

Hanna KRZTOŃ, Janusz STECKO, Jarosław GAZDOWICZ, Zofia KANIA

Instytut Metalurgii Żelaza

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA OBECNIE STOSOWANYCH RUD W HUTNICTWIE ŻELAZA

Przeprowadzono badania składu mineralnego dla rud hematytowych kawałkowych z pięciu różnych złóż – trzech ukraińskich, jednego z RPA i z Liberii. 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: rudy hematytowe kawałkowe, dyfrakcja rentgenowska, metoda Rietvelda, mikroskopia skaningowa, analiza chemiczna w mikroobszarach

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF ORES CURRENTLY USED IN THE IRON AND STEEL INDUSTRY

The investigations of mineral composition were carried out for lump hematite ores from five different deposits – three in Ukraine, one in South Africa, and one in Liberia. The X-ray diffraction method for identification of minerals and the Rietveld method for calculation of contents of individual mineral components in the ores under investigation were used. Scanning microscopy with chemical analysis in micro-areas was used for investigation of chemical compositions of minerals.

Key words: lump hematite ores, 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 goetyt. 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 rozdziałach 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 sprwadzanych i wykorzystywanych w krajowym hutnictwie surowców hutniczych takich, jak rudy żelaza, koncentraty magnetytowe i hematytowe.

W prezentowanej pracy przedstawiono skatalogowane wyniki dotyczące składu mineralnego rud żelaza, z wykorzystaniem nowoczesnych technik badawczych stosowanych w Instytucie Metalurgii Żelaza. Dla każdej rudy wykonano:

1. Badania składu chemicznego próby średniej – określono zawartość $Fe_{całk.}$, 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 wykorzystaniem łącznym metod:
 - Mikroskopii skaningowej
 - Analizy chemicznej w mikroobszarach
 - Dyfrakcji rentgenowskiej – identyfikacji fazowej i oznaczania udziałów poszczególnych składników fazowych

W badaniach wykorzystano zaplecze aparaturowe IMŻ: młynek wibracyjny do zgrubnego rozdrabniania, analizator termiczny NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter i sprzężony z nim kwadropolowy 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 rudy hematytowe kawałkowe z pięciu różnych złóż: ukraińskich (Krivbas, Sucha Bałka, Zaporozże), z RPA i z Liberii.

Próbki do badań rentgenograficznych oraz badań termicznych przygotowywano poprzez mielenie. Do badań mikroskopowych rozdrobniony materiał rud zatapiano w przewodzącej żywicy i wykonywano zglądy. Rudy ukraińskie poddano separacji w polu magnetycznym i badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej skład mineralny frakcji magnetycznej i niemagnetycznej.

Analizę termiczną przeprowadzono za pomocą analizatora NETZSCH. Analizator ten umożliwia analizę próbki w zakresie temperatur od 25 do 1650°C w atmosferze różnych gazów, włącznie z reaktywnymi. W celu określenia ilościowego wydzielania się lub pobierania ciepła podczas eksperymentu, analizator termiczny 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/DCS + QMS, poprzez jednoczesny pomiar:

- zmian masy próbki (TG – termograwimetria),
- efektów cieplnych związanych z reakcjami chemicznymi i przemianami fazowymi (DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa),
- masy wydzielanych gazów przy użyciu kwadropolowego 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 Inspect F 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

Tabela 2. Skład chemiczny rudy hematytowej kawalkowej z Liberii

Table 2. Chemical composition of lump hematite ore from Liberia

Zawartość, %							
Fe całkow.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
65,14	1,00	2,31	0,04	1,56	0,063	0,100	0,230
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
0,010	0,010	0,0100	0,009	0,540	0,010	-	2,24

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 Rietvelde. Metoda Rietvelde, 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 czy 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].

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. RUDA HEMATYTOWA KAWALKOWA Z LIBERII

Ruda charakteryzuje się niejednorodnym uziarnieniem (Rys. 1). W tabeli 2 zamieszczono skład chemiczny rudy.



Rys. 1. Ruda hematytowa kawalkowa (Liberia) – obraz makroskopowy

Fig. 1. Lump hematite ore (Liberia) – macroscopic image

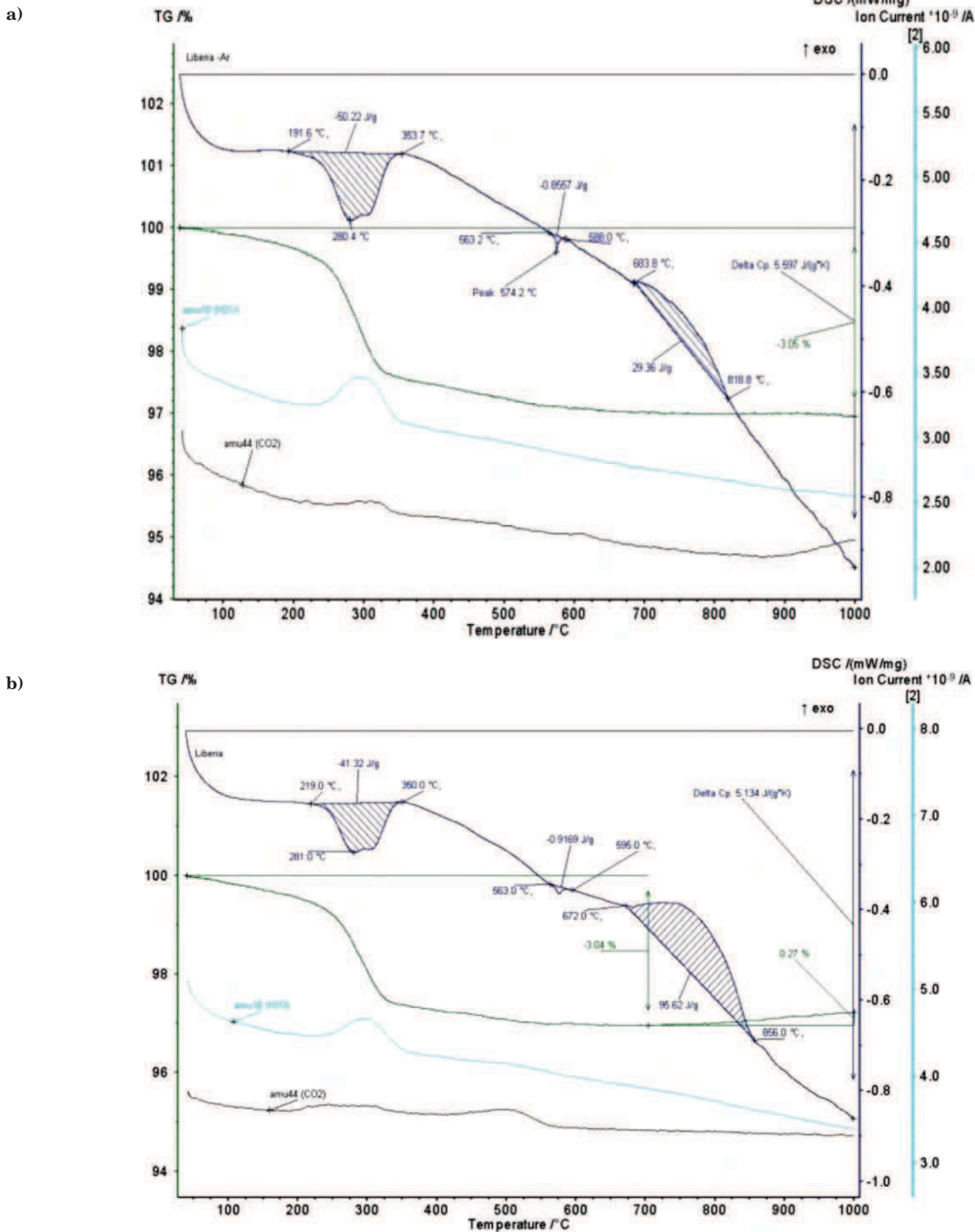
3.1.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Przeprowadzona analiza termiczna rudy z Liberii wykazała różne przebiegi zmian masy (TG) w atmosferze utleniającej i obojętnej. Stwierdzono sumaryczny spadek masy o około 3% w atmosferze obojętnej. Ubytek ten występuje w jednym etapie i jest związany z odparowaniem wody niezwiązanej. Ogrzewanie próbki tej rudy w atmosferze utleniającej, w temperaturze ok. 280°C spowodowało wydzielanie wody związanej (cha-

rakterystyczne np. dla dehydratacji kaolinitu) i ubytek masy ok. 3%. Począwszy od około 700°C odnotowano przyrost masy o ok. 0,3%.

Na krzywych DSC odnotowano po dwa efekty endo-termiczne w przedziałach temperatur odpowiadających ubytkom masy, oraz jeden egzotermiczny:

- w przedziale 200÷350°C (dehydratacja kaolinitu) odpowiednio -50,22 J/g i -41,32 J/g dla atmosfery obojętnej i utleniającej,
- w zakresie 550÷600°C (dysocjacja termiczna węglanów)



Rys. 2. Wyniki analizy termicznej TG/DSC rudy hematytowej kawałkowej z Liberii w atmosferze obojętnej (a) oraz utleniającej (b)

Fig. 2. Results of TG/DSC thermal analysis of lump hematite ore from Liberia in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere

– w temperaturach pomiędzy 670÷860°C efekt egzotermiczny odpowiednio 29,36 J/g i 95,62 J/g dla atmosfery obojętnej i utleniającej.

Efekt związany z dehydratacją w temperaturze około 280°C jest wyraźnie większy niż w pozostałych rudach, ze względu na obecność znacznej ilości goethytu.

3.1.2. Dyfrakcja rengenowska XRD

Identyfikacja fazowa wykazała obecność następujących minerałów żelaza (Rys. 3):

- Hematyt
- Goethyt
- Magnetyt
- Syderyt

Ponadto stwierdzono występowanie kwarcu (skała płonna).

Tabela 3. Wyniki ilościowej analizy fazowej rudy hematytowej kawałkowej z Liberii

Table 3. Results of phase quantitative analysis of lump hematite ore from Liberia

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	55,8 ± 0,9
Magnetyt Fe_3O_4	13,2 ± 0,6
Goethyt $\alpha\text{-FeO(OH)}$	18,7 ± 1,0
Syderyt FeCO_3	0,8 ± 0,7
Kwarc SiO_2	11,5 ± 0,3

3.1.3. Mikroskopia skaningowa z analizą chemiczną w mikroobszarach

Badania mikroskopowe ujawniły obecność ziaren o składzie chemicznym wskazującym na obecność kaolinitu. Ponadto wykazały obecność domieszek w minerałach żelaza – są to glin, krzem i fosfor (prawdopodobnie goethyt) oraz glin, krzem i wapń (prawdopodobnie magnetyt) (Rys. 4, 5).

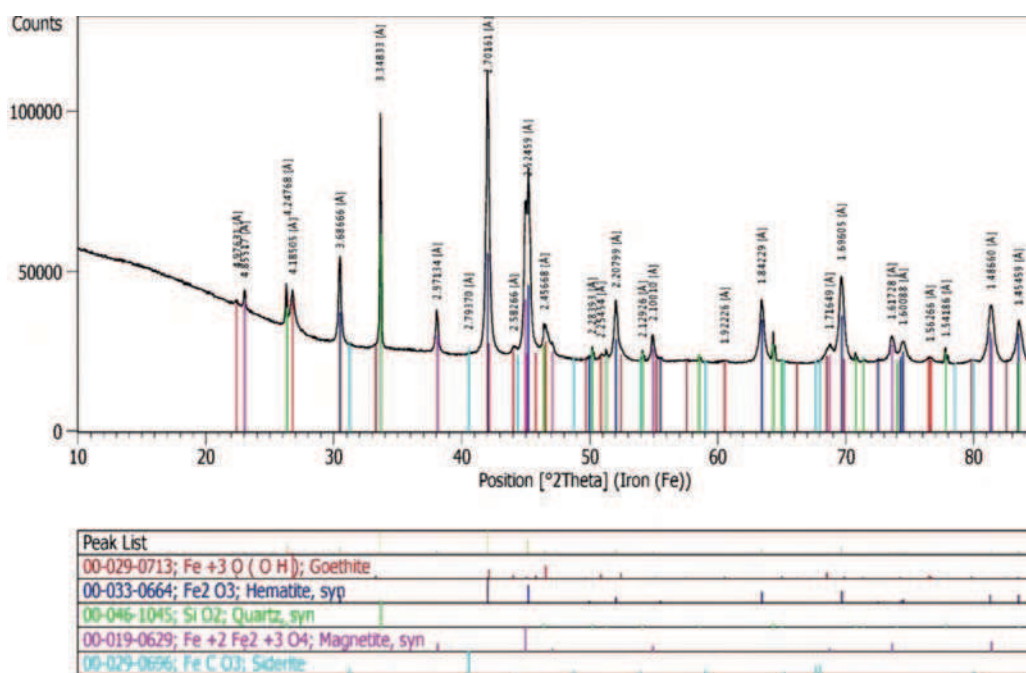
3.2. RUDA HEMATYTOWA KAWAŁKOWA KRIVBAS Z UKRAINY

Obraz makro rudy Krivbas pokazano na rys. 6. W rudzie dominują duże ziarna o średnicy rzędu 1 cm i większe.

W tabeli 4 zamieszczono skład chemiczny rudy Krivbas.

