

X 射线衍射内标法测定烧结矿中 FeO 含量

XRD-023

摘要：烧结矿作为高炉炼铁的主要原料，其中的 FeO 含量是重要的质量指标之一。本文根据 X 射线衍射内标法定量分析原理，选用萤石 CaF_2 作为内标物质，以固定的质量分数掺入到 FeO 含量已知的系列烧结矿标准样品中，利用岛津 X 射线衍射仪进行分析，制作工作曲线，并对方法的定量准确度进行了讨论。

关键词：烧结矿 FeO 定量 X 射线衍射 岛津

铁矿石粉矿经过磁选、重选去除部分杂质后，混入石灰、焦炭粉等，在烧结炉中烧结成型，破碎、筛分后成为供高炉冶炼的烧结矿。烧结矿作为高炉炼铁的主要原料，其中的 FeO 含量是重要的质量指标之一。FeO 含量的高低对烧结矿的冶金性能有很大影响：两价铁含量过低，则烧结矿的强度低，进入高炉后容易粉化，堵塞风路，影响冶炼，降低高炉的利用系数；两价铁含量过高，烧结矿的强度虽然提高，但是在高炉中难以还原为铁，需要消耗更多的焦炭，增大了焦比，增加了成本。因此需要严格控制烧结矿中两价铁的含量；不同原料、工艺和设备条件下，FeO 含量的适宜控制，是烧结工作者长期以来十分关注的问题。

检测烧结矿中 FeO 含量常用的方法有两种。一是“看火法”，即由看火工在烧结机尾对烧结饼断面直观观察，然后凭经验对烧结矿中 FeO 含量作出判断，给出 FeO 含量范围；二是化学分析法，一般是用盐酸溶样后，再利用重铬酸钾直接滴定。看火法存在很大的人为主观因素，测量误差大；化学分析法操作步骤繁琐、分析速度慢、对分析人员操作水平要求高。

X 射线衍射仪 (XRD) 是一种应用广泛的结构分析手段，除了能够对多晶样品进行物相定性分析，还可以利用衍射峰强度对各物相含量进行定量。

衍射峰强度与物相含量之间的关系可由下式表示：

$$I_j = K_j \frac{W_j}{(\bar{\mu}/\rho)}$$

式中：

I_j — 试样中 j 相衍射峰的积分强度；

K_j — 与相含量无关的常数项；

W_j — 试样中 j 相的质量分数；

$(\bar{\mu}/\rho)$ — 试样的平均质量吸收系数；

对多相样品而言，各个物相对 X 射线的吸收各不相同，当某个相的含量发生变化时，会改变样品的平均质量吸收系数 $(\bar{\mu}/\rho)$ 。换言之，由于吸收的影响，某一待测相的衍射峰强度与该相的质量分数并不是简单的线性关系。为消除上述质量吸收系数以及每次测试时装样量不一致的影响，通常可以采用“内标法”，即在试样中掺入含量恒定的内标物质 s，混合均匀后制成一系列复合试样；测量各复合试样的待测相 j 与内标物质 s 的衍射峰强度 I_j 、 I_s ，则两者强度之比 I_j/I_s 与 j 相含量 W_j 之间满足线性关系，据此制作以 I_j/I_s 为纵坐标、以 W_j 为横坐标的定标曲线，即可对试样中的 j 相的含量进行定量。

本文选用烧结厂容易获取且成本低廉的萤石 CaF_2 作为内标物质，以 10% 的质量分数掺入已知 FeO 含量的系列烧结矿标准样品中，制作工作曲线，并对方法的定量准确性进行了讨论。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



1.2 分析条件

表 1 测试参数

仪 器 : XRD-7000	发 散 狭 缝: 1°
激 发 源 : CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防 散 射 狭 缝: 1°
单 色 化 : 石墨单色器	接 收 狭 缝: 0.3 mm
管 压 / 管 流 : 40 kV / 40 mA	步 长 / 时 间 : 0.02° / 6s
扫 描 模 式 : 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角 度 范 围 : 5-100°

