zamieszczono na rys. 4 i 5.

3.2. KONCENTRAT HEMATYTOWY MO I RANA R400

Koncentrat hematytowy Mo I Rana R400 charakteryzuje się jednorodnym uziarnieniem (Rys. 6). W tabeli 4 zamieszczono skład chemiczny tego koncentratu.

3.2.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Przeprowadzona analiza termiczna koncentratu hematytowego R400 wykazała bardzo podobne przebiegi zmian masy (TG) i efektów cieplnych (DSC) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej jak i obojętnej. Badana próbka koncentratu wykazała ubytek masy o około 1,3% w atmosferze obojętnej i o 1,5% w atmosferze utleniającej. Ubytek ten występuje w dwóch etapach, przy czym:

- pierwszy wynika z odparowania wody niezwiązanej podczas prażenia koncentratu (niewielki wzrost intensywności wydzielania się CO₂ w temperaturze ok. 280°C),
- drugi w temperaturze od 400°C do 800°C z wydzielaniem CO₂ (efekt związany z dysocjacją termiczną węglanów). Z próbki ogrzewanej w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur 700°C do 800°C, stwierdzono wydzielanie się również CO.

Na krzywych DSC odnotowano po dwa efekty endotermiczne w przedziale temperatur odpowiadających drugiemu ubytkowi masy w zakresie temperatur 600÷800°C zarówno w atmosferze obojętnej jak i utleniającej. Pierwszy – 2,375 J/g, drugi – 15,43 J/g w atmosferze obojętnej, a w atmosferze utleniającej stwierdzono pobranie ciepła w ilości – 1,144 J/g, a w drugim – 8,31 J/g.

3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej określono mineralny skład próbki (Rys. 8) oraz obliczono udziały poszczególnych minerałów, stosując ilościową analizę fazową (Tab. 5).

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono obecność następujących minerałów użytkowych:

- Hematyt
- Magnetyt

Minerały skały płonnej to kwarc, ankeryt i biotyt.

Tabela 5. Wyniki ilościowej analizy fazowej koncentratu hematytowego Mo I Rana

Table 5. Results of phase quantitative analysis for the Mo I Rana hematite concentrate

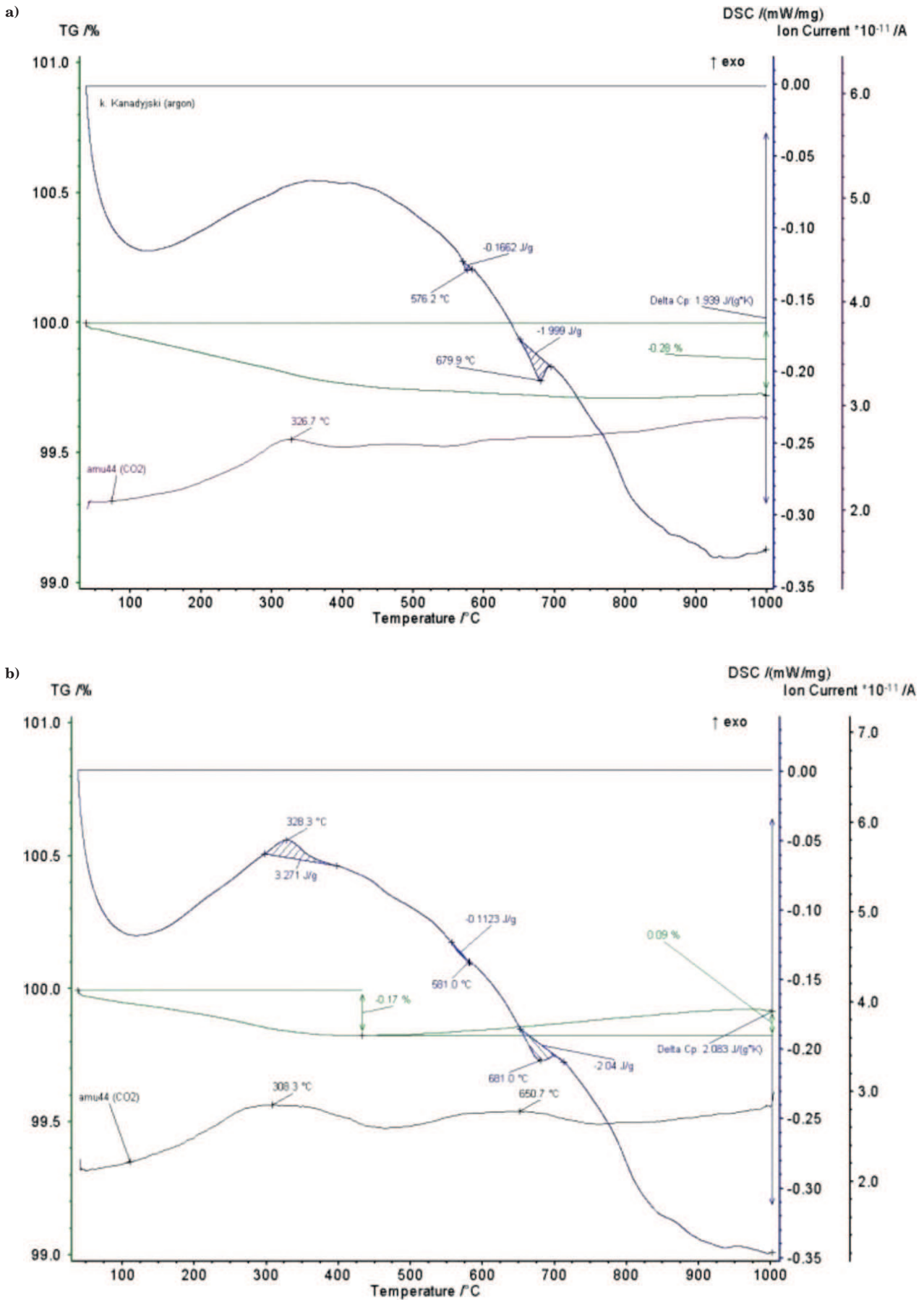
Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Magnetyt Fe ₃ O ₄	2,9 ± 0,1
Hematyt α-Fe ₂ O ₃	90,3 ± 0,6
Kwarc SiO ₂	3,2 ± 0,3
Ankeryt Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂	2,3 ± 0,1
Biotyt KFeMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	0,6 ± 0,1
Pozostałe składniki mineralne	0,6 ± 0,1

