

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА КРЕМИКОВСКАТА СИДЕРИТОВА ФОРМАЦИЯ

Йово Йонков, Димитър Мочев, Сибел Адем

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София, E-mail: dmochev@start.bg

РЕЗЮМЕ. Откритият рудник и отпадъчно стопанство на обогатителната фабрика в Кремиковци са сериозен проблем в съвременното наследство на националната ни икономика. Аналитичната картина от един съвременен задълбочен минералогичен анализ с технологична насоченост на орудяванията в находището, както и на недостатъците на технологичните режими в цялата история на закритата обогатителна фабрика, дава основание за нов подход към възможностите за изследване на технологичните свойства на някои съставки на находището и третирането им с по-съвременни и прогресивни средства. В това отношение сидеритовите формации са с най-голяма тежест. В находище Кремиковци се установяват седем сидеритови формации, всяка от които има специфични свойства и минерална парагенеза. Сидеритовата руда се среща в най-дълбоките части по местонахождението или в отделни по-здрави в тектонско отношение зони.

Изследвани са подробно минералогията на тези формации, структурата на минералите, химическият състав и поведението им при термична обработка. Резултатите показват възможности за разработване на нови технологични схеми, с перспективи за икономически изгодно оползотворяване на някои участъци от разкритите запаси и съществена част от материала в отпадъчното стопанство.

POSSIBILITIES FOR UTILIZATION OF KREMIKOVTSI SIDERITIS

Jovo Jonkov, Dimiter Mochev, Sibel Adem

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, E-mail: dmochev@start.bg

ABSTRACT. For the national economy, the open pit and the wastes pond of the firmer Kremikovtsi plant create a very serious problem. A study of the mineralogy, concerning processing possibilities of the siderite part of the ores and an analysis of the disadvantages in the performances in the beneficiation plant during the active period elaborates a new decision about the future of the deposit as a source of some valuables. Mainly the seven proved siderite formations are in view, altogether with their complex mineral paragenesis. Siderite ore occurs in depth parts of the deposit and partially in some tectonically sounder zones.

Detailed study of the mentioned mineral phases, their chemical compound and thermal behavior enable a new approach for the solving of the problem of elaboration a new progressive processing flow sheet, which should be a basis of an industrial-scale exploration technology.

Въведение

До 1990 г. рудата от находище Кремиковци е обогатявана по технологията, включваща магнетизиращо пържене в редуциционна среда и след смилане в топкови мелници, сепарация в барабанни сепаратори с постоянни магнити тип ПБМ 90/250.

Добиван е железен концентрат със съдържание на желязо около 42 % и барит със съдържание на барий над 56 %. И докато при барита няма проблем с пазарната му реализация, то железният концентрат се натрупва и засега липсва интерес у потенциалните му купувачи. (Дамянов, 1992).

Сидерит-съдържащите руди по своя сложен и нееднороден минерален и химичен състав, структурно-текстурни особености и пространствена изменчивост спадат към труднообогатимите руди. Те са изградени от голям брой природни разновидности, а в същото време основен критерий за окачествяването им е химичния състав. Досегашното поделение на Кремиковските руди на типове и сортове е загубило своя смисъл, поради използването на една и съща схема на обогатяване, съобразена с изискванията на заводската нормала, което води до смесване на технологично несъвместими руди. Присъствието на изоморфни и сорбирани елементи в

промишлените железни минерали значително намалява средното съдържание на Fe в тях. Примесните елементи в тези минерали не могат да бъдат отстранени чрез прилагане на конвенционални методи на обогатяване.

Предмет на настоящата работа е изследване на термичното поведение на сидеритната руда в зависимост от зърнометрията и определяне параметрите на обогатяване.

Сидеритови формации в находище Кремиковци

Цветът му варира от жълто до тъмнокафяво и черно. Установено е (Дамянов, 1992), че сидеритовата минерализация в находище Кремиковци е представена от седем генетични типа.

1^{ви} генетичен тип сидерит (ранно диагенетичен) има кръгла или овална форма, често асоциира с други типове сидерит. Микрозърнест във варовици от горните нива той е седиментогенен до ранногенетичен представен от оолити и пелити. Част от сидерита рекристализира и образува поедри зърна.