3.2.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Analiza termiczna rudy Krivbas wykazała bardzo podobne przebiegi zmian masy (TG) i efektów cieplnych (DSC) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej i obojętnej. Badana próbka hematytowej rudy Krivbas wykazała sumaryczny spadek masy od około 1,2% do około 1% w atmosferze



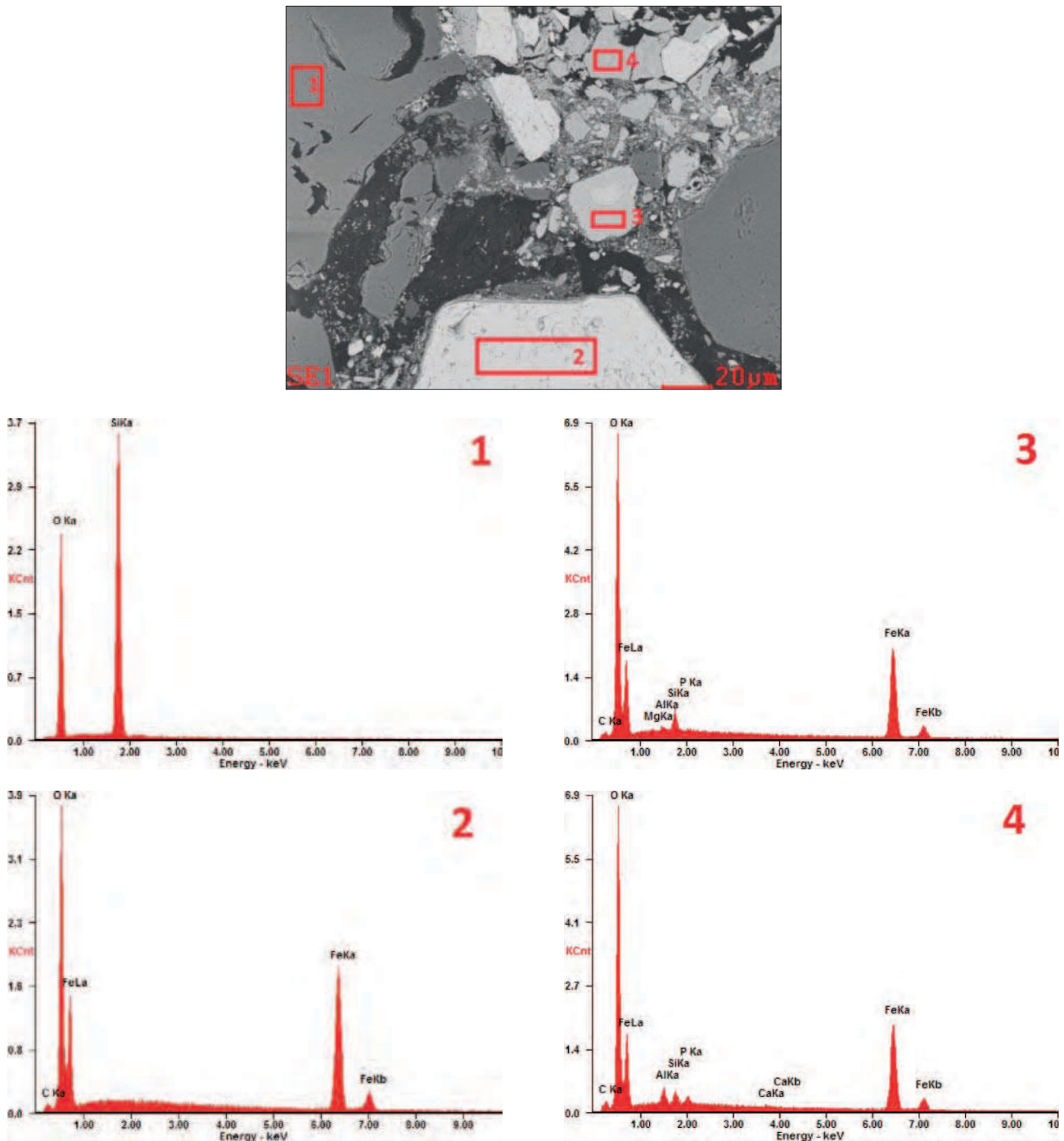
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski rudy hematytowej kawałkowej z Liberii wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of lump hematite ore from Liberia including the results of phase identification (below the diffraction pattern)

Tabela 4. Skład chemiczny rudy hematytowej kawałkowej Krivbas. Kraj pochodzenia: Ukraina

Table 4. Chemical composition of Krivbas lump hematite ore. Country of origin: Ukraine

Zawartość, %							
Fe całkow.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
59,49	1,10	12,16	0,22	1,60	0,079	0,040	0,060
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
0,230	0,160	0,0020	0,012	0,300	0,010	-	1,48



Rys. 4. Ziarna rudy hematytowej kawalkowej z Liberii w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Widoczne ziarna kwarcu (ciemnoszare, widmo nr 1) oraz jasnoszare ziarna trzech tlenków żelaza o różnym składzie chemicznym (widma nr 2÷ 4). Żywica – czarna

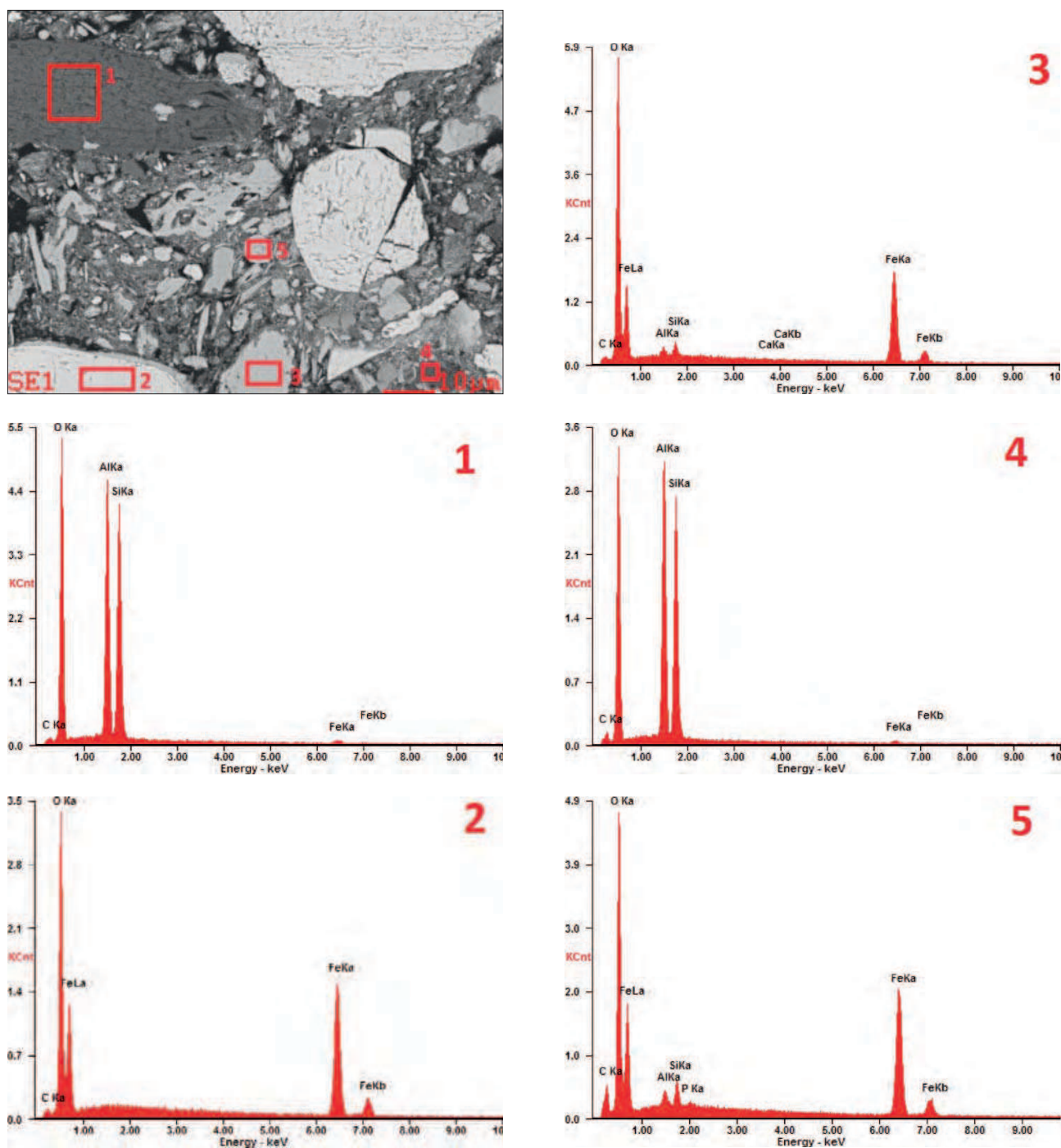
Fig. 4. Grains of lump hematite ore from Liberia under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Visible quartz grains (dark grey, spectrum 1) and light grey grains of three iron oxides with different chemical compositions (spectra 2÷4). Resin – black

obojętnej. Ubytek ten występuje w trzech etapach, przy czym:

- pierwszy związany jest najprawdopodobniej z odparowaniem wody w temperaturze od około 250 do około 350°C,
- drugi w temperaturze od około 450°C do 750°C – wydzielanie CO₂ (efekt związany z dysocjacją termiczną węglanów).
- trzeci związany jest z wypalaniem siarki powyżej 900°C.

Na krzywych DSC odnotowano do trzech efektów endotermicznych w przedziałach temperatur odpowiadających ubytkom masy w temp.:

- 250÷350°C (dehydratacja kaolinitu oraz goethytu),
- 560÷580°C i 650÷750°C (dysocjacja termiczna węglanów, przy czym ten drugi związany jest z rozkładem syderytu – FeCO₃).



Rys. 5. Ziarna rudy hematytowej kawalkowej z Liberii w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Widmo nr 1 i 4 – prawdopodobnie kaolinit (ciemnoszary), minerały żelaza - jasnoszare (widmo nr 2,3 i 5). Żywica – czarna

Fig. 5. Grains of lump hematite ore from Liberia (the BSE image) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the microphotograph. Spectrum 1 and 4 – probably kaolinite (dark grey), iron minerals – light-grey (spectrum 2, 3 and 5). Resin – black

3.2.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej badano dwie frakcje rudy Krivbas: magnetyczną i niemagnetyczną uzyskane drogą separacji magnetycznej.

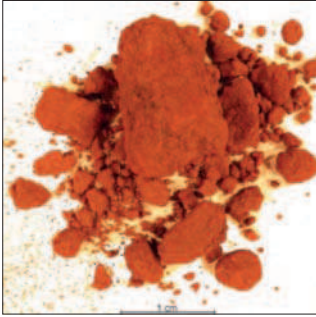
Zidentyfikowano następujące minerały żelaza:

- hematyt
- magnetyt
- oraz śladowe ilości syderytu i goethytu.

Identyfikacja goethytu była możliwa dzięki zastosowaniu separacji magnetycznej (obecność we frakcji ma-

gnetycznej). Skałę płonną tworzą kwarc, krystobalit oraz kaolinit (Rys. 8, 9).

Analiza chemiczna w mikroobszarach pozwoliła na stwierdzenie obecności jeszcze dwóch minerałów we frakcji magnetycznej – apatytu hydroksylowo-strontowego oraz minerału z grupy chlorytów, prawdopodobnie klinochloru. Oba te minerały nie zostały uwzględnione w analizie ilościowej. Wyniki analizy ilościowej zamieszczono w tabeli 5 i 6.



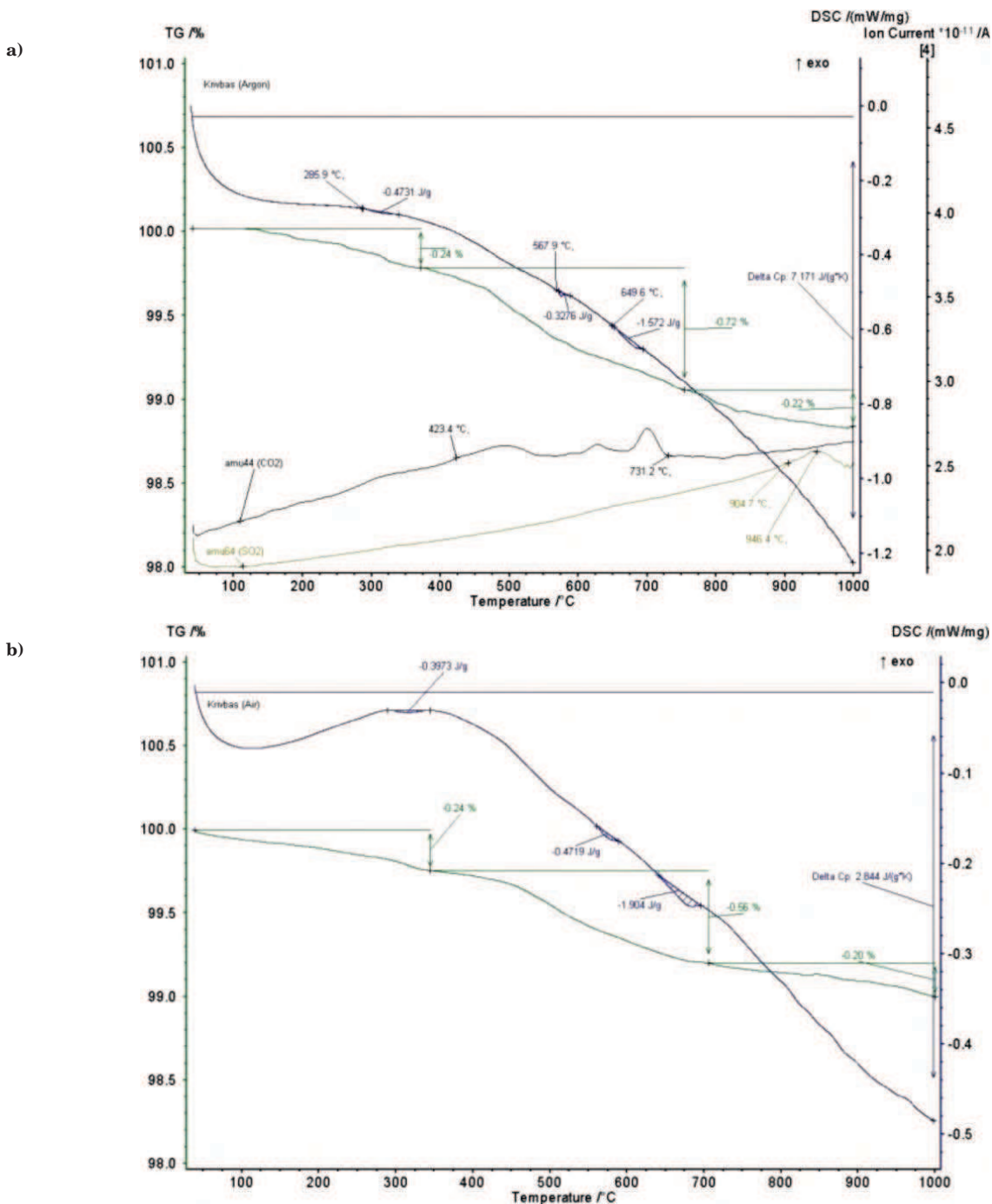
Rys. 6. Ruda hematytowa kawalkowa Krivbas – obraz makroskopowy

