

X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učesćem
„METALNI I NEMETALNI MATERIJALI“ Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.

**UTICAJ DODAVANJA CaCO_3 NA MINERALOŠKE I FAZNE
PROMJENE U SINTERU PRAĆENE POMOĆU METODE
RENDGENSKE DIFRAKCIJE**

**INFLUENCE OF ADDITION OF CaCO_3 ON MINERALOGICAL AND
PHASE CHANGES IN A SINTER MONITORED BY X-RAY
DIFFRACTION**

MSc. Amel Zahirović, dipl. inž., MSc. Selvedin Hrustić, dipl. inž.
Univerzitet u Zenici, Metalurški institut „Kemal Kapetanović“

V. prof. dr Farzet Bikić, dipl. inž.
Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale

Dr. Sc. Neven Ukrainczyk
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Kategorizacija rada: Stručni rad

SAŽETAK

Jedan od osnovnih dodataka koji reguliše odnos baznih i kiselih komponenti tokom tehnološkog procesa sinterovanja je krečnjak (CaCO_3). Dodavanjem istog stvarat će se nova fazna jedinjenja u sinteru koja mogu imati pozitivan ili negativan uticaj na kvalitet istog. Da bismo mogli u potpunosti pratiti fazne transformacije unutar jednog višekomponentnog sistema nisu dovoljni samo rezultati hemijske analize, obično je potreban stvarni strukturni sastav u kome se pojedini prisutni elementi nalaze. Kao najbolja metoda za tu svrhu, naravno uz mikroskopsku, pokazala se metoda rendgenske difrakcije, poznatija kao XRD metoda.

Cilj istraživanja provedenih u radu je bio utvrditi uticaj dodavanja krečnjaka kroz novonastala fazna jedinjenja u sinteru.

Ključne riječi: Fazna jedinjenja, XRD analiza, krečnjak, sinter

ABSTRACT

One of the basic supplements that regulates the relationship between the base and acid components during the technological process of sintering is limestone (CaCO_3). By adding the same will be made on a new phase in the sinter compounds that may have positive or negative effects on the quality of the same. To be able to fully monitor the phase transformation within a multicomponent system is not sufficient merely the results of chemical analysis, usually require real structural composition in which certain elements are present. As the best method for this purpose, of course, with microscopic, showed the X-ray diffraction method, known as the XRD method.

The aim of the research conducted in this paper was to determine the effect of the addition of limestone through emerging phase compounds in the sinter.

Keywords: Phase compounds, XRD analysis, limestone, sinter

1. UVOD

Kod svakog metalurškog procesa ekstrakcije metala iz rude, na ulaznu sirovinu, rudu ili pripremljen zasip, kako bi prerada bila metalurški moguća i ekonomična, postavljaju se određeni uslovi kako u pogledu hemijskog sastava, tako i u pogledu metalurških i mineraloških karakteristika. Sitna ruda, koncentrat kao i ostale sitne željezonosne sirovine ne mogu se direktno topiti u visokim pećima već se moraju prethodno ukрупnjavati, a najčešći način je sinterovanje. Procesi ukрупnjavanja ruda su termički procesi i odvijaju se na temperaturama početka topljenja rude, čime se omogućava međusobno povezivanje rudnih zrna. Kod tako visokih temperatura dolazi do hemijskih, strukturnih i mineraloških promjena i poboljšanja metalurških osobina dobijenog proizvoda. Da bi došlo do faznih preobražaja u samom procesu sinterovanja neophodno je u samom procesu pripreme dodati određena hemijska jedinjenja, a kao takav najčešće se dodaje CaCO_3 , odnosno krečnjak. Da bismo mogli u potpunosti pratiti fazne transformacije unutar jednog višekomponentnog sistema nisu dovoljni samo rezultati hemijske analize, obično je potreban stvarni strukturni sastav u kome se pojedini prisutni elementi nalaze. Kao najbolja metoda za to, naravno uz mikroskopsku, pokazala se metoda difrakcijom x-zraka, poznatija kao XRD metoda. Ova metoda se zasniva na činjenici da svaka prisutna faza ili komponenta stvara svoj karakterističan rendgenogram koji zavisi od specifičnosti elementarne ćelije i rasporeda atoma u kristalnoj rešetci.