2^{ри} генетичен тип сидерит образува главното рудно тяло и се среща на хоризонти 472 и 484. Представлява масив 1-2 мм сидерит-кварцови агрегати. Зърната са с едрина 0,05

до 0,25 мм. Преобладават 0,07- 0,08 мм сидерит. Асоциира с хлорит, кварц, пирит и барит, сулфиди галенит халкопирит, сфалерит и късен пирит залегнал между карбонатните зърна. Той е диагенетичен, до късно диагенетичен.

3^{ти} генетичен тип сидерит. Агрегатите свързани с процес на термо и динамометаморфни промени на железния карбонат след диагенезата. Появява се като жили и гнезда от рекристализация термометаморфен сидерит среднозърнест сидерит (0,01 до 0,1 мм) полиедрална форма на зърната. Вероятно първичен мономинерален сидерит включен в кварциран железен карбонат агрегат под термално влияние (предизвикано от хидротермална активност) и рекристализира с увеличаване едрината на зърната.

4^{ти} генетичен тип е свързан с независими жили и метасоматично хидротермален FeCO₃ минерална формация, различаваща се от останалите типове имаща следните залежи: жили, цепнатини зони на формиране на брекчи и част от метасоматично заместване на средно триасови доломити и доломитни варовици. Сиво-бял на цвят, границите са остри и ясно различни (Ратиев, Дамянов, 1995). Среща се на 508 и 520 м, образуван е от хидротермални разтвори, които запълват свободните пространства в скалите и рудните тела чрез катион обмен с околната среда.

5^{ти} генетичен тип сидерит се среща сред сулфидно-баритните жили в пукнатините и кухините. Зърната достигат 1-2 мм, но обикновено са 0,4 – 0,5 мм. Светлосив и светлорозов на цвят едрозърнест сидерит. В доста случаи границите са удължени и леко мутирвали, ограничени с барита.

6^{ти} генетичен тип сидерит се отлага с по-късната генерация от сулфидни минерали, изометрични зърна ромбоидна форма, асоциира с галенит, който е отложен предимно с финалния тласък на полиметалната фаза. Големината на зърната 0,05 мм.

7^{ми} генетичен тип сидерит се формира по време на хипергенезис със минимално съдържание на MnCO₃ до 3%. От друга страна анализите показват максимално съдържание на CaCO₃ за залежа (рудното тяло). Представен е от малки сферолитни кори, малки агрегати и единични зърна, разположени по стените на кухините, цепнатините формиранни по време на декарбонизация на първична карбонатна скала. Асоциира с плочест просветляващ супергенен барит.

Структури на минералите и химичен състав

Зърнеста структура - всички нейни морфоложки видове са наблюдавани в сидеритовата руда и определят взаимоотношенията между зърната на железния карбонат. Преобладава хипидиоморфнозърнеста структура. В прожилките на кристализация на сидерита се формират паралелно прътести (гребеновидни) агрегати. Кварцът в сидеритовата руда и в частично окислените нейни продукти е преобладаващо идиоморфно зърнест. В голяма степен това се отнася и за барита, особено жилния

едрозърнест и впръснатия. Сулфидите са с алотриоморфозърнеста структура, с изключение на овалните пиритови фрамбоиди и хипидиоморфнозърнестия пирит, асоцииращ със сулфидите на цветните метали.

Радиално-лъчеста, сферолитова, влакнеста, дендритовидна структури – характерни са за вторичните образувания на гьотита, сидерит, хематит, родохрозит и окисите на мангана: пиролузит, романешит и др. Подобни структури имат и някои минерали в първичната руда (шамозит, халцедон).

Скритокристална структура – типична е за образуванията от вторични окиси на желязото и мангана. Микропорестият, недобре кристализирал гьотит заместващ непосредствено и топохимично сидерита, както и охрестия гьотит са с неразличими в оптичен микроскоп структурни особености. Електрон микроскопските изследвания показват, че формата на частиците им е неправилна, овална, рядко удължена.

Скелетна, реликтова, на разяждане, кантова – това са най разпространените структурни взаимоотношения на минералите от полиметалното орудяване. Като цяло преходния характер определя многообразието на структурно-текстурните групи и видове.

Типове руда

При проучването на находището са описани 5 типа руда, но в процеса на експлоатацията му се оказва, че те са повече.