3.2.3. Mikroskopia skaningowa i analiza chemiczna w mikroobszarach

Mikrofotografie ziaren koncentratu Mo I Rana oraz wyniki analizy chemicznej w mikro obszarach zamieszczono na rys. 9 i 10.

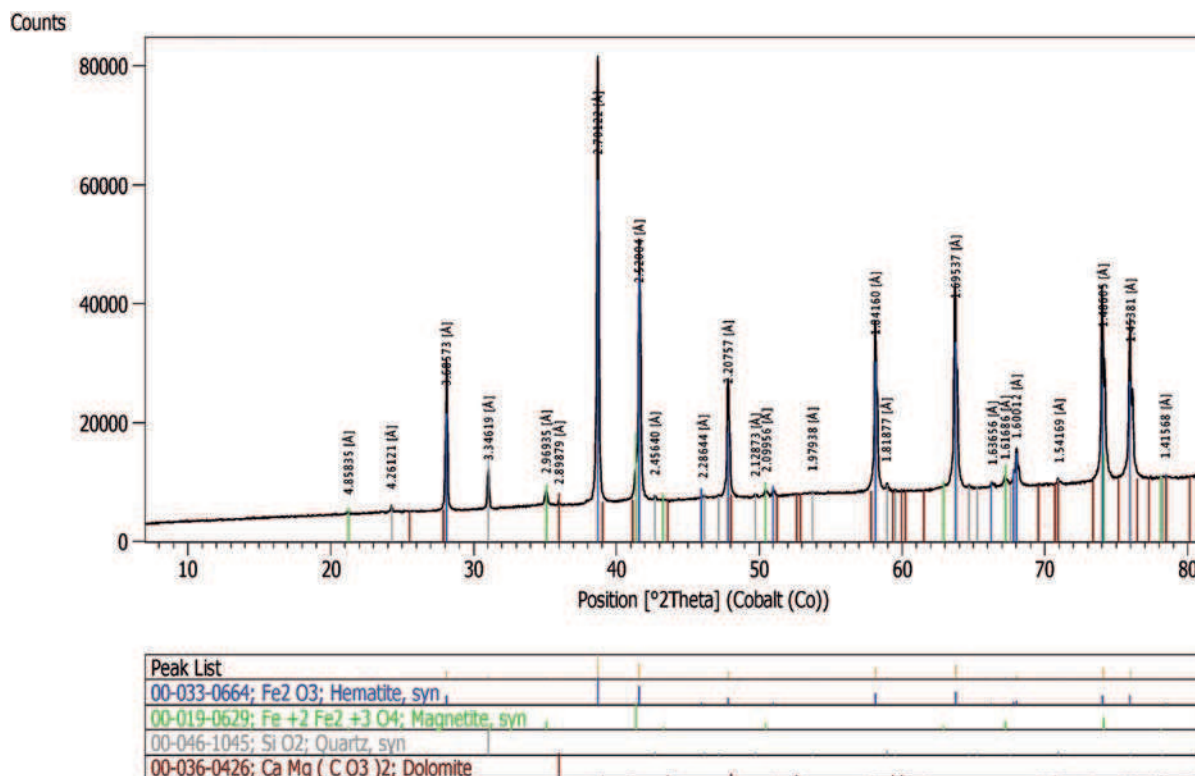
4. PODSUMOWANIE

Opublikowany w 1984 roku katalog rud i koncentratów żelaza [1] zawierał niewiele informacji dotyczących mineralogii surowców, i były to tylko wyniki obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej. Obecne możliwości w zakresie mikroskopii świetlnej pozwalają na zdecydowanie dokładniejszy opis substancji mineralnej



Rys. 2. Wyniki analizy termicznej TG/DSC koncentratu hematytowego Mont Wright wykonanej w atmosferze obojętnej (a) oraz utleniającej (b)

Fig. 2. Results of TG/DSC thermal analysis for the Mont Wright hematite concentrate performed in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere



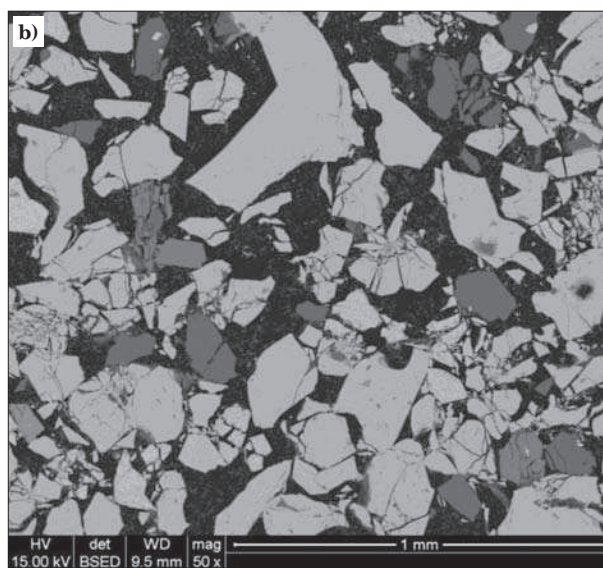
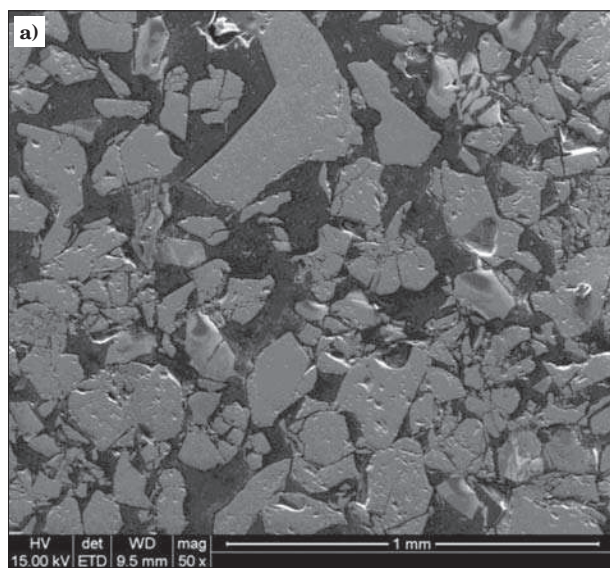
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski koncentratu hematytowego Mont Wright wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the Mont Wright hematite concentrate, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)