Fig. 6. Lump hematite ore (Krivbas) – macroscopic image

Tabela 5. Wyniki ilościowej analizy fazowej frakcji niemagnetycznej rudy hematytowej kawalkowej Krivbas

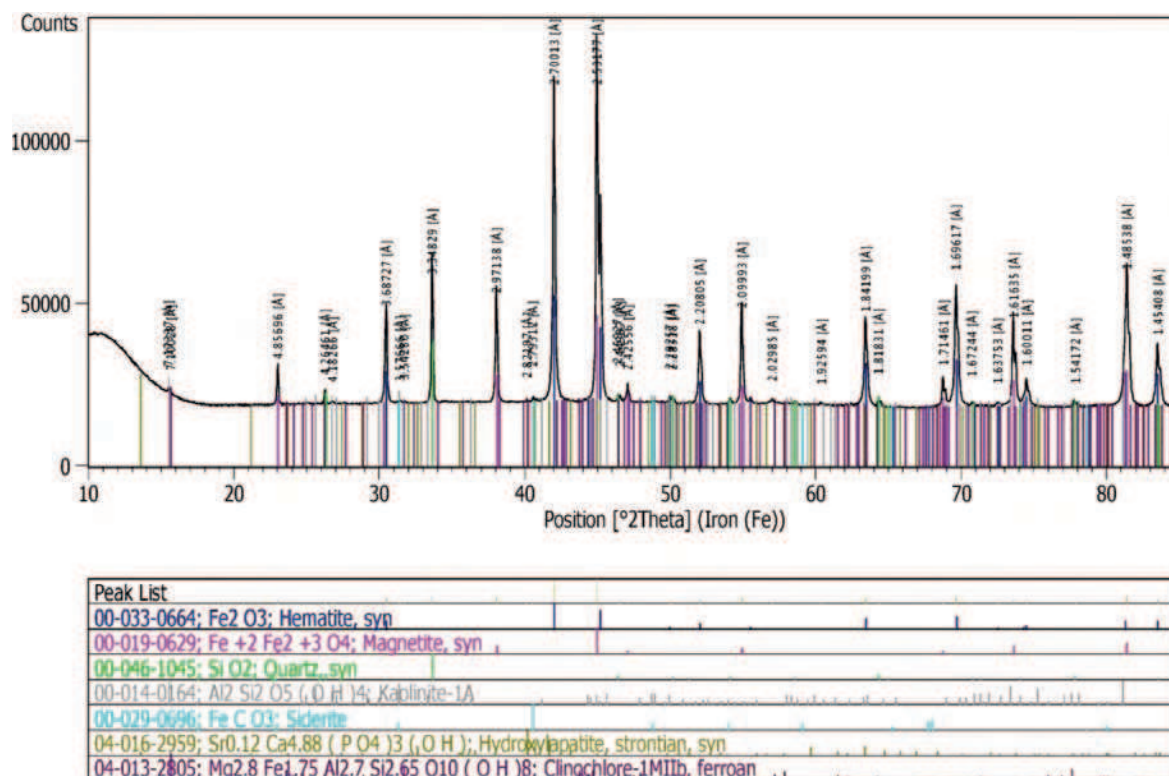
Table 5. Results of phase quantitative analysis of non-magnetic fraction of Krivbas lump hematite ore

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$79,8 \pm 1,8$
Magnetyt Fe_3O_4	$1,4 \pm 0,7$
Kwarc SiO_2	$14,9 \pm 0,7$
Krystobalit SiO_2	$0,3 \pm 0,2$
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2,8 \pm 1,7$
FeCO_3	$0,8 \pm 0,7$



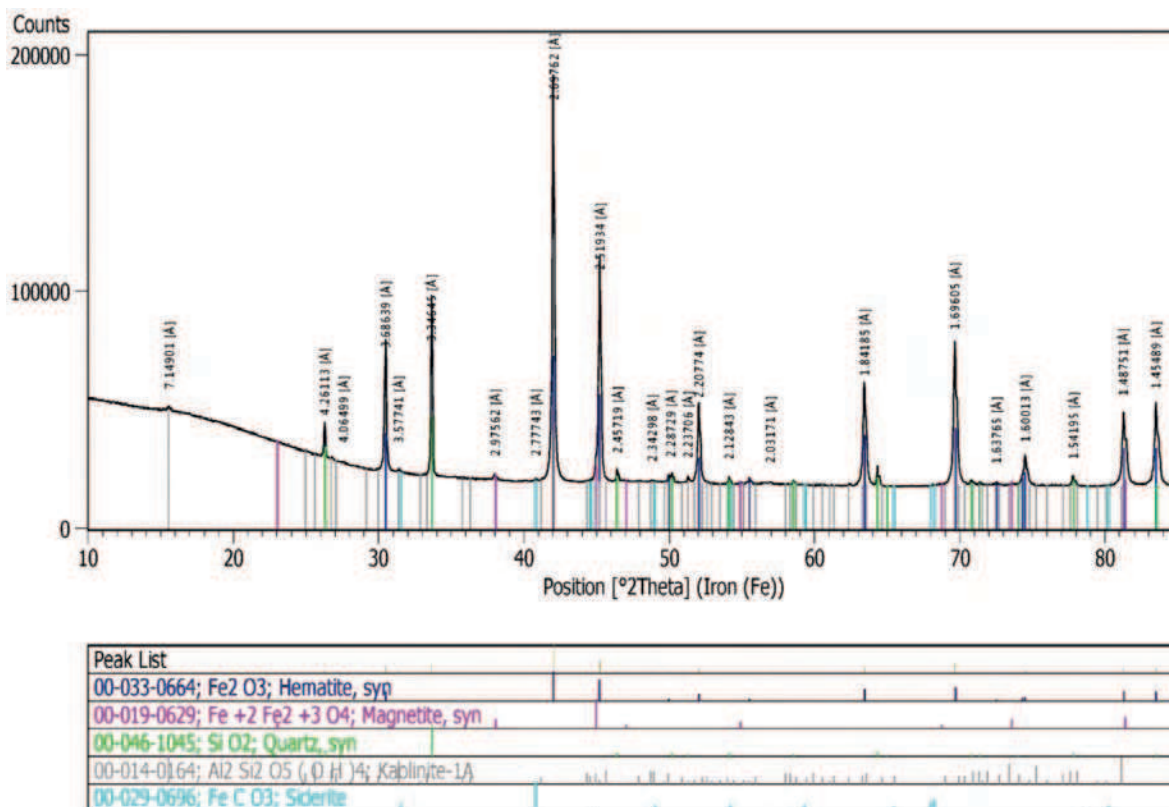
Rys. 7. Wyniki analizy termicznej TG/DSC rudy Krivbas w atmosferze obojętnej (a) oraz utleniającej (b)

Fig. 7. Results of TG/DSC thermal analysis of Krivbas ore in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere



Rys. 8. Dyfraktogram rentgenowski frakcji magnetycznej rudy hematytowej kawalkowej Krivbas z Ukrainy wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the magnetic fraction of lump hematite ore from Krivbas, Ukraine, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)



Rys. 9. Dyfraktogram rentgenowski frakcji niemagnetycznej rudy hematytowej kawalkowej Krivbas z Ukrainy wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of non-magnetic fraction of lump hematite ore from Krivbas, Ukraine, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)

Tabela 6. Wyniki ilościowej analizy fazowej frakcji magnetycznej rudy hematytowej kawałkowej Krivbas

Table 6. Results of phase quantitative analysis of the magnetic fraction of Krivbas lump hematite ore

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [% mas]
Magnetyt Fe_3O_4	$35,6 \pm 1,0$
Hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$50,3 \pm 1,2$
Goethyt $\alpha\text{-FeO(OH)}$	$1,1 \pm 0,8$
Kwarc SiO_2	$10,2 \pm 0,9$
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2,0 \pm 1,6$
Syderyt FeCO_3	$0,8 \pm 0,7$

3.2.3. Mikroskopia skaningowa z analizą chemiczną w mikroobszarach

Wyniki badań mikroskopowych oraz analizę chemiczną w mikroobszarach rudy Krivbas przedstawiono narzys. 10-12.

3.3. RUDA HEMATYTOWA KAWAŁKOWA SUCHA BAŁKA Z UKRAINY

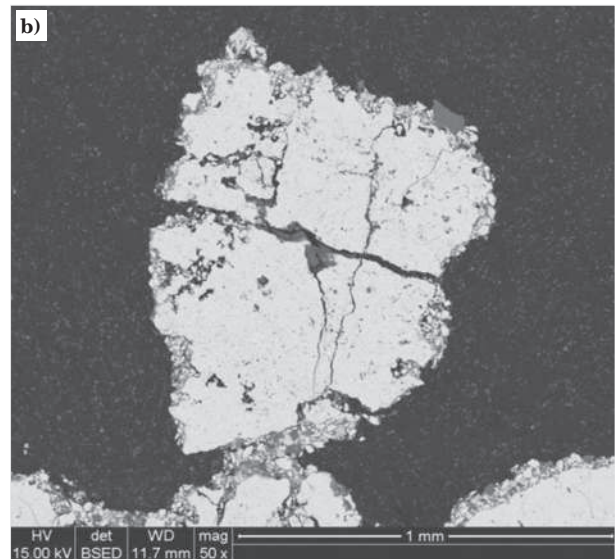
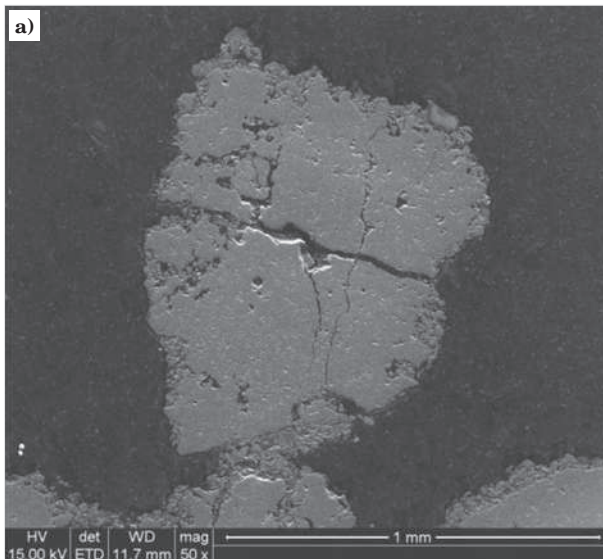
Obraz makro rudy Sucha Bałka jest widoczny na rys. 13. Ruda zawiera frakcję gruboziarnistą (powyżej 1cm) oraz bardzo drobną.

W tabeli 7 podano skład chemiczny rudy.

Tabela 7. Skład chemiczny rudy Sucha Bałka

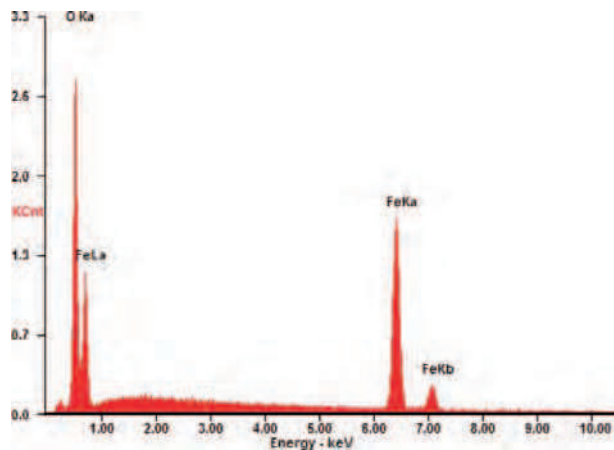
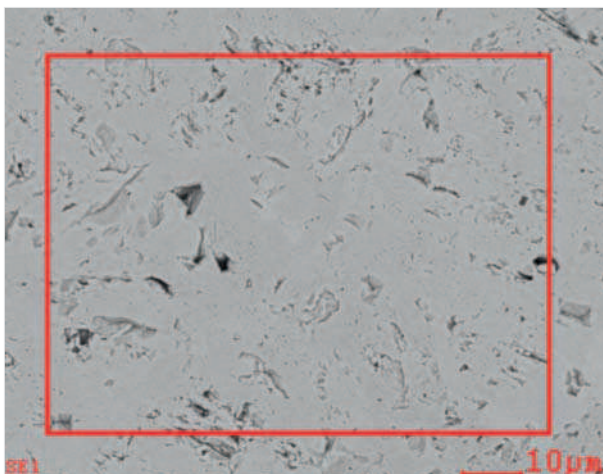
Table 7. Chemical composition of Sucha Bałka ore

Zawartość, %							
Fe całk.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
59,49	1,10	12,16	0,22	1,60	0,079	0,020	0,028
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
0,010	0,020	0,0100	0,012	0,130	0,010	-	1,48