Хематитова руда. Изгражда компактни тела с размери в хоризонтална посока до 400 м, по вертикала до 200 м и дебелина до 40 м. Среща се главно в северозападната половина, като прониква частично по пукнатини и в отгорелажащите доломитизирани варовици. Тя е най-богата и е най-еднородна, но все пак съдържа голямо количество барит, сидерит и лимонит, значително-калцит, кварц и пирит и най-малко полиметални сулфиди, предимно галенит и халкопирит. Съдържанието на манган в рудата се дължи на включенията от манганосидерит и образувания по него лимонит, тъй като в чистия хематит този елемент липсва.

Сидеритова (манганосидеритова) руда. Запазена е като неправилни залежи в по-ниските нива главно в южната половина на находището, където са по-слабо развити супергенните процеси. Има сравнително нееднороден състав, в който преобладава манганосидеритът I-ва генерация. Второстепенни минерали са баритът (главен), кварцът, доломитът, калцитът, сидерит II-ра генерация и частично хематитът, а в малки количества са застъпени сулфидите – пирит, галенит, халкопирит и др. Тя представлява бедна желязна руда с високо съдържание на барит, SiO₂, Mn, S, Pb и има съотношение Fe:Mn= 4:1.

Анкеритова руда. Нейното наличие в дълбочина се допуска само въз основа на разкриващите се в кариерата апоанкеритови лимонити. Тя се отъждествява с обособената при проучването на находището нискоманганова сидеритова руда I-ви сорт и по състав е близка до

образуваните по нея лимонити, с изключение на много високо съдържание на SiO_2 и донякъде на Mn. Това е най-бедната желязна руда и вероятно представлява преход между анкерит и феродоломит. Примесена е с кварц и много барит (те са парагенетни и трябва да се допусне, че са във взаимна връзка), има високо съдържание на калцит и доломит, а при почти еднакви количества на оловото и медта в сравнение с другите типове руди съдържа най-много цинк.

Лимонитова руда по сидерит. Образувана е в горната южна част на главното рудно тяло и по количество е основният тип руда. Характеризира се с най-сложен минерален състав, най-високо съдържание на Mn, най-голяма степен на смесване на изграждащите я минерали и най-много елементи-примеси, намиращи се в сорбирано състояние. Изградена е от: главни минерали-хидрогъотит, хидрохематит, псиломелан, барит; второстепенни-калцит, различни форми на SiO_2 (кварц, халцедон, опал), пиролизит; слабозапространени и редки-лепидокрокит и различни хидроокиси, карбонати, сулфиди, сулфати и др. на Fe, Mn, Ca, Pb, Cu и др. Представлява изключително труднообогатима бедна желязна руда с кафяво-черен цвят, средна твърдост, загуба при наляване 13% и модул на основност 0,5. От химичния състав на чисти апосидеритови лимонити, изградени само от хидроокиси на Fe и Mn, може да се изключи, че поне част от другите елементи- Si, Al, Ca, Mg и Ba, присъстват в тях като сорборани, което е доказано за Cu чрез рентгенов микроспектрален анализатор и най-вероятно се отнася и за Pb.

Лимонитова руда по анкерит. Тя изгражда главната маса в северната окислена част на находището. Състои се от охресто-землест хидрогъотит, примесен с много барит, доста доломит и в сравнение с другите руди с най-много сулфиди. Сред нея са вместени с много сложна конфигурация тела от баритна суровина, окислена оловна руда и частично окислена сулфидна медно-оловна руда. Представлява бедна желязна руда с най-високо съдържание на барит, Pb и Cu, а присъствието на Mn се дължи вероятно на включения от апосидеритов лимонит. Цветът ѝ е жълто-кафяв, има много ниска твърдост (голяма част представлява прашеста маса), загубата ѝ при наляване е 18%, а модулът на основност около 2,3. Трябва да се отбележи, че кремиковските лимонити са най-бедната, най-комплексната и с най-fino смесени компоненти руда, която се експлоатира в световната практика.

Баритова руда. Като богата на барит суровина са обособени големи тела с дебелина до 65 м, разположени главно в североизточната част на находището. Фактически обаче баритът присъства в количество между 10% и 20% във всички типове руда, поради което те трябва да се разглеждат и като баритова суровина. Собствено баритовата руда е придружена от неголямо количество желязни хидроокиси (по съотношението Fe:Mn те отговарят на опосидеритов лимонит), от най-високо съдържание на доломит, а донякъде и на кварц и от доста сулфиди, предимно на Pb и по-малко на Cu.