Tabela 4. Skład chemiczny koncentratu hematytowego Mo I Rana R400

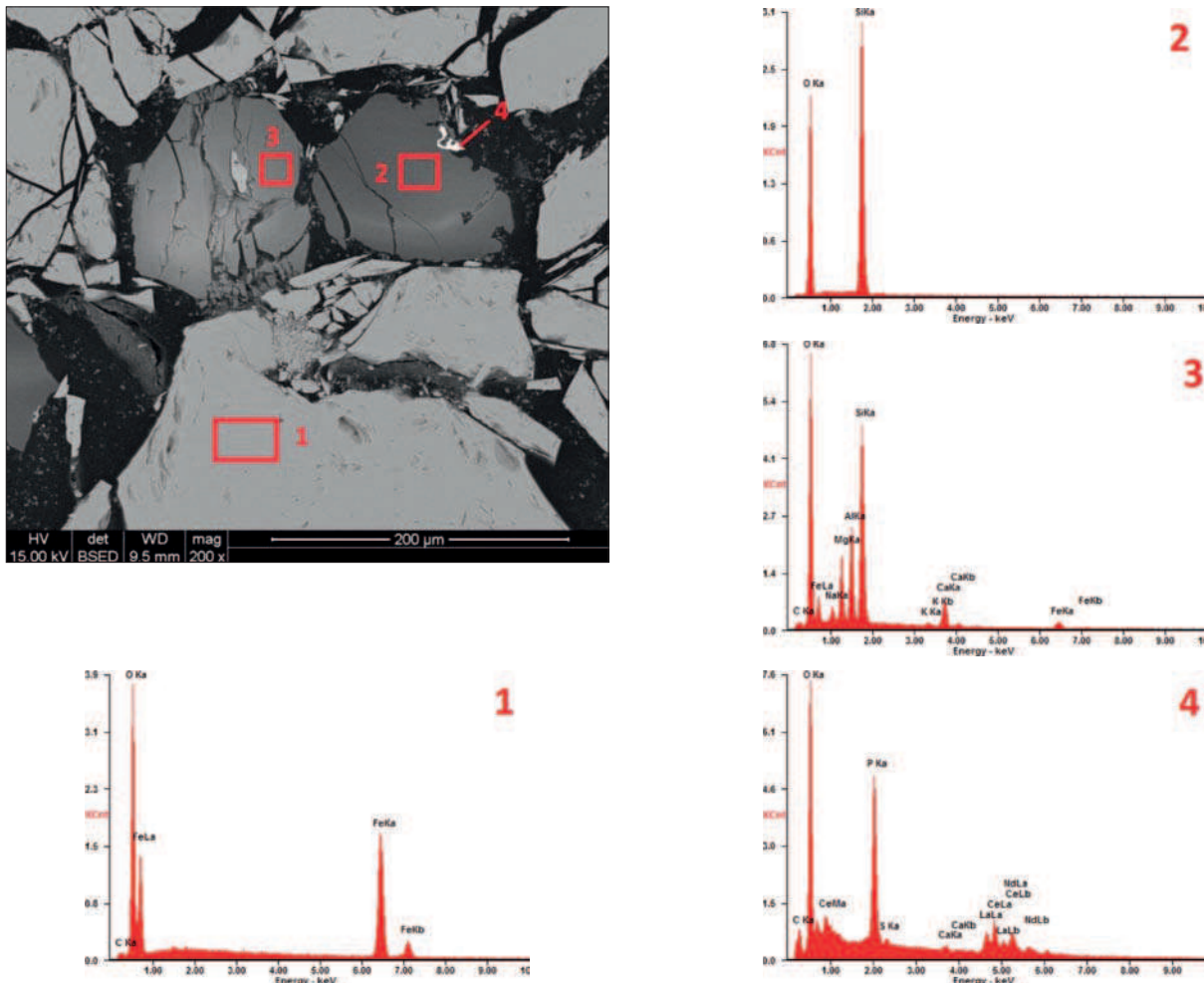
Table 4. Chemical composition of the Mo I Rana R400 hematite concentrate

Zawartość, %							
Fe całkow.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
62,10	1,77	3,83	1,68	1,43	0,570	-	-
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
-	-	-	0,007	-	-	0,450	1,30



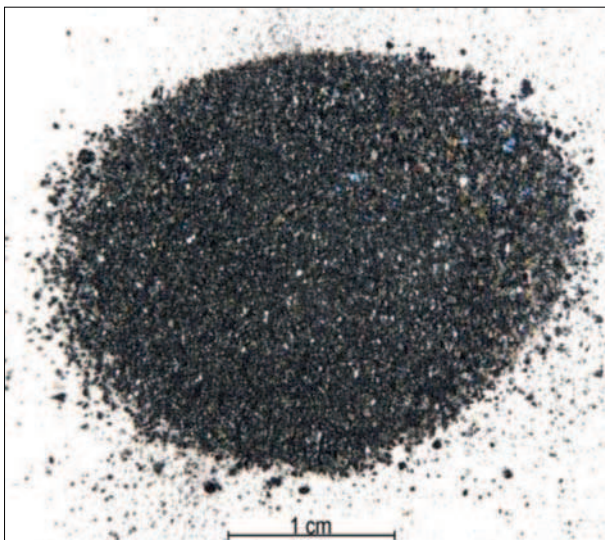
Rys. 4. Mikrografie ziaren koncentratu hematytowego Mont Wright w świetle elektronów wtórnych (SE) (a) oraz w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) (b)