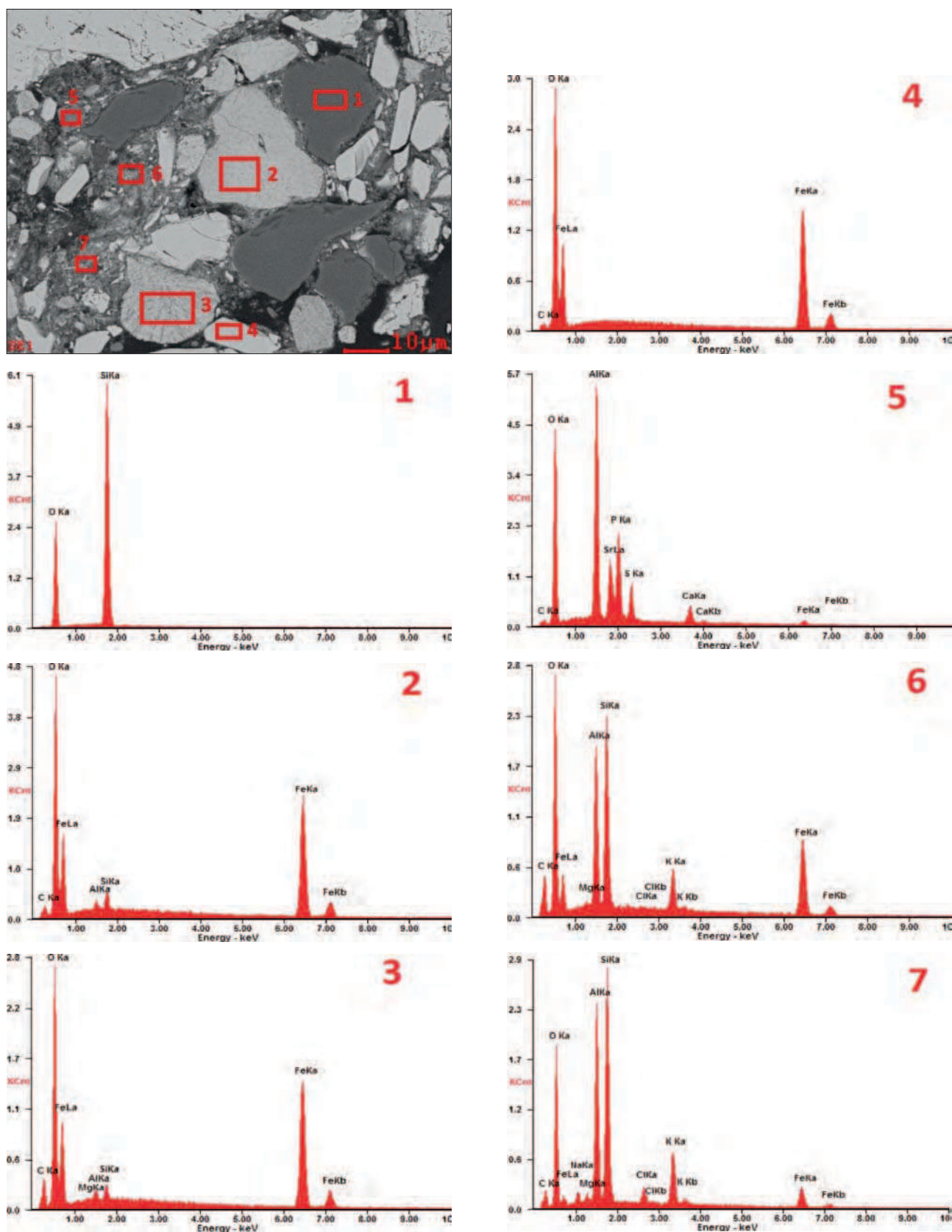
Rys. 10. Mikrografia pojedynczego ziarna rudy hematytowej kawałkowej Krivbas w świetle elektronów wtórnych (SE) – (a) oraz w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) – (b)

Fig. 10. Micrograph of a single Krivbas lump hematite ore grain under the light of secondary electrons (SE) – (a) and under the light of backscattered electrons (BSE) – (b)



Rys. 11. Wybrany obszar z ziarna rudy hematytowej kawałkowej Krivbas (rys. 10) w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej z mikroobszaru, zaznaczonego na mikrografii

Fig. 11. Selected area of Krivbas lump hematite ore (fig. 10) under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis from micro-area, marked in the micrograph



Rys. 12. Ziarna rudy hematytowej kawalkowej Krivbas w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ciemne - kwarc (widmo nr 1), jasnoszare - minerały żelaza (widmo nr 2-4), ciemnoszare skupienia - glinokrzemiany zawierające głównie potas i żelazo (widmo nr 6 i 7 - prawdopodobnie biotyt) oraz glin, tlen, siarkę, fosfor, stront, wapń i żelazo (prawdopodobnie apatyt hydroksylowo-strontowy. Żywica - czarna

Fig. 12. Krivbas lump hematite ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Dark - quartz (spectrum 1), light grey - iron minerals (spectrum 2-4), dark grey agglomerates - aluminosilicates containing mainly potassium and iron (spectrum 6 and 7 - probably biotite) as well as aluminium, oxygen, sulphur, phosphorus, strontium, calcium and iron (probably strontium hydroxyapatite). Resin - black



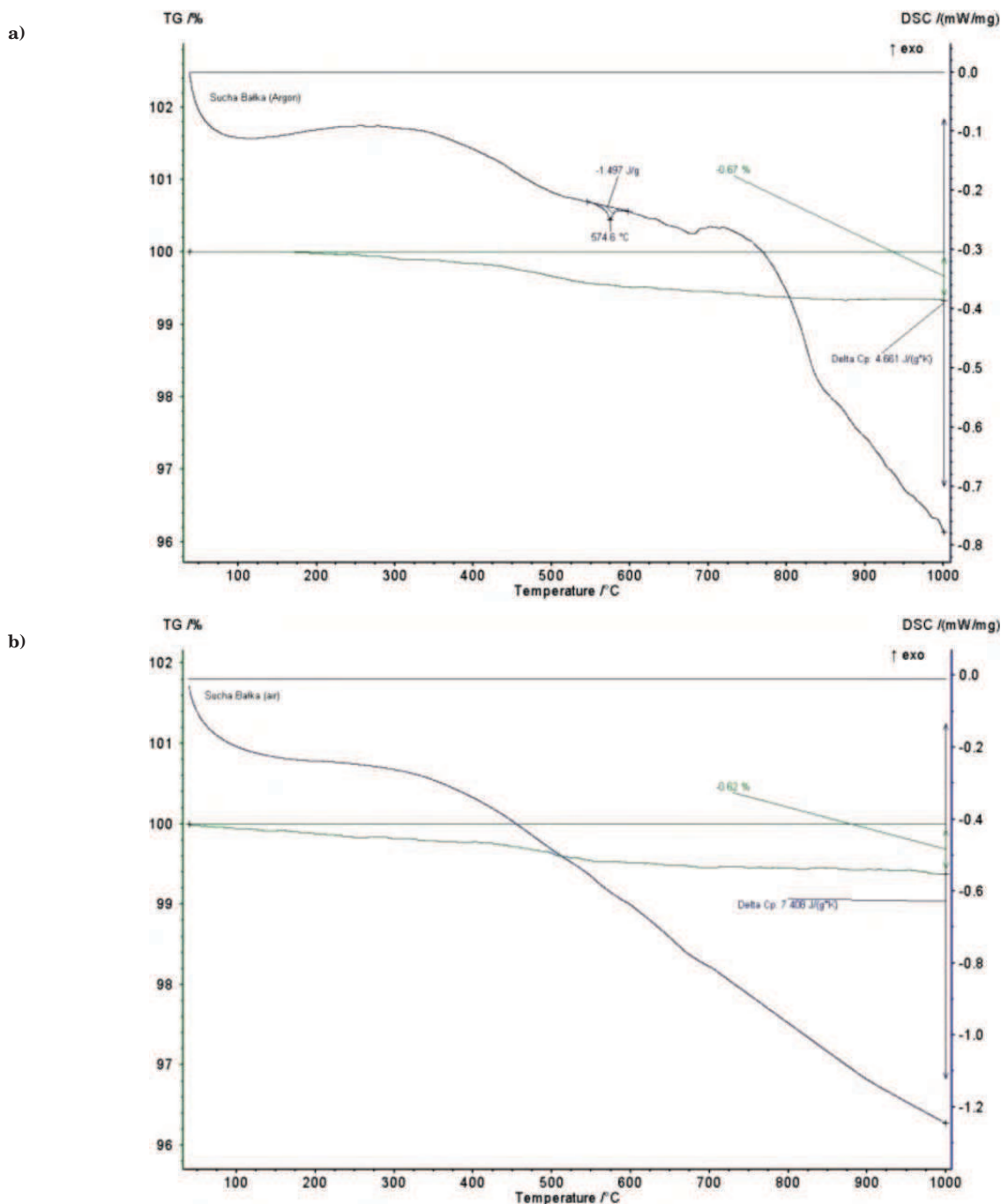
Rys. 13. Obraz makroskopowy rudy Sucha Bałka
Fig. 13. Macroscopic image of Sucha Bałka ore

3.3.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Analiza termiczna rudy Sucha Bałka wykazała bardzo podobne przebiegi zmian masy (TG) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej jak i obojętnej (Rys. 14).

Badana próbka rudy Sucha Bałka wykazała sumaryczny spadek masy od 0,67% do 0,62%. Ubytek ten występuje w jednym etapie i wynika z prażenia próbki rudy.

Na krzywej DSC uzyskanej w atmosferze obojętnej odnotowano jeden efekt endotermiczny w temperaturze 574,6°C (-1,497 J/g), natomiast w przypadku analizy termicznej tej rudy w atmosferze utleniającej nie stwierdzono żadnych zmian na krzywej DSC.



Rys. 14. Wyniki analizy termicznej TG/DSC rudy Sucha Bałka w atmosferze obojętnej (a) i utleniającej (b)
Fig. 14. Results of TG/DSC thermal analysis of Sucha Bałka ore in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere

3.3.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej badano dwie frakcje rudy Sucha Bałka: magnetyczną (Rys. 15) i niemagnetyczną, uzyskane drogą separacji magnetycznej. Badania jakościowe nie wykazały różnic w składzie mineralnym obu frakcji. Minerale żelaza, obecne w tej rudzie, to hematyt oraz niewielkie ilości magnetytu. Minerale skały płonnej to kwarc i kaolinit. Wyniki analizy ilościowej zamieszczono w tabeli 8 (frakcja magnetyczna). Różnice ilościowe pomiędzy oboma frakcjami dotyczą zawartości niezidentyfikowanych metodą dyfrakcji minerałów – we frakcji niemagnetycznej jest ich 27% mas.

Tabela 8. Wyniki ilościowej analizy fazowej frakcji magnetycznej rudy Sucha Bałka

Table 8. Results of phase quantitative analysis of the magnetic fraction of Sucha Bałka ore

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Hematyt α -Fe ₂ O ₃	75,0 ± 2,2
Magnetyt Fe ₃ O ₄	2,0 ± 0,4
Kwarc SiO ₂	13,6 ± 0,8
Kaolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0,7 ± 0,7
Pozostałe składniki mineralne	8,7 ± 3,6

3.3.3. Mikroskopia skaningowa z analizą chemiczną w mikroobszarach

Mikrografie ziaren rudy Sucha Bałka oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach zamieszczono na rys. 16–18.

3.4. RUDA HEMATYTOWA KAWAŁKOWA Z RPA

W rudzie dominują ziarna o wielkości rzędu 0,5 cm (Rys. 19). Skład chemiczny rudy podano w tabeli 9.

Tabela 9. Skład chemiczny rudy z RPA

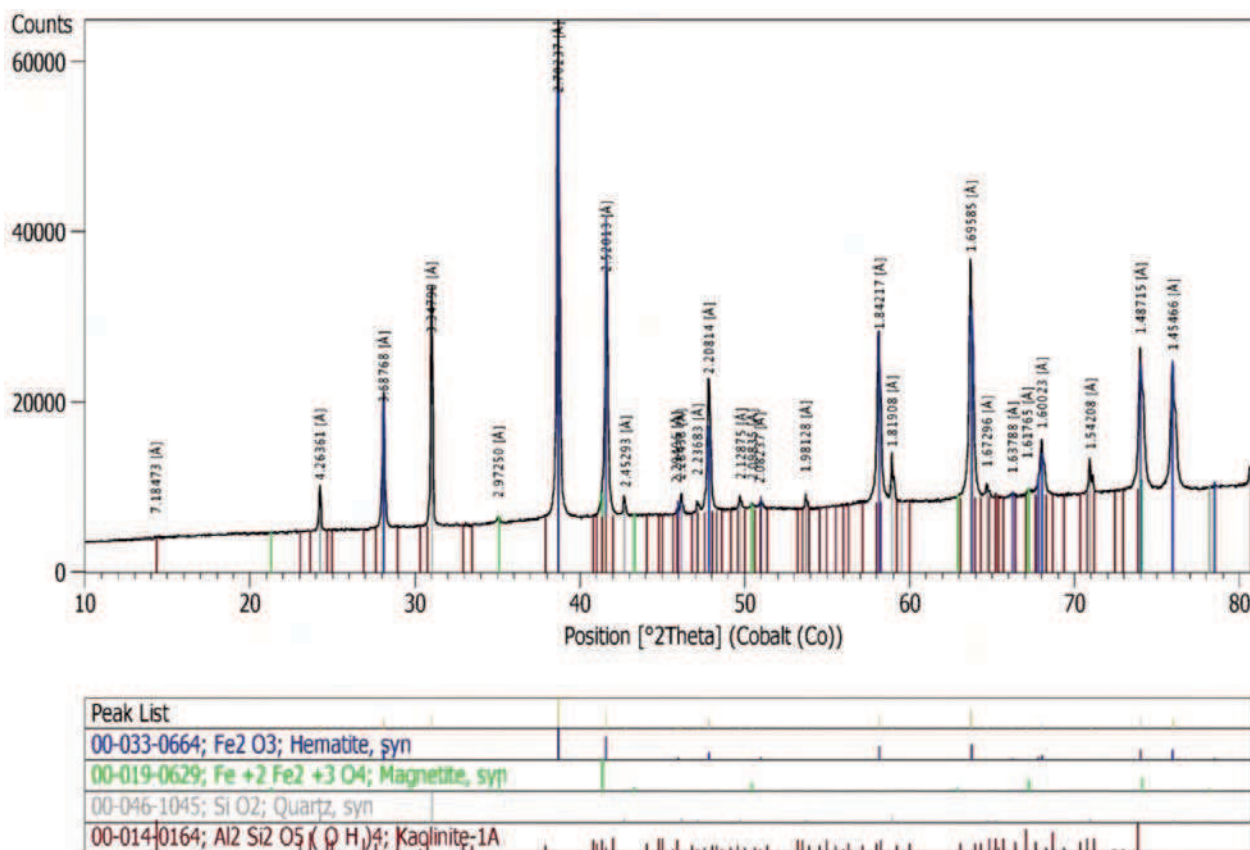
Table 9. Chemical composition of ore from South Africa

Zawartość, %							
Fe całk.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
65,86	0,18	3,14	0,06	1,14	0,030	0,130	0,079
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
0,020	0,250	0,0039	0,025	0,150	0,010	-	0,77