Окислена оловна руда. Намира се като различни по големина тела с посока изток-запад сред апосидеритивите лимонити и концентрирана предимно в североизточната част на находището. Разкрива се в слабо лимонитизирани доломитни варовици, частично окварцени. Съдържа реликти от fina галенитова импрегнация с размери около 0,005 мм (Зидаров, Дамянов - 1992). Въпреки положените усилия не е установена преобладаващата форма на присъствие на окисленото олово в тази бедна руда, от която може да се оползотворява само малка част.

Частично окислена сулфидна медно-оловна руда. Тя се оформя като силно окварцени тела сред апоанкеритовите лимонити, сред които се срещат в различна степен окислени сулфиди и сулфосоли: галенит (среброносен), халкопирит, тенантит, тетраедрит и др. Фактически се касае за Cu-Pb – баритова руда. Ако трябва да се търсят възможности за обособяване на други типове руда, може да се обърне внимание на оконтурването на неголеми участъци от хидроокисна желязо-манганова руда с ниско съдържание на Mn (18-20%), а също и на собствено медна руда.

Материали и методи

Сидеритът желязен карбонат FeCO_3 . Сидеритът съдържа 47% желязо и не съдържа сяра или фосфор

Изследваната проба бе подготвена в лабораторна челюстна трошачка тип ЧТП 1,2-1,5, лабораторна топкова мелница с обем 3,3 dm^3 и топков товар 5 кг, лабораторен магнитен сепаратор САЛА с нисък интензитет на полето $B=0,135$ Т, лабораторен високоградиентен индукционно ролков магнитен сепаратор с интензитет $B=0,75$ Т, лабораторна пещ за замяване с капацитет на замяване до 1200°, лабораторна сушилна с температура на сушене до 105°, лабораторни сита с отвор на ситото в мм.- 4; 2,8; 1,6; 1; 0,8; 0,63; 0,5; 0,45; 0,335; 0,25; 0,16; 0,125; 0,071 мм и лабораторна електронна везна с капацитет на теглене до 1 кг.

Експериментална част

Опити без термична обработка

Изходната руда се натрошава в три стадия до едрина подходяща за смилане 0-5 мм. Прави се ситов анализ през сито 0.16 мм. Класа " + " се смилва в топкова мелница по предварително определено време за смилане 20 мин. Материалът от мелницата се подава за нискоинтензитетна магнитна сепарация в магнитен сепаратор «Сала» с интензитет на полето $B=0,135$ Т, получават се магнитна и немагнитна фракция. Немагнитната фракция се дообогатява чрез високоградиентния индукционно-ролков магнитен сепаратор с интензитет $B=0,75$ Т, като накрая се получават магнитна фракция и краен отпадък.

Опити с термична обработка

Опитите с термична обработка бяха направени по следната схемата представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Технологична схема на опитите с термична преработка на рудата

При първия опит с термична обработка изходната руда с размери 0-5 мм се нагрява в пещ 1 час и 10 мин. на 650°C. Установява се, че при самото нагряване се получава загуба от теглото около 20-22 %, породено от декарбонизация, получено при нагряването в пещта. След нагряването в пещта схемата за работа се повтаря. Прави се ситов анализ през сито 0.16 мм. Класа " + " се смилва в топкова мелница по предварително определено време за смилане 20 мин. Материалът от мелницата се подава за нискоинтензивна магнитна сепарация в магнитен сепаратор «Сала» с интензитет на полето $B=0,135\text{ T}$, получават се магнитна и немагнитна фракция. Немагнитната фракция се добогатява чрез високоградиентния индукционно ролков магнитен сепаратор с интензитет $B=0,75\text{ T}$, като накрая се получавят магнитна фракция и краен отпадък.

Същият опит се повтаря, но този път се нагрява изходна руда с размери 0,063 мм 1 час и 10 мин. на 650°C.

При втория опит с термична обработка изходната руда с размери 0-5 мм след трошене се нагрява в пещ 2 часа на 1000°C. Прави се ситов анализ през сито 0.16 мм. Класа " + " се смилва в топкова мелница по предварително определено време за смилане 20 мин. Материалът от мелницата се подава за нискоинтензивна магнитна сепарация в магнитен сепаратор «Сала» с интензитет на полето $B=0,135\text{ T}$, получават се магнитна и немагнитна фракция. Немагнитната фракция се добогатява чрез високоградиентния индукционно ролков магнитен сепаратор с интензитет $B=0,75\text{ T}$, като накрая се получавят магнитна фракция и краен отпадък.