1.3 样品及处理

取某烧结厂提供的一系列经化学分析法对 FeO 含量定值的烧结矿样品, 利用玛瑙研钵研磨至手捻无颗粒感; 使用电子天平分别精确称量 1.8g 烧结矿样品及 0.2g 萤石纯相样品, 用玛瑙研钵研磨混匀, 取适量装入铝制样品池, 轻轻压平后上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 衍射谱图

图 1 为不同 FeO 含量的烧结矿样品衍射谱图叠加, 样品出峰角度基本一致, 表明该系列烧结矿样品物相组成基本相同。

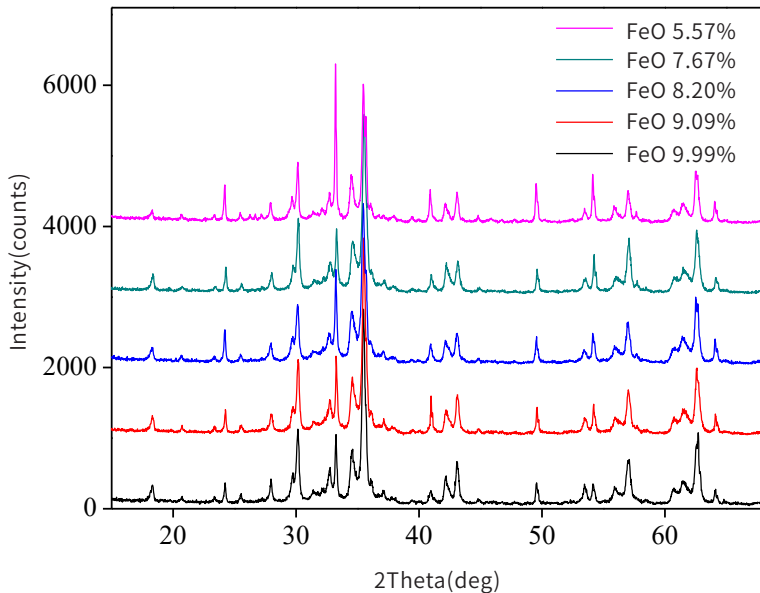


图 1 不同 FeO 含量烧结矿样品衍射谱图叠加

2.2 物相定性分析

以 FeO 含量为 9.99% 的烧结矿样品为例进行物相定性分析, 结果如图 2 所示。

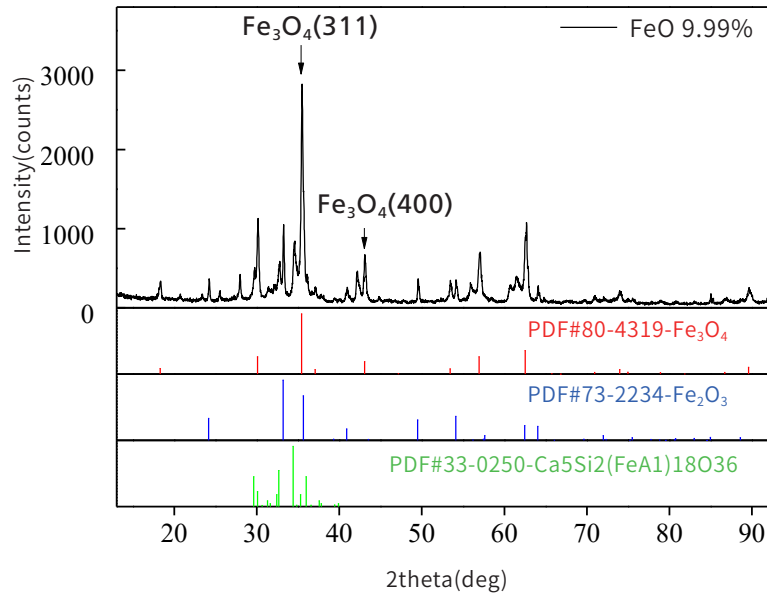


图 2 FeO 含量为 9.99% 的烧结矿样品物相定性结果

由图 2 物相定性分析结果可知，该系列烧结矿样品含有磁铁矿 Fe_3O_4 、赤铁矿 Fe_2O_3 及复合氧化物 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{FeAl})_{18}\text{O}_{36}$ 等物相，并没有独立存在的 FeO 物相。