3.4.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

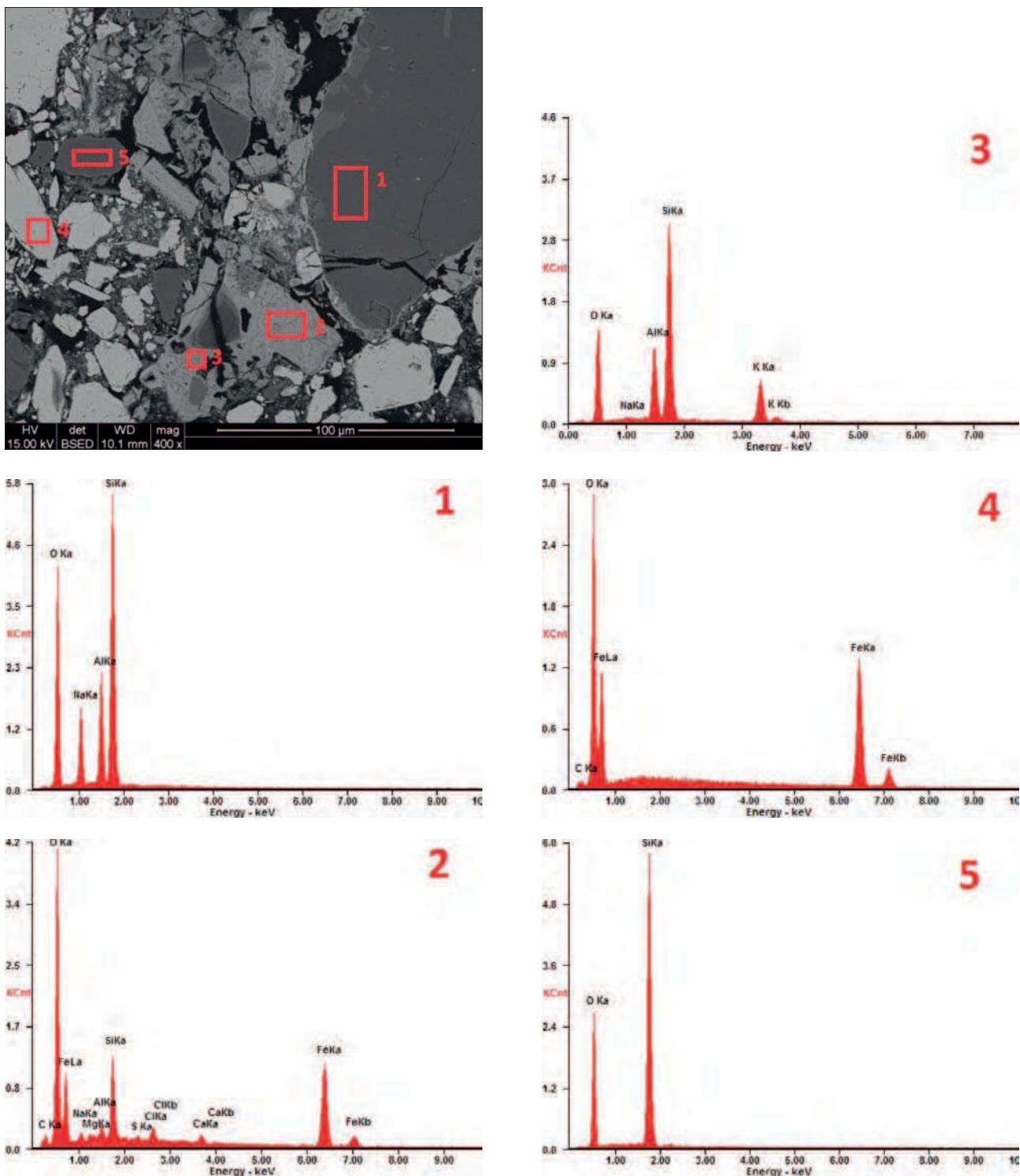
Analiza termiczna rudy RPA wykazała bardzo podobne przebiegi zmian masy (TG) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej jak i obojętnej (Rys. 20). Sumaryczny spadek masy wyniósł od około 1,39% do około 1,5% w atmosferze utleniającej. Ubytek ten występuje w trzech etapach, przy czym:

- pierwszemu od około 200°C do około 300°C towarzyszyło wydzielanie wody związanej (charakterystyczne np. dla dehydratacji kaolinitu)
- drugiemu od około 580°C do 700°C towarzyszyło wydzielanie CO₂ (efekt związany z dysocjacją termiczną węglanów)



Rys. 15. Dyfraktogram rentgenowski frakcji magnetycznej rudy Sucha Bałka wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 15. X-ray diffraction pattern of the magnetic fraction of Sucha Bałka ore, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)



Rys. 16. Ziarna rudy Sucha Balka w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Widmo nr 1 oraz nr 3 – glinokrzemiany (prawdopodobnie skalenie); widmo nr 2 – krzemian żelaza; widmo nr 4 – hematyt; widmo nr 5 – kwarc; żywica – czarna

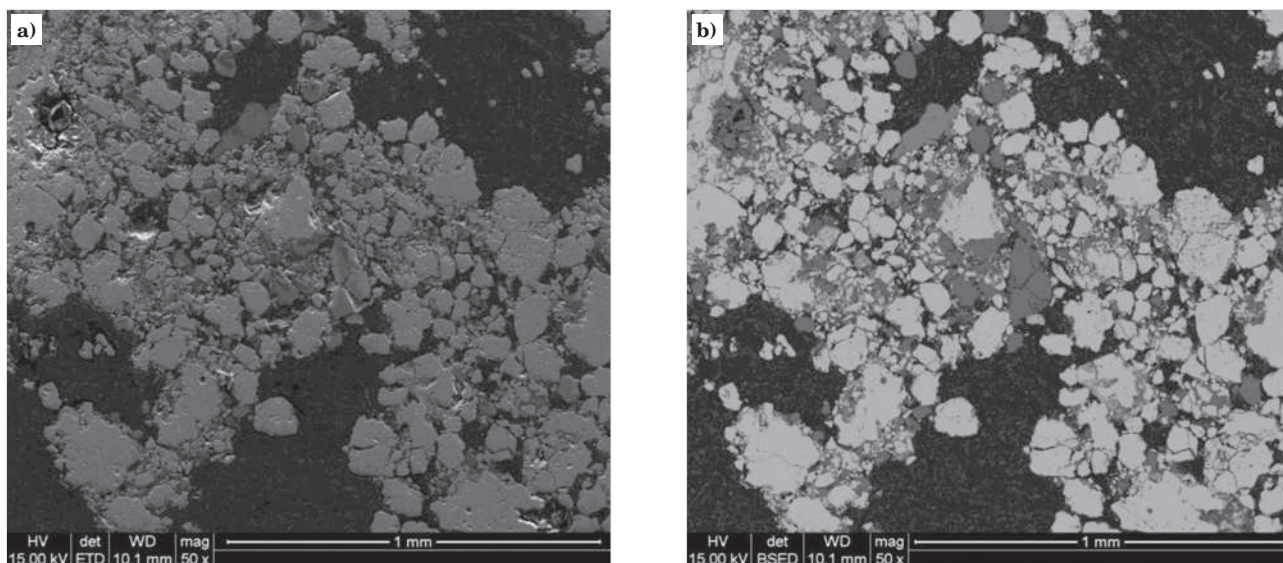
Fig. 16. Sucha Balka ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Spectrum 1 and 3 – aluminosilicates (probably feldspars); spectrum 2 – ferric silicate; spectrum 4 – hematite; spectrum 5 – quartz; resin – black

– trzeciemu towarzyszyło wypalanie siarki.

Na krzywych DSC odnotowano dwa efekty endotermiczne w przedziałach temperatur odpowiadających ubytkom masy w temperaturach:

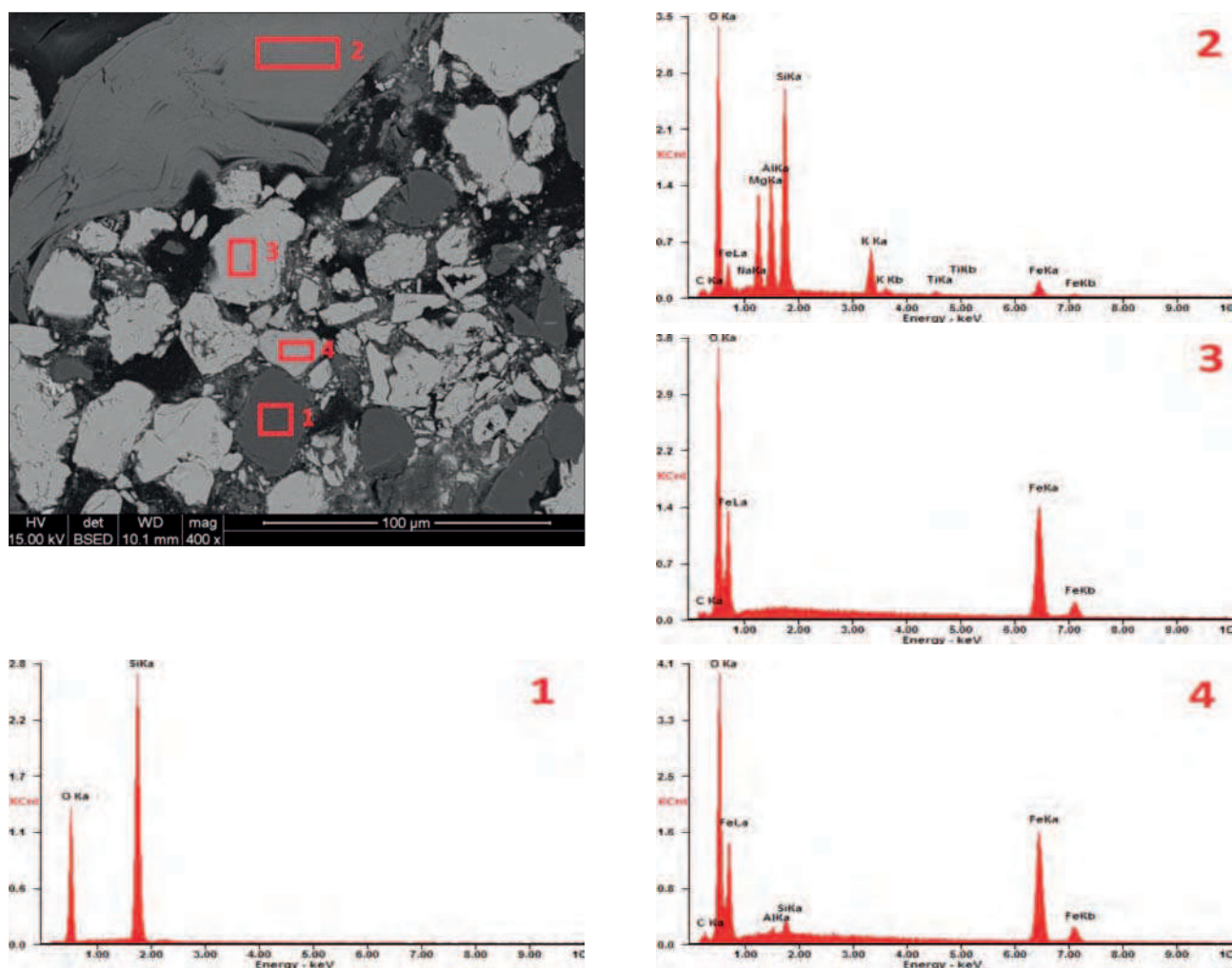
– 250÷300°C (dehydratacja kaolinitu): -1,234 J/g i -1,102 J/g w atmosferze utleniającej,

– 500÷700°C dwa efekty dysocjacji termicznej węglanów, przy czym ten drugi związany jest najprawdopodobniej z rozkładem węglanu żelazowego (FeCO_3) -10,68 J/g. W atmosferze obojętnej ten sam efekt endotermiczny zaobserwowano w temperaturze ok. 600°C lecz w szerszym zakresie aż do ok. 700°C z poborem ciepła -16,8 J/g.



Rys. 17. Mikrografie ziaren rudy Sucha Bałka w świetle elektronów wtórnych (SE) – (a) oraz w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) – (b)

Fig. 17. Microphotographs of Sucha Bałka ore grains under the light of secondary electrons (SE) – (a) and under the light of backscattered electrons (BSE) – (b)



Rys. 18. Ziarna rudy Sucha Bałka w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ciemne ziarna – kwarc (widmo nr 1), ciemnoszare – glinokrzemian zawierający magnez, potas, żelazo i tytan (widmo nr 2), jasnoszare – minerały żelaza (widmo nr 3 i 4); żywica – czarna

Fig. 18. Sucha Bałka ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Dark grains – quartz (spectrum 1), dark grey – aluminosilicate containing magnesium, potassium, iron and titanium (spectrum 2), light grey – iron minerals (spectrum 3 and 4); resin – black



Rys. 19. Obraz makroskopowy rudy hematytowej kawalkowej z RPA

Fig. 19. Macroscopic image of lump hematite ore from South Africa

3.4.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono obecność następujących minerałów użytkowych:

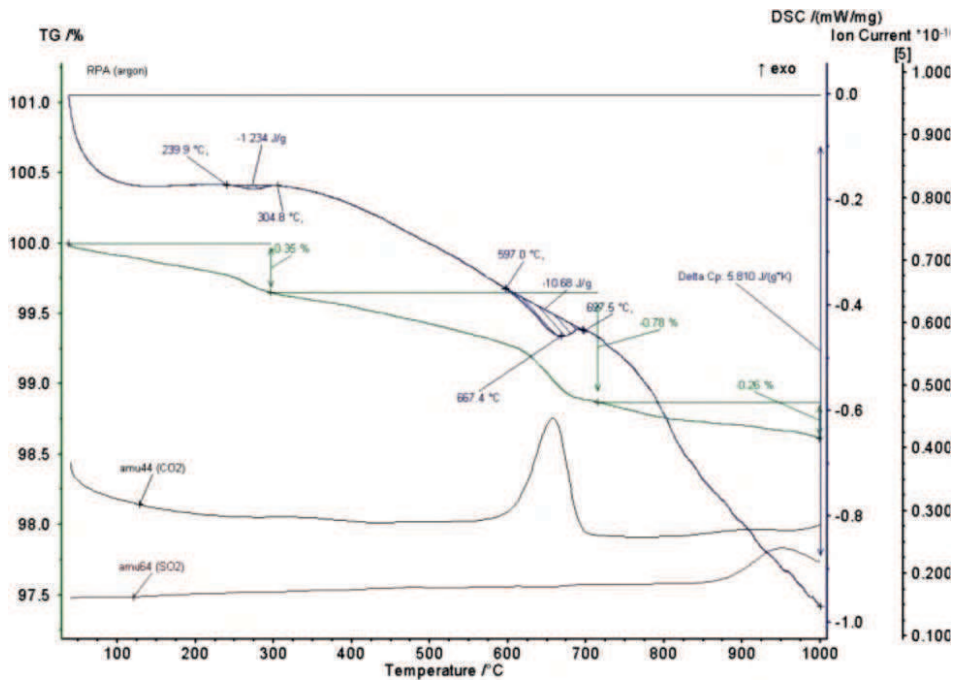
- Hematyt
- Magnetyt

Minerały skały płonnej to kwarc, kalcyt, biotyt i kalinit.