2. PROIZVODNJA SINTERA NA POLUINDUSTRIJSKOM POSTROJENJU SA RAZLIČITIM ODNOSOM BAZICITETA

U skladu sa programom ispitivanja u Zavodu za rude i gvožđe Metalurškog instituta "Kemal Kapetanović" Univerziteta u Zenici izrađena su četiri opita sa različitim sadržajem baziciteta. Proizvodnja sintera vršena je na poluindustrijskom postrojenju diskontinuiranog tipa kapaciteta 70 kg, (slika 1). Postrojenje je namijenjeno za proizvodnju različitih vrsta sintera.



Slika 1. Poluindustrijsko postrojenje, kapaciteta 70 kg (c)

Oznake sinter mješavine, planirani i proizvedeni sinteri prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Oznake sinter mješavine sa planiranim bazicitetom

Oznaka sinter mješavine	M1.	M2.	M3.	M4.
Planirani bazicitet	0	0,5	1,5	2,5

U prostorijama Zavoda za rude i gvožđe izvršena je probna proizvodnja sintera iz: limonitna ruda Omarska, krečnjak iz lokaliteta Grapska-Doboj i koks iz kompanije Arcelor Mittal Zenica. Sve komponente za sinter mješavinu su pripremljene na zrnovitost koja je potrebna po

tehnološkim uslovima za proizvodnju sintera. Proizvodnja sintera je rađena iz sintermješavina prema procentualnim sastavima pojedinih komponenata predstavljenim u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav sintermješavina

Oznaka uzorka	Sastav sintermješavina, %					Bazicitet: CaO /SiO ₂
	Ruda BPR	Krečnjak	Koks	Povratak	Vlaga	
M1.	66,57	0,0	6,06	19,96	7,41	0,0004
M2.	59,80	6,75	6,06	19,97	7,42	0,49
M3.	50,74	16,45	6,11	20,16	6,54	1,49
M4.	43,97	23,52	6,15	20,25	6,11	2,48

Nakon proizvodnje sintera svi uzorci su hlađeni na zraku i nakon toga prosijavanjem se izdvojila frakcija od +20, iz koje su se četvrtanjem uzeli uzorci za mineralošku i rendgenostrukturnu analizu. Snimanje uzoraka pod određenim povećanjem je izvršeno na optičkom mikroskopu OLYMPUS BX60M, a rendgenostruktura analiza vršena je na rendgenskom difraktometru XRD Shimadzu 6000.

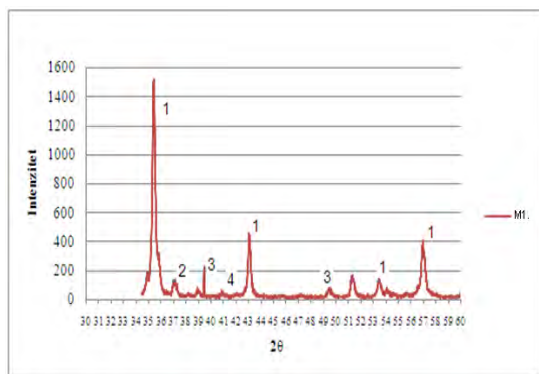
U tabeli 3 dat je hemijski sastav proizvedenih sintera.