其中赤铁矿 Fe_2O_3 及复合氧化物 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{FeAl})_{18}\text{O}_{36}$ 中， Fe 均为 +3 价，只有磁铁矿 Fe_3O_4 （若以简单氧化物形式可表示为 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ）中存在 FeO ，因此，仅就本文所述的系列烧结矿样品而言，可以用 Fe_3O_4 衍射峰强度来表征样品中 FeO 含量高低。

图 3 为作为内标物质的萤石衍射谱图，由图 3 可见，衍射峰峰形尖锐，表明结晶良好；物相定性结果表明，其为纯相的萤石 CaF_2 ，未检出其它杂质相。

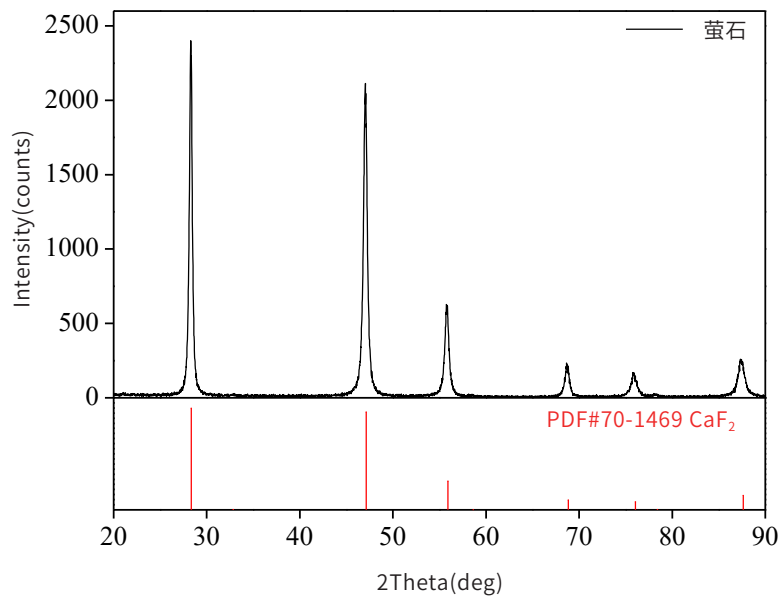


图 3 萤石衍射谱图及物相定性

2.3 定量谱峰的选择

由图 2 可见, Fe_3O_4 的 (311) 面衍射峰是其最强峰, 但是其明显受到赤铁矿 Fe_2O_3 及复合氧化物 $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{FeAl})_{18}\text{O}_{36}$ 衍射峰的严重重叠干扰, 而 Fe_3O_4 的 (400) 峰强度较强, 同时受到的重叠干扰较小。