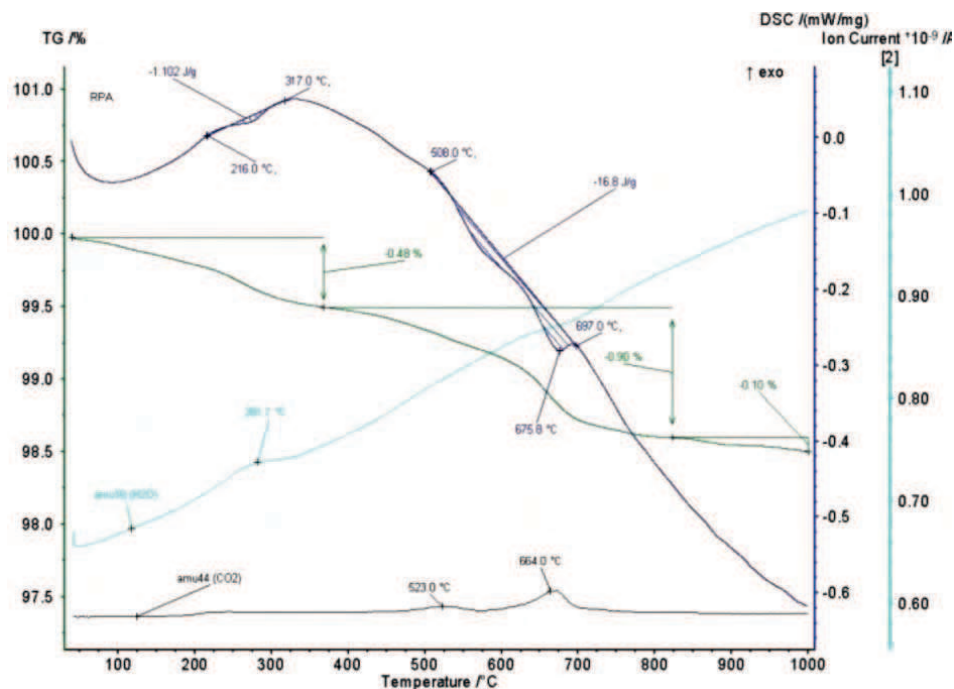
3.4.3. Mikroskopia skaningowa z analizą chemiczną w mikroobszarach

Na rys. 22 i 23 pokazano mikrografie ziaren rudy z RPA w świetle elektronów wstecznie rozproszonych oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach.

a)

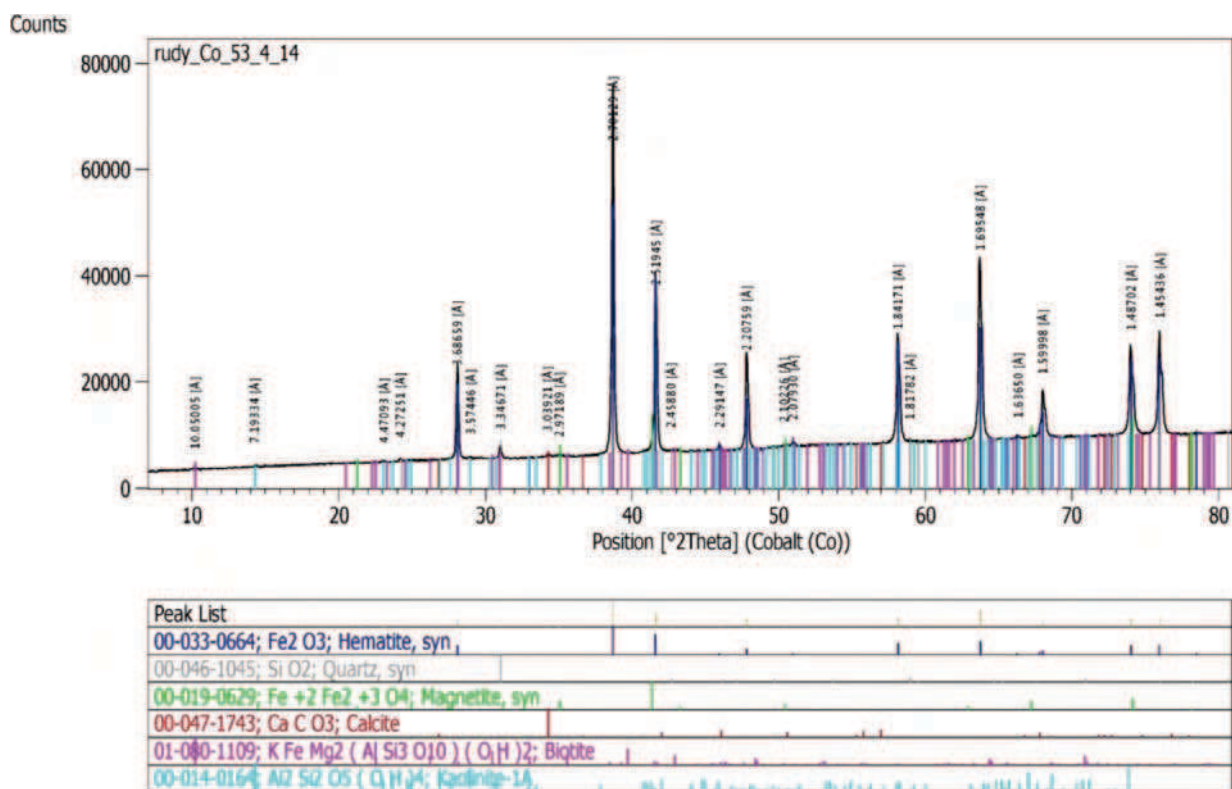


b)



Rys. 20. Wyniki analizy termicznej TG/DSC rudy z RPA w atmosferze obojętnej (a) oraz utleniającej (b)

Fig. 20. Results of TG/DSC thermal analysis of ore from South Africa in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere



Rys. 21. Dyfraktogram rentgenowski rud z RPA wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 21. X-ray diffraction pattern of South Africa ore, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)

Tabela 10. Wyniki ilościowej analizy fazowej rudy hematytowej z RPA

Table 10. Results of phase quantitative analysis of South Africa lump hematite ore

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Hematyt α -Fe ₂ O ₃	61,9 ± 2,6
Magnetyt Fe ₃ O ₄	1,6 ± 1,2
Kwarc SiO ₂	1,3 ± 0,8
Kalcyt CaCO ₃	0,6 ± 0,5
Biotyt K(Mg,Fe) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	0,8 ± 0,4
Kaolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1,9 ± 0,8
Pozostałe składniki mineralne	31,9 ± 3,7

Tabela 11. Skład chemiczny rudy Zaporozże

Table 11. Chemical composition of Zaporizhia ore

Zawartość, %							
Fe calc.	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	P ₂ O ₅
61,86	2,04	7,73	0,72	0,88	0,310	0,060	0,100
Zawartość, %							
Na ₂ O	K ₂ O	Zn	S	C	Pb	TiO ₂	Straty prażenia
0,030	0,070	0,0100	0,015	0,270	<0,002	-	1,30

3.5. RUDA HEMATYTOWA KAWALKOWA ZAPOROŻE Z UKRAINY

W składzie ziarnowym rudy dominują duże ziarna (Rys. 24), mniejsze ziarna o wielkości rzędu 0,5 cm oraz drobnoziarnista frakcja występują w mniejszej ilości.

Tabela 11 pokazuje skład chemiczny rudy Zaporozże.

3.5.1. Analiza termiczna metodą kalorymetrii różnicowej

Przeprowadzona analiza termiczna wykazała bardzo podobne przebiegi zmian masy (TG) i efektów cieplnych (DSC) w badanym zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej i obojętnej. Badana próbka rudy Zaporozże wykazała sumaryczny spadek masy około 1,3%. Ubytek ten występuje w dwóch etapach, przy czym:

- pierwszy związany jest z odparowaniem wody niezwiązanej
- drugiemu w temperaturze od około 300°C do 800°C towarzyszyło wydzielanie CO₂ (efekt związany z dy-

socją termiczną węglanów: kalcytu, syderytu oraz dolomitu).

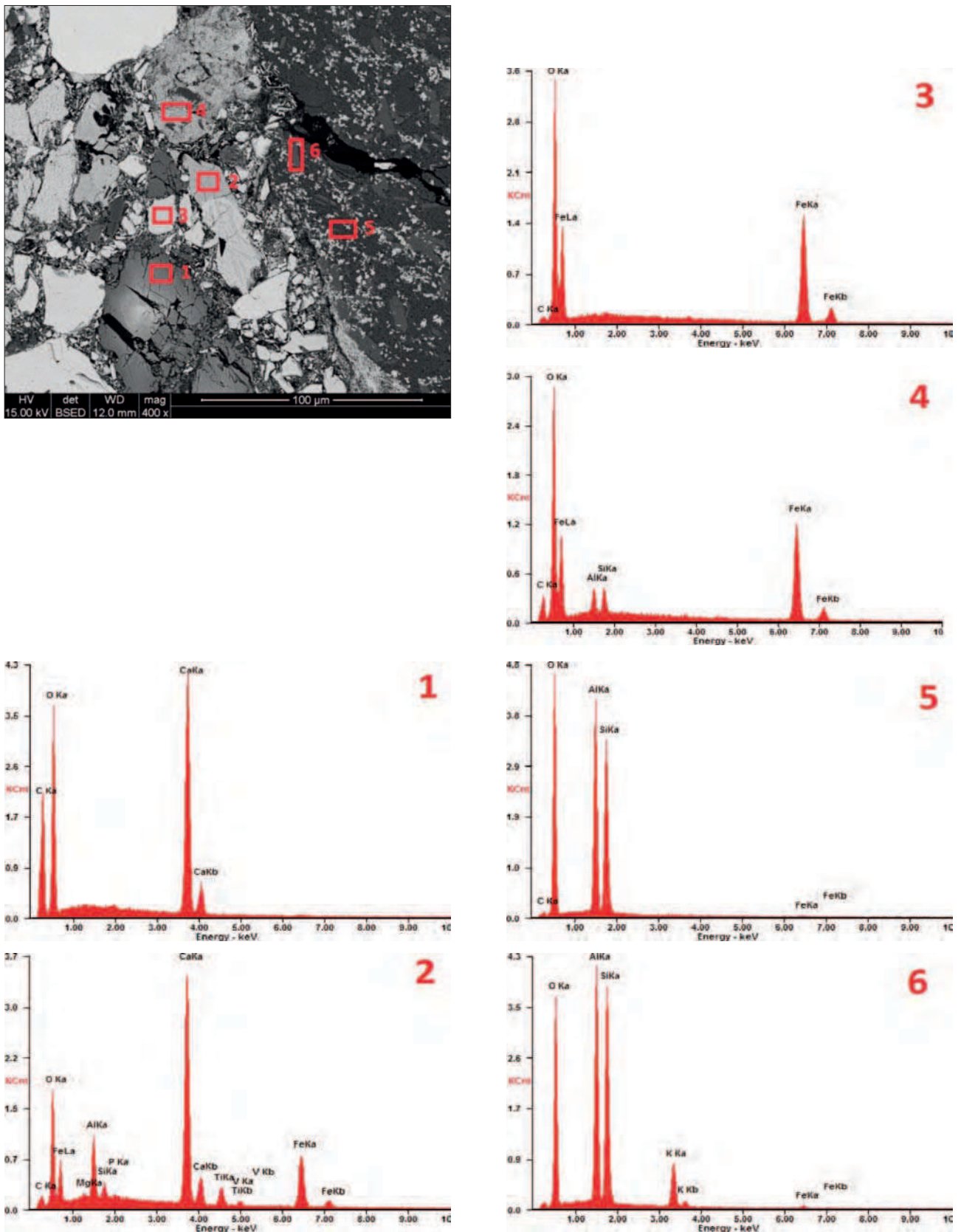
Na krzywych DSC odnotowano po dwa efekty endotermiczne w przedziałach temperatur odpowiadających ubytkom masy w zakresie temperatur 540÷730°C zarówno w atmosferze obojętnej i utleniającej.

3.5.2. Dyfrakcja rentgenowska XRD

Do badań składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej próbkę rudy poddano separacji magnetycznej. Określono skład mineralny frakcji magnetycznej i niemagnetycznej (Rys. 26) oraz obliczono udziały poszczególnych minerałów, stosując ilościową analizę fazową (Tab. 12). Frakcje magnetyczna i niemagnetyczna w tej rudzie różnią się jedynie obecnością dolomitu (frakcja magnetyczna).