Fig. 4. Microphotographs of the Mont Wright hematite concentrate under the light of secondary electrons (SE) (a), and under the light of backscattered electrons (BSE) (b)



Rys. 5. Ziarna koncentratu hematytowego Mont Wright w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ziarna hematytu – jasnoszare (widmo nr1), kwarcu – ciemnoszare (widmo nr 2), glinokrzemianu zawierającego sód i potas, żelazo, wapń i magnez (widmo nr 3). Wrostek w ziarnie kwarcu o kolorze białym – monacyt (widmo nr 4). Żywica – czarna

Fig. 5. The Mont Wright hematite concentrate grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. The grains of hematite – light grey (spectrum no. 1), quartz – dark grey (spectrum no. 2), aluminosilicate containing sodium and potassium, iron, calcium and magnesium (spectrum no. 3). White inclusion in the quartz grain – monazite (spectrum no. 4). Resin – black

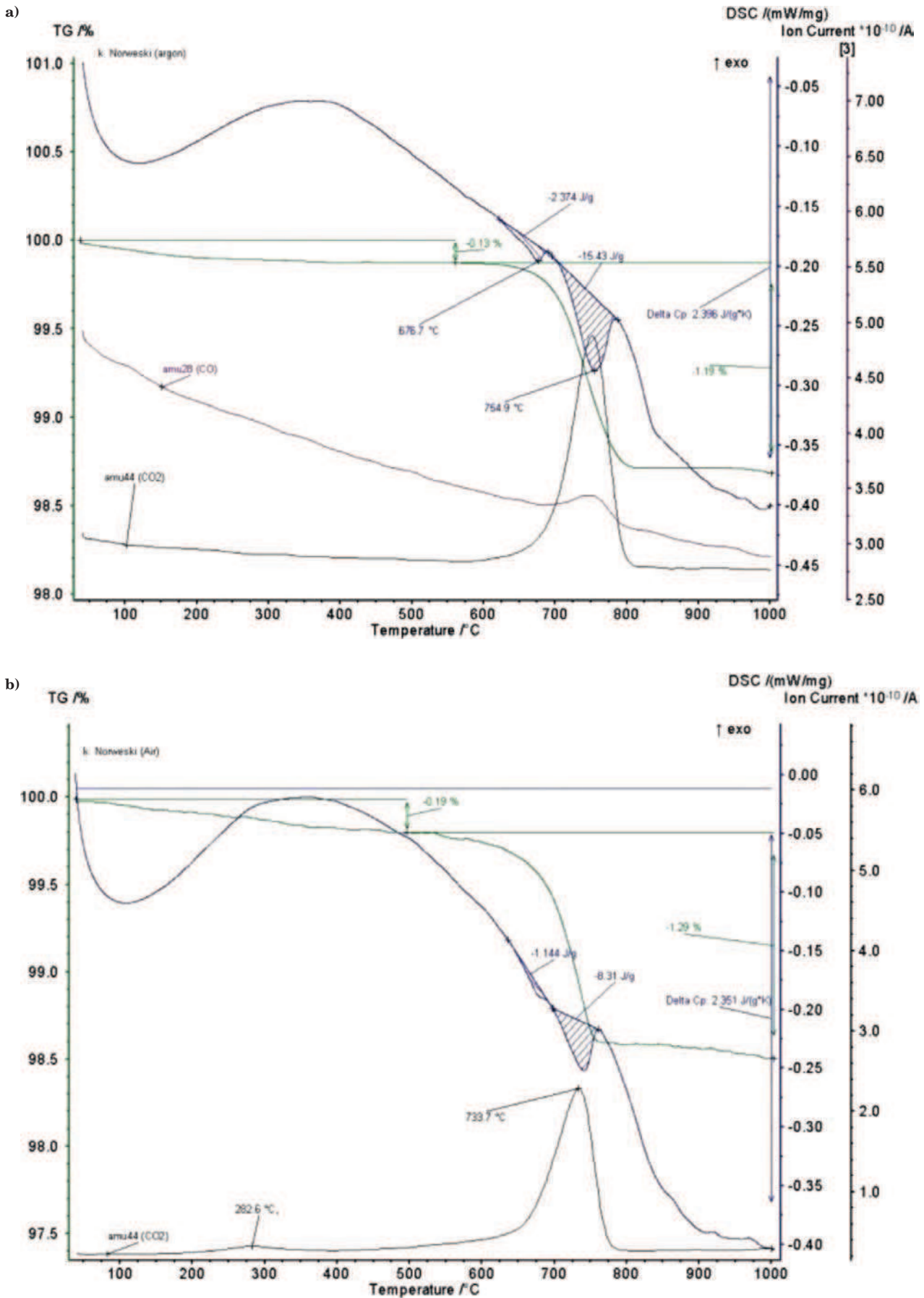


Rys. 6. Obraz makroskopowy koncentrat hematytowego Mo I Rana R400

Fig. 6. Macroscopic image of the Mo I Rana R400 hematite concentrate

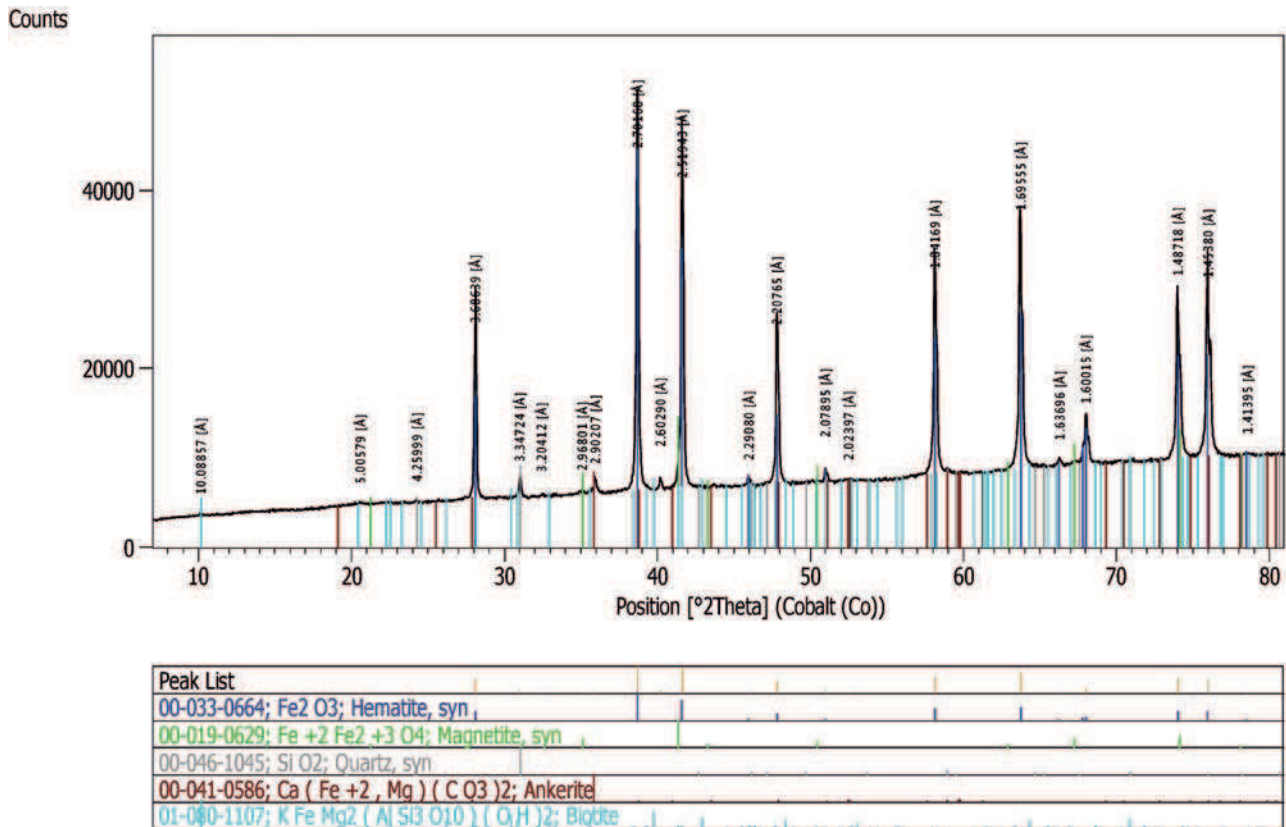
(np. [5]) ale nie są w stanie w pełni scharakteryzować materiału, zwłaszcza pod względem ilościowym, co z kolei odgrywa istotną rolę w technologii. Zastosowane w prezentowanym artykule metody badawcze doskonale spełniają warunek mineralogicznej charakterystyki ilościowej surowca. Szczególnie dotyczy to analizy fazowej, używanej w mineralogii głównie jako techniki wspomagającej identyfikację minerałów za pomocą mikroskopii świetlnej. Nowoczesne metody analizy fazowej pozwalają na obliczenie udziałów wszystkich minerałów, obecnych w badanym surowcu, w tym także substancji amorficznej lub słabo wykrywalnej.