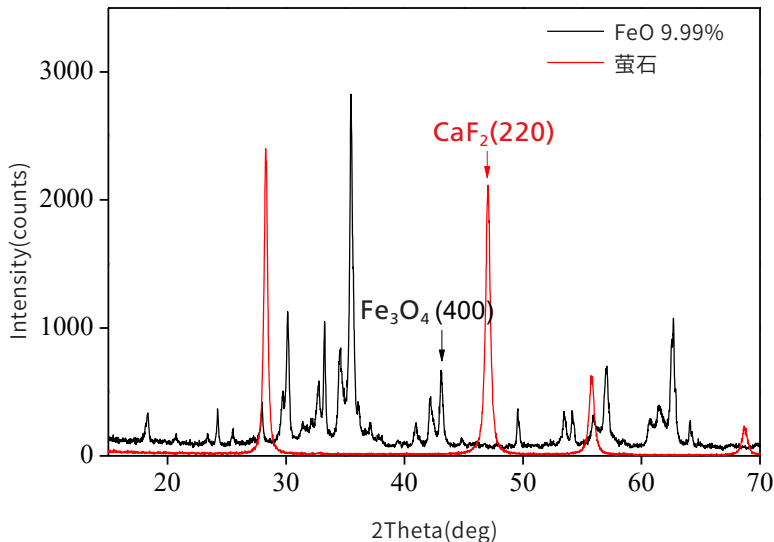


图 4 烧结矿样品 (FeO 9.99%) 与萤石衍射谱图叠加

图 4 为烧结矿样品 (FeO 含量为 9.99%) 与萤石纯品谱图叠加。依据图 2 及图 4 可知, 选取未受其它衍射峰重叠干扰的 Fe_3O_4 (400) 面衍射峰与萤石 CaF_2 (220) 面衍射峰作为分析对象较为合理。

2.4 校准曲线的建立

为消除多相样品的平均质量吸收系数 ($\bar{\mu}/\rho$) 以及测试时装样量的影响, 按 1.3 小节所述方法, 在系列烧结矿样品中掺入萤石 CaF_2 作为内标物质。

以掺入萤石 CaF_2 纯品后的混合样品的两衍射峰强度之比 $I_{\text{Fe}_3\text{O}_4(400)} / I_{\text{CaF}_2(220)}$ 作为纵坐标, 以原烧结矿样品化学分析法测定的 FeO 含量为横坐标, 建立工作曲线; 图 5 为掺入萤石后系列烧结矿样品衍射谱图叠加, 图 6 为工作曲线。