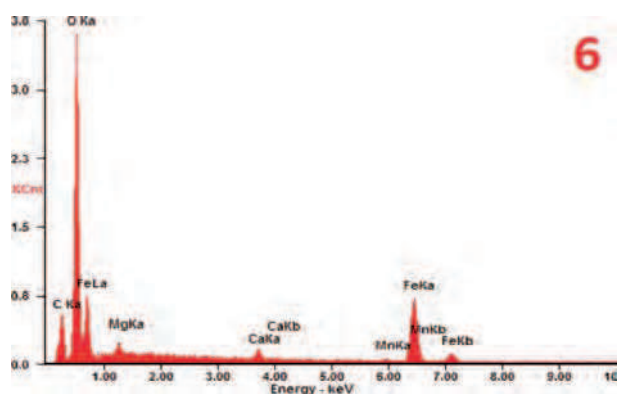
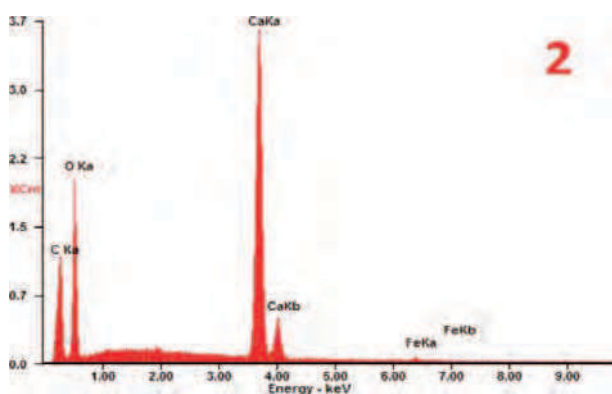
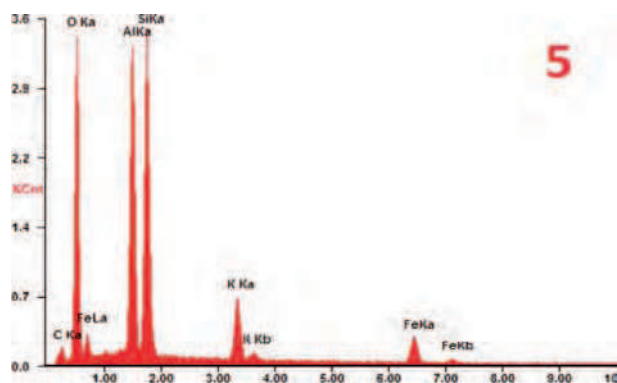
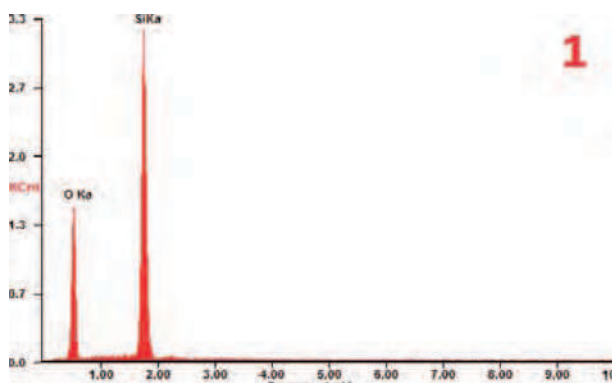
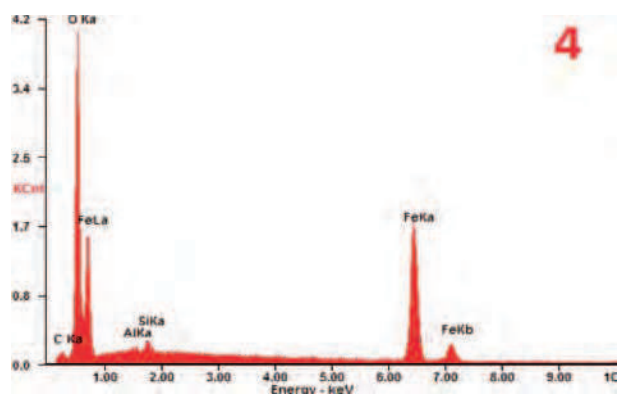
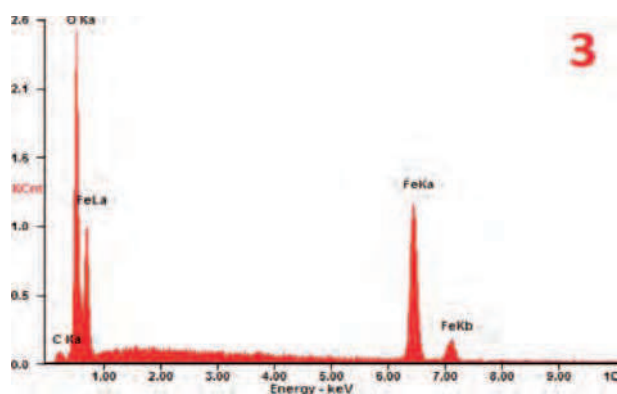
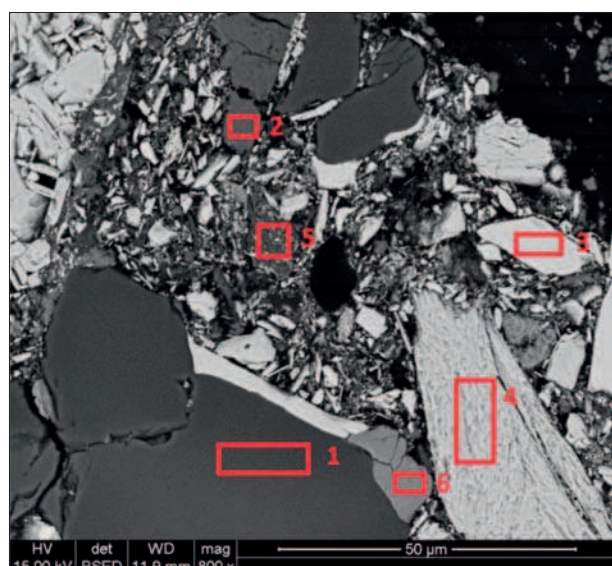
Stwierdzono obecność następujących minerałów użytecznych:

- Hematyt
- Magnetyt
- Syderyt



Rys. 22. Ziarna rudy z RPA w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ziarno szare – kalcyt (widmo nr 1), jasnoszare – tlenki żelaza (widma nr 3 i 4), ciemnoszare – kaolinit i biotyt (widma nr 5 i 6) oraz mineral zawierający głównie tlen, glin, wapń, żelazo i tytan oraz wanad, magnez, krzem i fosfor – widmo nr 2; żywica – czarna

Fig. 22. South Africa ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Grey grain – calcite (spectrum 1), light grey – ferric oxides (spectra 3 and 4), dark grey – kaolinite and biotite (spectra 5 and 6) and mineral containing mainly oxygen, aluminium, calcium, iron and titanium as well as vanadium, magnesium, silicon and phosphorus – spectrum 2; resin – black



Rys. 23. Ziarna rudy z RPA w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Ziarna ciemnoszare – kwarc (widmo nr 1), ziarna szare – kalcyt (widmo nr 2), jasnoszare – tlenki żelaza (widma nr 3,4) oraz syderyt (widmo nr 6); widmo nr 5 – biotyt; żywica – czarna

Fig. 23. South Africa ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Dark grey grains – quartz (spectrum 1), grey grains – calcite (spectrum 2), light grey grains – ferric oxides (spectra 3 and 4) and siderite (spectrum 6); spectrum 5 – biotite; resin – black



Rys. 24. Obraz makroskopowy rudy hematytowej kawałkowej z Zaporozża

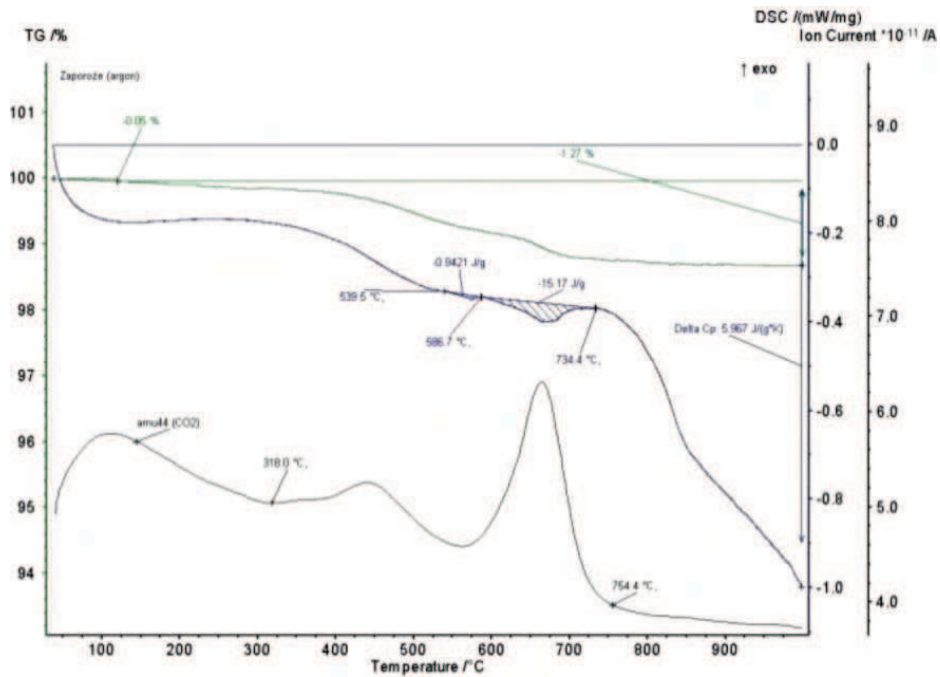
Fig. 24. Macroscopic image of lump hematite ore from Zaporizhia

Minerały skały płonnej to kwarc, węglany (kalcyt, syderyt, dolomit we frakcji magnetycznej) oraz szamocyt. Badania mikroskopowe pozwoliły na identyfikację jeszcze jednego minerału we frakcji niemagnetycznej – whitlockitu.

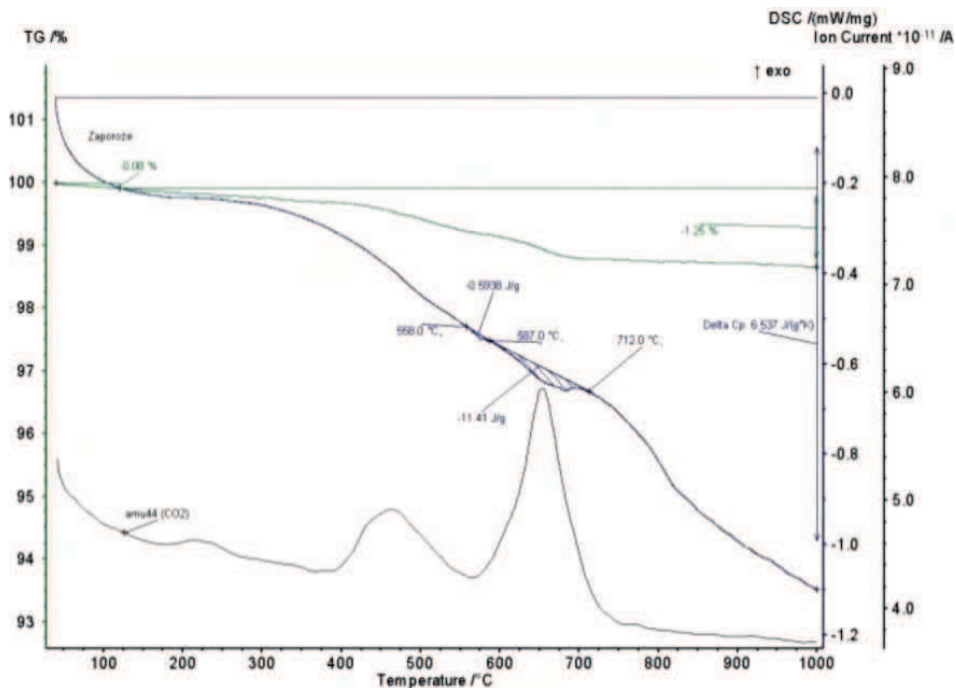
3.5.3. Mikroskopia skaningowa z analizą chemiczną w mikroobszarach

Zmiana rudy żelaza z Zaporozża w świetle elektronów wstecznie rozproszonych wraz z wynikami analizy chemicznej z zaznaczonych mikroobszarów są pokazane na rys. 27-29.

a)

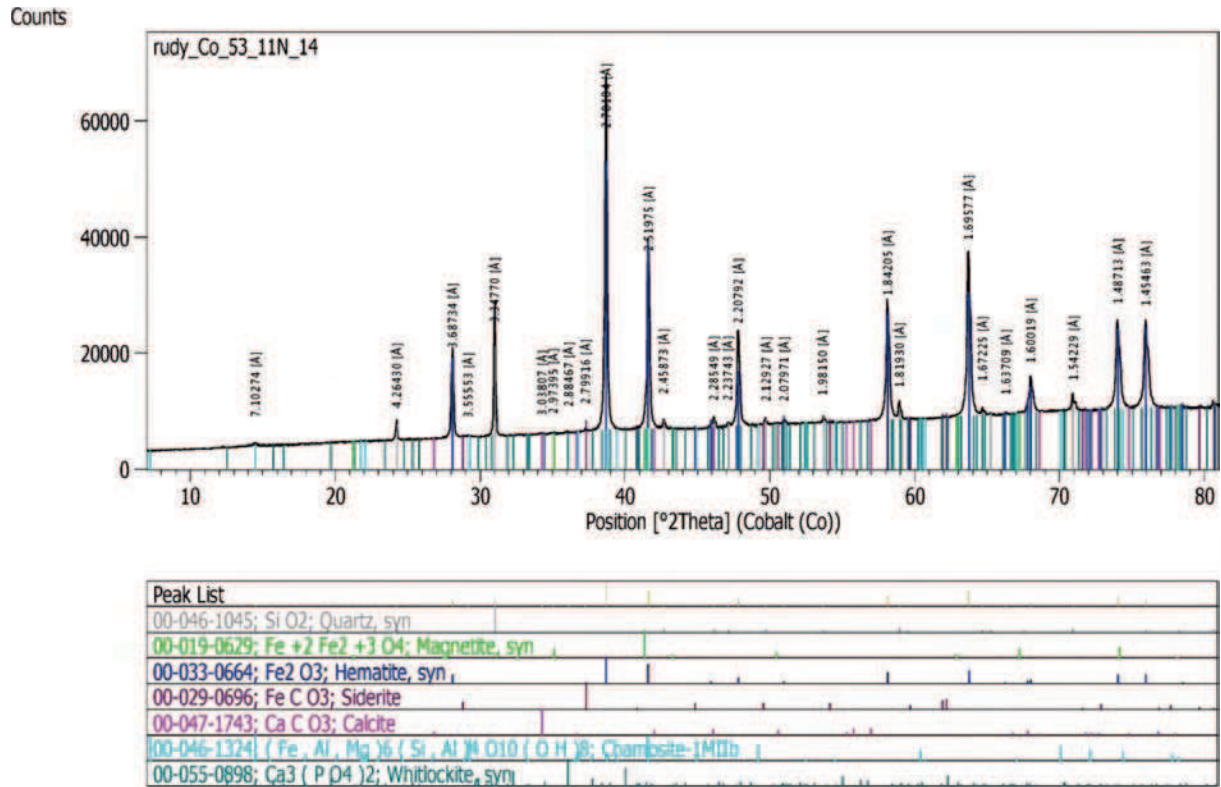


b)