Drugą z zastosowanych obecnie technik badawczych, także nie wykorzystaną w poprzednim katalogu, jest mikroskopia skaningowa wraz z analizą chemiczną w mikroobszarach. Skład chemiczny poszczególnych ziaren mineralnych pokazuje, jakiego typu domieszki występują w minerałach, a także ujawnia obecność minerałów, występujących w badanych surowcach w ilości poniżej granicy wykrywalności metody dyfrakcji rentgenowskiej.



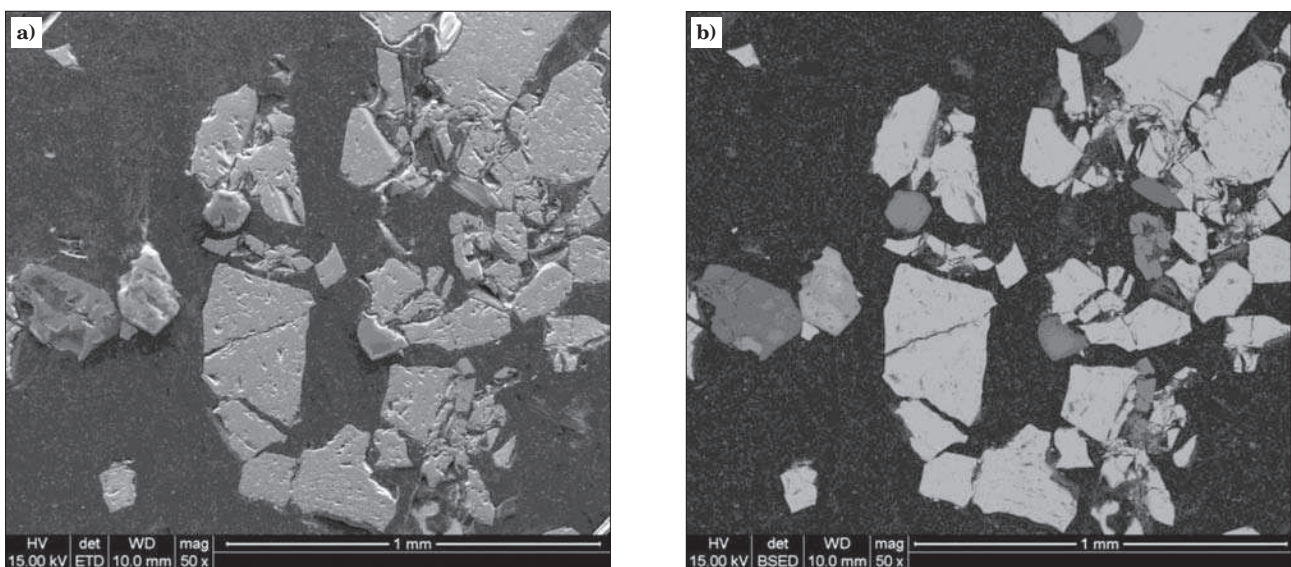
Rys. 7. Wyniki analizy termicznej TG/DSC koncentratu Mo I Rana wykonanej w atmosferze obojętnej (a) oraz utleniającej (b)

Fig. 7. Results of TG/DSC thermal analysis for the Mo I Rana hematite concentrate performed in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere



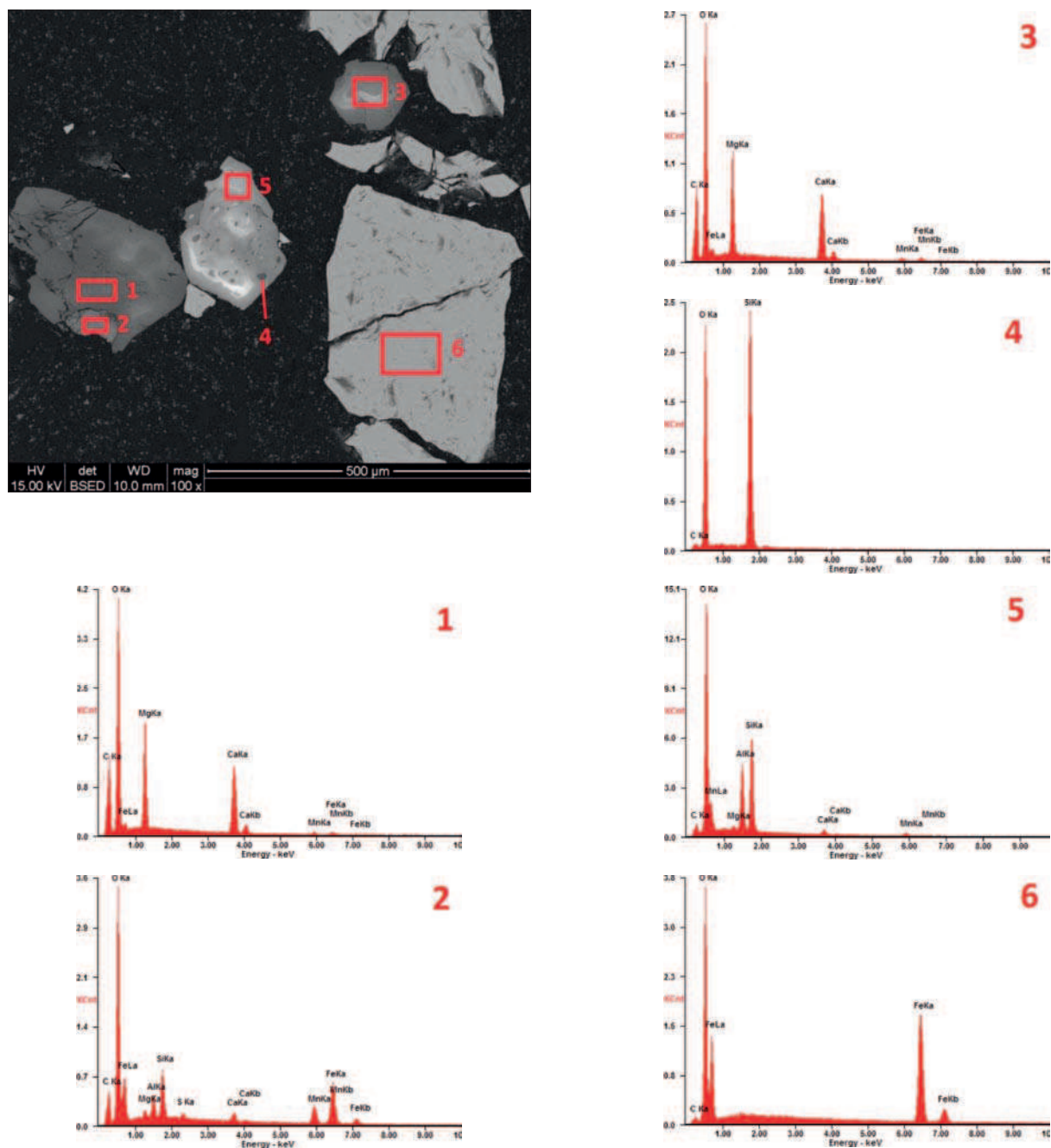
Rys. 8. Dyfraktogram rentgenowski koncentratu hematytowego Mo I Rana R400 oraz z wyniki identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the Mo I Rana R400 hematite concentrate and the results of phase identification (below the diffraction pattern)



Rys. 9. Mikrografie ziaren koncentratu hematytowego Mo I Rana w świetle elektronów wtórnych (SE) (a) oraz w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) (b)

Fig. 9. Microphotographs of the Mo I Rana hematite concentrate under the light of secondary electrons (SE) (a), and under the light of backscattered electrons (BSE) (b)



Rys. 10. Ziarna koncentratu hematytowego Mo I Rana w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ziarna hematytu – jasnoszare (widmo nr 6), ziarna węglanów – szare (widma nr 1, 2, 3). Ziarno glinokrzemianu zawierającego wapń, magnez i mangan – szare (widmo nr 5), z ciemnoszarymi wrostkami kwarcu (widmo nr 4). Żywica – czarna

Fig. 10. The Mo I Rana hematite concentrate grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Hematite grains – light grey (spectrum no. 6), carbonate grains – grey (spectra no. 1, 2, 3). Aluminosilicate grain containing calcium, magnesium and manganese – grey (spectrum no. 5), with dark grey quartz inclusions (spectrum no. 4). Resin – black

LITERATURA

1. Katalog rud żelaza, opr. E. Gutkowska, Instytut Metalurgii Żelaza, Centrala Zaopatrzenia Hutnictwa, Gliwice, 1984
2. Rietveld H.M.: Acta Crystallographica, Vol. 22 (1967), p. 151
3. Rietveld H.M.: Journal of Applied Crystallography, Vol. 2 (1969), p. 65
4. SIROQUANT™ Quantitative XRD Software, User's Guide and Reference, Ver. 2.5 for Windows, 2000
5. Kaczorek D., Sommer M.: Catena, Vol. 54 (2003) p. 393