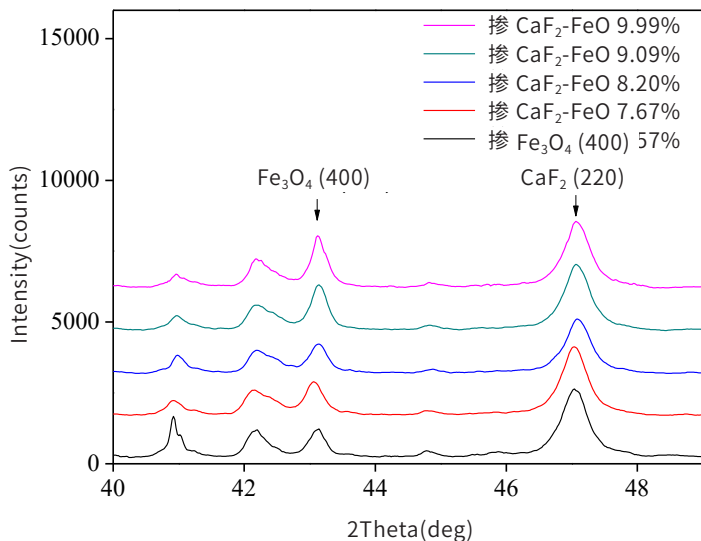


图 5 掺入萤石后系列烧结矿样品衍射谱图叠加

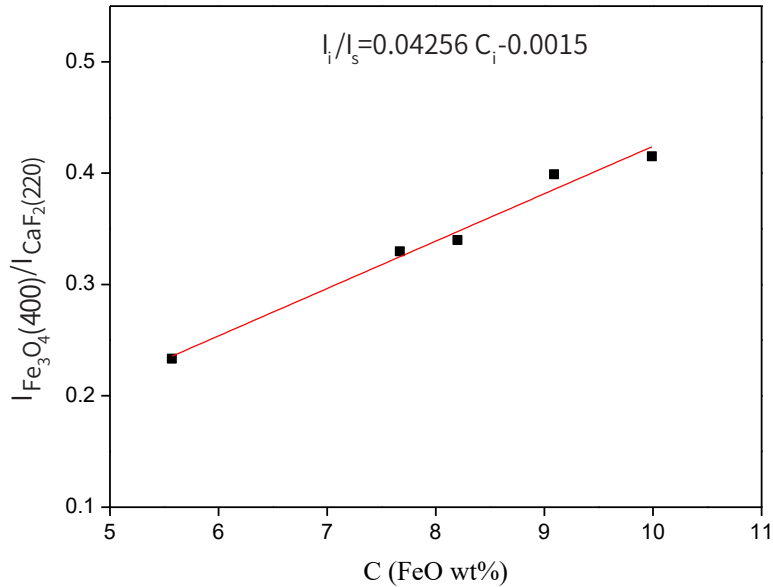


图 6 工作曲线

由图 6 可见，工作曲线线性较好，依据曲线拟合出的线性方程为 $I_i/I_s=0.04256 C_i-0.0015$ ，其中 I_i/I_s 为混合样品的两衍射峰强度之比 $I_{Fe_3O_4(400)}/I_{CaF_2(220)}$ ， C_i 为原烧结矿样品中的 FeO 含量。根据此工作曲线及拟合方程，即可对其它烧结矿样品中的 FeO 含量进行定量。

2.5 方法准确性验证

利用该工作曲线，对该烧结矿厂家提供的另一组经化学定值的烧结矿样品（FeO 含量为 8.02%）以同样方法掺入萤石后进行定量测试，图 7 为该掺入内标后混合样品三次重复取样、装样、测试的衍射谱图叠加，表 2 为定量结果。

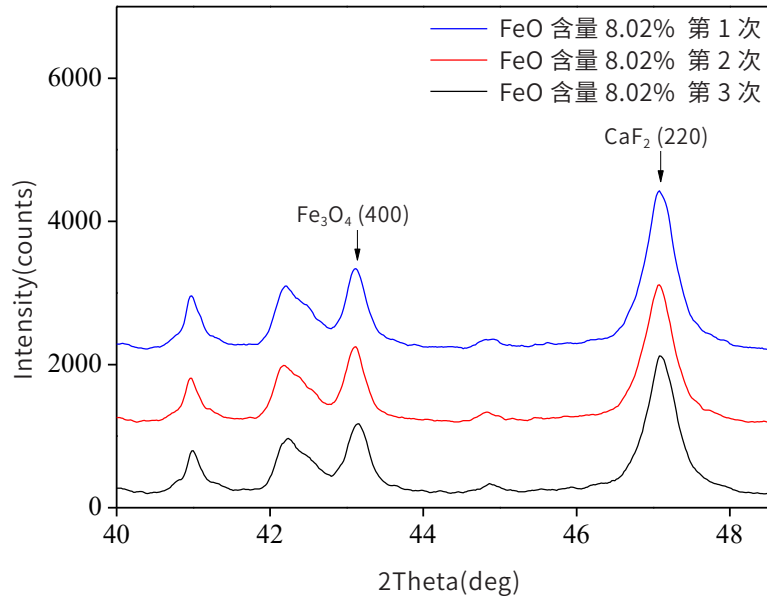


图 7 烧结矿样品（FeO 含量 8.02%）掺入萤石后重复测试衍射谱图叠加

表 2 方法准确性验证

	化学分析法含量	测试含量	绝对误差
测试 1	8.02%	7.71%	-0.31%
测试 2	8.02%	7.81%	-0.21%
测试 3	8.02%	7.60%	-0.42%

由表 1 数据可见，同一样品重复 3 次测试后，定量结果绝对误差基本 $\pm 0.5\%$ 以内。

■ 结论

本文利用岛津 X 射线衍射仪对烧结矿进行了物相分析，确认了其中 FeO 仅以磁铁矿 Fe_3O_4 形式存在；使用内标法建立了烧结矿中 FeO 含量的工作曲线，工作曲线线性良好；并对方法准确度进行了验证。此方法可供烧结矿厂家对同一类型烧结矿样品进行快速定量时使用。