Tabela 3. Hemijske osobine sintera

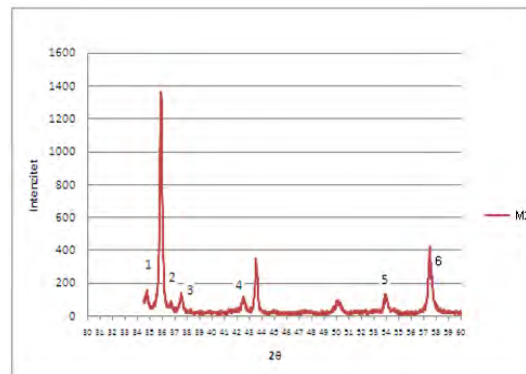
Oznaka uzorka	Komponente, %									
	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	S	CaO/SiO ₂
M1.	54,23	21,10	61,54	11,42	1,93	1,83	0,005	1,92	0,006	0,0004
M2.	52,11	17,63	60,48	9,58	1,82	1,94	4,69	1,68	0,007	0,49
M3.	49,62	14,29	56,13	8,49	1,91	1,99	12,65	1,96	0,018	1,49
M4.	46,29	8,66	56,21	11,28	1,84	1,86	27,97	1,84	0,029	2,48

3. PRAĆENJE FAZNIH PROMJENA POMOĆU METODE RENDGENSKE DIFRAKCIJE

Na slikama od 2 do 5 prikazani su rendgenogrami uzoraka proizvedenih sintera.

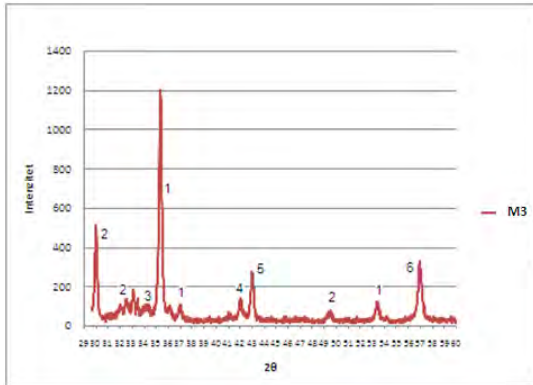


Slika 2: Rendgenogram sintera oznake M1
1-Magnetit, 2- Fajalit, 3- Kvarc, 4-Anortit

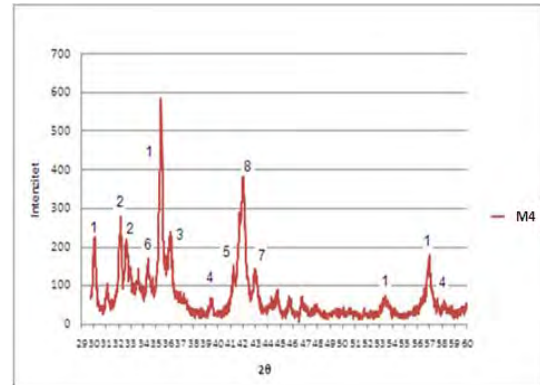


Slika 3: Rendgenogram sintera oznake M2
1-Magnetit, 2- SCAF, 3- Fajalit, 4-Anortit,
5-Hematit, 6-Kalcit

Na slici 2 prema rendgenogramu može se jasno vidjeti da od prisutnih faznih jedinjenja vodeću ulogu ima magnetit, zatim fajalit i kvarc. Razlog tome je prvenstveno što se koristila limonitna ruda sa svojim prirodnim bazicitetom, dakle uopšte se nije dodavao krečnjak, pa se takav mineraloški sastav mogao i očekivati. Na slici 3 primjećuje se da je došlo do stvaranja novih jedinjenja i to dikalcijevog silikata i kombinacije silikokalcijumalumerita, a što je posljedica dodavanja krečnjaka do baziciteta 0,5.