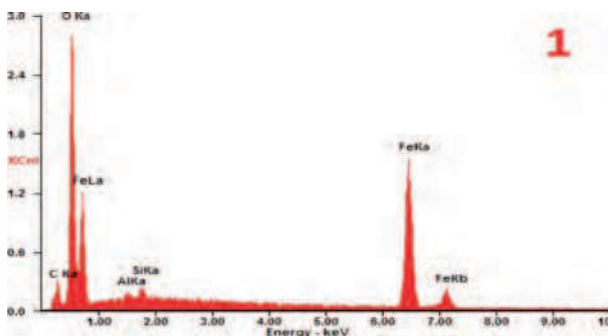
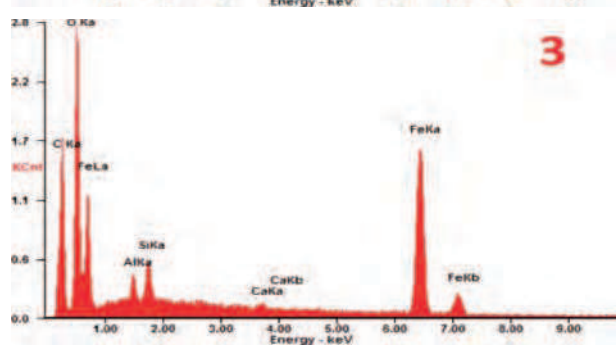
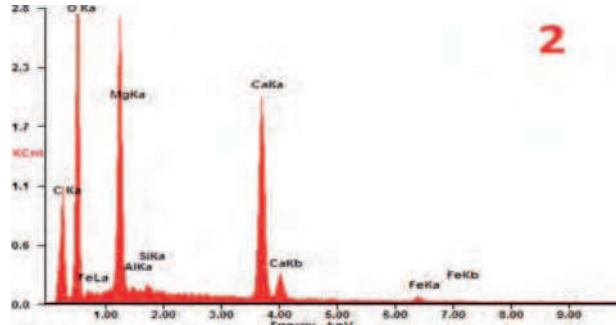
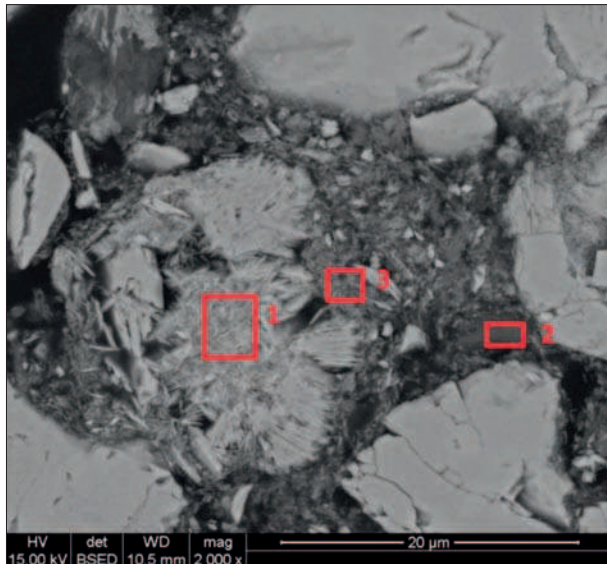
Rys. 25. Wyniki analizy termicznej TG/DSC rudy Zaporozża w atmosferze obojętnej (b) oraz utleniającej (a)

Fig. 25. Results of TG/DSC thermal analysis of Zaporizhia ore in the neutral (a) and oxidising (b) atmosphere



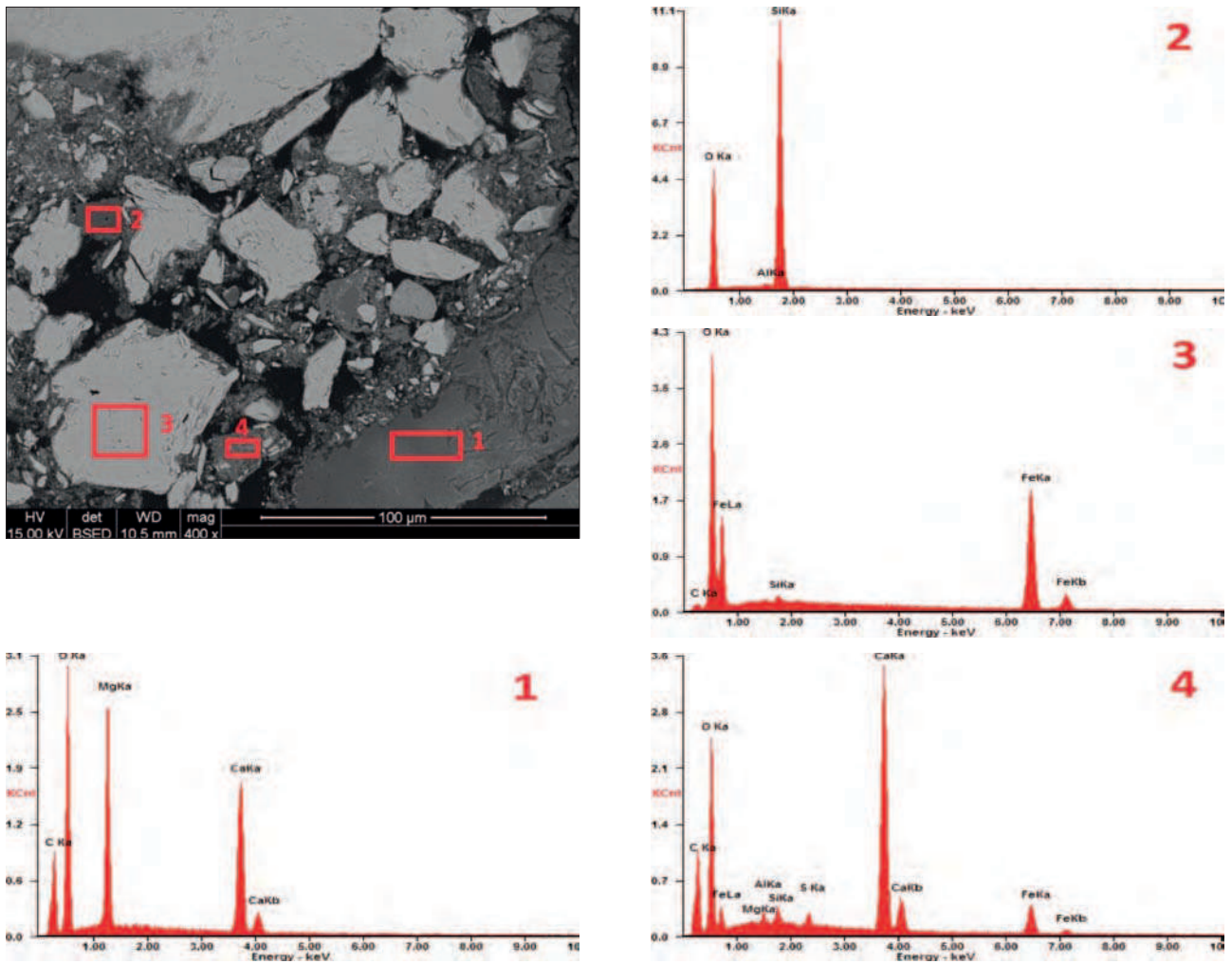
Rys. 26. Dyfraktogram rentgenowski frakcji niemagnetycznej rudy Zaporozie wraz z wynikami identyfikacji fazowej (poniżej dyfraktogramu)

Fig. 26. X-ray diffraction pattern of non-magnetic fraction of Zaporizhia lump hematite ore, including the results of phase identification (below the diffraction pattern)



Rys. 27. Ziarna rudy Zaporozie w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Skupisko prawdopodobnie kryształów goetytu – widmo nr 1, ziarno ciemnoszare – dolomit (widmo nr 2), ziarno węgla żelaza (syderytu) – widmo nr 3; żywica – czarna

Fig. 27. Zaporizhia ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Concentration of probably goethite crystals – spectrum 1, dark grey grain – dolomite (spectrum 2), ferric carbonate (siderite) grains – spectrum 3; resin – black



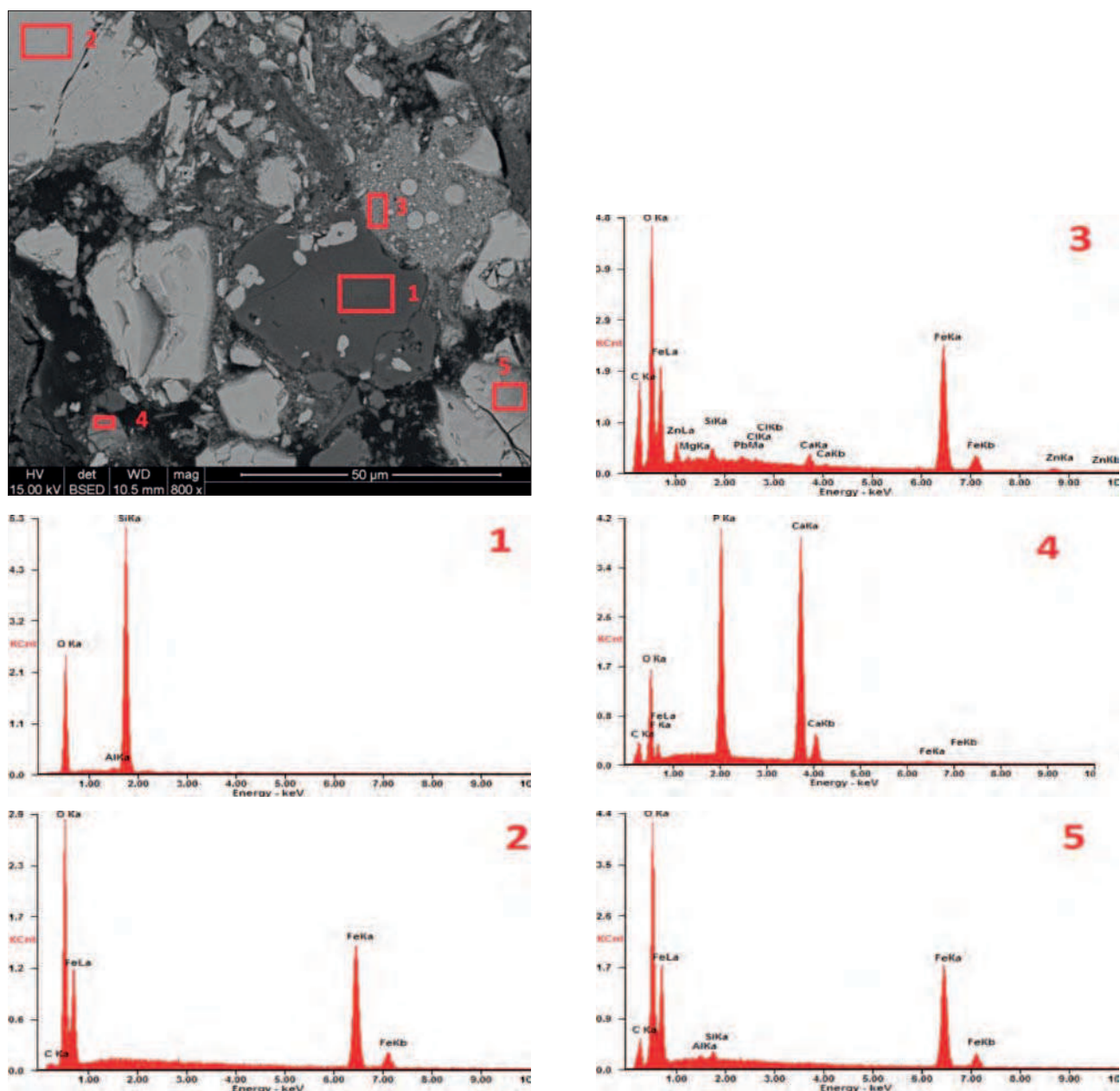
Rys. 28. Ziarna rudy Zaporozże w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonej na mikrografii. Duże, ciemnoszare ziarno – dolomit (widmo nr 1), małe ciemnoszare ziarna – kwarc (widmo nr 2) oraz ankeryt (widmo nr 4), jasnoszare – hematyt (widmo nr 3); żywica – czarna

Fig. 28. Zaporizhia ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in microareas, marked in the micrograph. Large, dark grey grain – dolomite (spectrum 1), small dark grey grains – quartz (spectrum 2) and ankerite (spectrum 4), light grey – hematite (spectrum 3); resin – black

Tabela 12. Wyniki ilościowej analizy fazowej frakcji niemagnetycznej rudy Zaporozże

Table 12. Results of phase quantitative analysis of non-magnetic fraction of Zaporizhia ore

Minerały zidentyfikowane metodą XRD	Udział [%mas]
Hematyt α -Fe ₂ O ₃	82,0 ± 0,8
Magnetyt Fe ₃ O ₄	2,1 ± 0,1
Kwarc SiO ₂	13,6 ± 1,2
Syderyt FeCO ₃	0,6 ± 0,5
Kalcyt CaCO ₃	0,6 ± 0,5
Szamozyt (Fe,Al,Mg) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	0,8 ± 0,7
Pozostałe składniki mineralne	0,3 ± 1,2



Rys. 29. Ziarna rudy Zaporozhie w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wyniki analizy chemicznej w mikroobszarach, zaznaczonych na mikrografii. Duże ciemnoszare ziarno – kwarc (widmo nr 1), duże jasnoszare ziarna – tlenki żelaza (widma nr 2 i 5), jasnoszare – syderyt (widmo nr 3). Małe szare ziarno – prawdopodobnie whitlockit (widmo nr 4); żywica – czarna

Fig. 29. Zaporozhia ore grains under the light of backscattered electrons (BSE) and the results of chemical analysis in micro-areas, marked in the micrograph. Large dark grey grain – quartz (spectrum 1), large light grey grains – ferric oxides (spectra 2 and 5), light grey grains – siderite (spectrum 3). Small grey grain – probably whitlockite (spectrum 4); resin – black

4. PODSUMOWANIE

Przedstawiono wyniki badań części najważniejszych obecnie stosowanych w hutnictwie polskim surowców żelazonośnych. Wykonano charakterystykę mineralną przy użyciu komplementarnych metod badawczych. Nowością w porównaniu do poprzednio publikowanych katalogów jest wykorzystanie mikroskopii skaningowej z analizą chemiczną w mikroobszarach oraz ilościowej analizy fazowej. Mikroskopia skaningowa wraz z anali-

zą chemiczną w mikroobszarach pozwoliła na ujawnienie obecności minerałów, występujących w badanych surowcach w ilości poniżej granicy wykrywalności metody dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza fazowa umożliwiła natomiast podanie dokładnej ilościowej charakterystyki badanych surowców.

Autorzy dziękują p. Adamowi Mazurkiewiczowi za zaangażowanie i sumienność w przygotowanie materiału badawczego.

LITERATURA

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