Slika 4: Rendgenogram sintera oznake M3
1-Magnetit, 2-Dikalcijum silikat, 3- SCAF
4-Vistit, 5-Periklas, 6-Kalcit



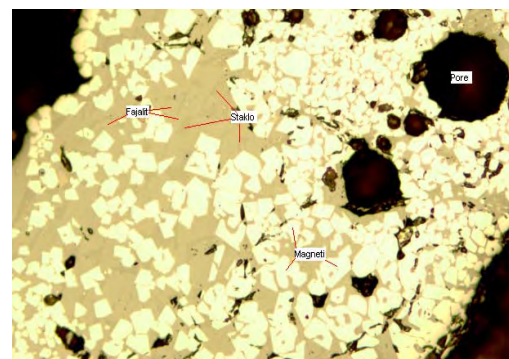
Slika 5: Rendgenogram sintera oznake M4
1-Magnetit, 2- Dikalcijum silikat, 3- SCAF
4-Kalcit, 5-Hematit, 6-Anortit, 7-Periklas,
8-Vistit

Na slici 4 uočavaju se nove faze kroz periklas i vistit koji je nastao nakon što se izvršila redukcija magnetita. Na slici 5 prikazan je rendgenogram sintera oznake M4, koji je projektovan sa bazicitetom 2,5, gdje se može jasno vidjeti da preovladava velik broj jedinjenja. Međutim ono što je najzanimljivije primjećuje se da je sav fajalit vezan u obliku drugih jedinjenja ili ga praktično i nema, s tim da smo time postigli da se u velikoj mjeri pomoću baziciteta odnosno krečnjaka zamjeni kalcijumferit u kalcijumsilikat što i te kako ima praktični značaj u metalurgiji pri proizvodnju gvožđa.

Na slikama od 6 do 9 prikazani su mikroskopski snimci proizvedenih sintera.



Slika 6: Sinter oznake M1

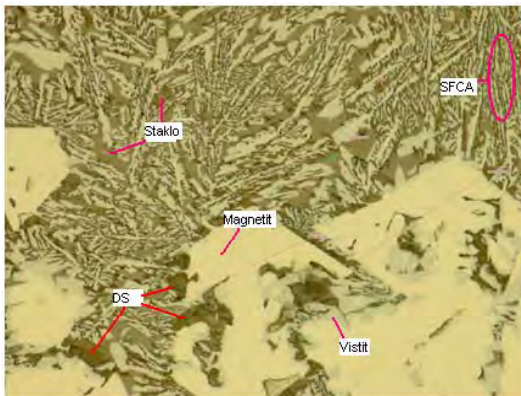


Slika 7: Sinter oznake M2

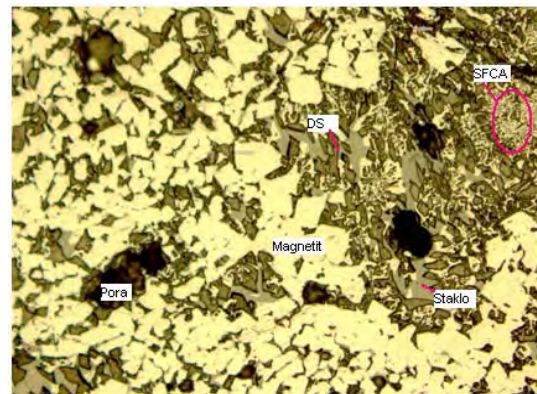
Na slici 6 može se uočiti da su zrna uglavnom u poliedarskim formama magnetita, rijetka su zaobljena zrna, a zrna skeletne forme uopšte nisu prisutna. Takođe se može primjetiti da preovladava magnetit, a veličina zrna magnetita se kreće od 0,002 do 0,050 mm. Po zastupljenosti drugi po redu mineral je fajalit veličine do 80 mikrona, što je i za očekivati budući da se radi o kiselom sinteru, bez učešća bazičnih komponenti. U biti fajalit predstavlja

kristalni cement koji vezuje zrna magnetita, a veličina zrna mu se kreće od 0,001 do 0,0045 mm. Pored ove dvije komponente prisutno je i staklo u nešto manjem obimu, te nezaobilazne pore.

Na slici 7 (sinter M2) kao glavni konstituent zastupljen je magnetit i to uglavnom u globularnim zrnima, zrnima koji posjeduju zaobljene i poligonalne forme. Neznatno je učešće magnetita nepravilnih formi odnosno oblika, tj. zrna koja su nastala iz rastopa. Takođe u ovom uzorku prisutne su i druge faze, a to su prije svega fajalit, silikati tipa olivina. Nakupine kalcijum silikata su prisutne za razliku od prethodnog uzorka sa prirodnim bazicitetom, što je i za očekivati. Iako je slabije zastupljen prisutan je i primarni odnosno sekundarni hematit, što pokazuje i XRD analiza.



Slika 8: Sinter oznake M3



Slika 9: Sinter oznake M4

Na slici 8 sintera oznake M3 može se uočiti slijedeće. Prisutne su faze magnetita i to u poliedarskim formama, zatim može se uočiti i vistit po obodima zrna magnetita, koji je nastao redukcijom hematita iz limonita odnosno redukcijom iz samog magnetita. Pored te dvije faze prisutni su još i dikalcijev silikat te kao vezivo i staklo. Takođe pored ovih faza prisutna je i danas u svijetu nedovoljno istraжена faza oznake SCAF, koja u biti predstavlja kombinaciju silikokalcijumalumoferita. Sudeći prema literaturnim podacima može se zaključiti da prisustvo ovih faza ima pozitivno učešće na čvrstoću sintera.

Kod uzorka M4 primjećuje se povećano prisustvo dikalcijum silikata što je za i očekivati s obzirom na količinu dodatog krečnjaka u sinter mješavini. Obično su sočivastih do izduženih formi. Magnetit je zastupljen u poliedričnim formama, kao i nepravilnih ali i ne sočivastog oblika, kakav bi bio da je nastajao prekrizacijom. Pored ovih faza prisutno je i staklo kao vezivo prethodno pomenutih faza. Takođe prisutna je i faza SCAF, koja je s obzirom na hemijsku analizu bila i za očekivati, a što potvrđuje i XRD analiza samog uzorka.

4. ZAKLJUČAK

Bez obzira o broju uzoraka koji su podvrgnuti ovim analizama jasno se može vidjeti da sa povećanjem kalcijevog karbonata, odnosno baziciteta u sinter mješavini, u znatnoj mjeri dolazi do promjena, odnosno nastajanja novih faznih jedinjenja, koji su sa metalurškog aspekta daleko prihvatljiviji u procesu proizvodnje gvožđa. Analiza dobijenih sintera pomoću rendgenske difrakcije pokazuje se kao odlična metoda za precizno i brzo određivanje faznog sastava. Naravno postoje i druge metode koje se mogu koristiti, što je u ovom radu urađeno preko mikroskopske analize, kojom se zapravo potvrdilo naprijed navedeno po pitanju praćenja faznog sastava u sinteru, s tim da je ova metoda daleko nesigurnija i zavisi od više faktora, što može dovesti do pogrešaka.

5. LITERATURA

- [1] Zahirović A.: “Istraživanje uticaja bazičnosti sinter mješavine na mineraloške i metalurške karakteristike sintera proizvedenog iz limonitne rude”, Magistarski rad, Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2013.
- [2] Willie Harris: “X-ray diffraction techniques for soil mineral identification”, University of Florida, Soil Science Society of America, 2007.
- [3] M.H. Khedr i saradnici: “Study on using dolomite instead of limestone as fluxing material during sintering proces and its effects on the reduction and mechanisms“, Fizykochemiczne problemy mineralogii, 1996.
- [4] T. Umadevi i saradnici: „Influence of iron ore fines size on microstructure, productivity and quality of iron ore sinter“, ISIJ International, Vol. 51 No. 6, pp. 922–929, 2011.
- [5] Michel Kalenga: „Investigation into the influence of magnesia content, alumina content, basicity and ignition temperature on the mineralogy and properties of iron sinter“, MSc Dissertation, University of Pretoria, 2007.