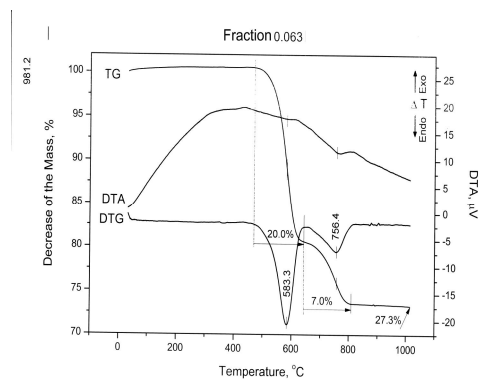
Същият опит се повтаря, но този път се нагрява изходна руда с размери 0,063 мм 2 часа на 1000°C., като рудата след пещта се подава само за нискоинтензивна магнитна сепарация.

След всеки опит са правени химични анализи. Резултатите са представени на - фиг. 2.

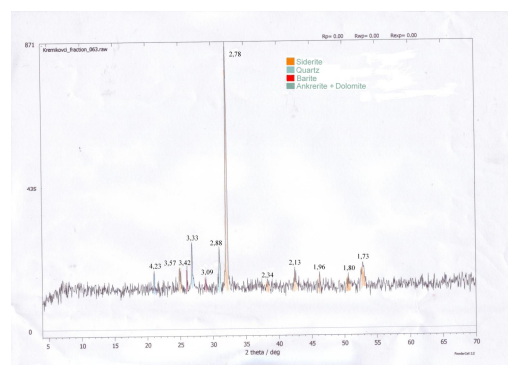


Фиг. 2. Извличане на желязо

Преди изследването бяха направени следните анализи - ДТА, ДТГ, ТГ, рентгеноструктурен анализ и химични анализи. От ДТА анализа (фиг.3) се установява декарбонизация на сидерита при $t = 650\text{ }^\circ\text{C}$ след загряване 1 час и 10 минути и загуба на тегло от 20%. Загубата на тегло след 650°C отговаря на декарбонизация на калциевите и магнезиеви карбонати.



Фиг. 3. ДТА, ДТГ, ТГ на сидеритната руда фракция – 0.063 мм



Фиг. 4. Рентгеноструктурен анализ на сидеритова руда фракция - 0.63мм.

От рентгеноструктурния анализ (фиг. 4) се установяват минералите сидерит, кварц, барит, анкерит и доломит. Не се установяват манганови минерали.

Обсъждане на резултатите

Направените изследвания за обогатяване на сидеритната руда от находище Кремиковци показват че, е необходимо финно смилане на рудата за по-добро извличане на железните минерали. След термичната обработка на рудата се образуват нови силно магнитни минерални фази и отделни минерали, като магнетит и магхемит, които правят възможно отделянето на железен концентрат с ниско интензитетна магнитна сепарация. От направените опити се вижда, че не е необходимо загряване на пробата до 1000 °С, защото след 650 °С се декарбонизират калциевите и магнезиевите карбонати. При загряване на рудата до 650 °С - опитите № 5 и № 6 с ниско и високо интензитетна магнитна сепарация се получават по добро извличане на желязо, от колкото със опитите без термична обработка. Опитите показват наличие на калций, барий, магнезий, манган, които имат слабо магнитни свойства, което означава че калция, магнезия и мангана са изморфно свързани в сидерита и разделянето им ще бъде възможно с ултрафинно смилане и химични методи на обогатяване. Наличието на барий в железният концентрат може да се обясни с наличието на минерала романешит който съдържа барий и манган в кристалната си решетка. Полученият железен концентрат от опит № 5 и № 6 е подходящ продукт за черната металургия.

Заклучение

Резултатите от проведените изследвания показват, че е възможно получаването на железен концентрат от калцинирана сидеритова руда, който да е подходящ за приложение в черната металургия в тези случаи, когато е

необходимо по-високо съдържание на манган за производство на манганови стомани с висока якост за производство на зъбни колела, релси, вериги за багери и др.

Икономическата изгода от метода на подготовка на сидеритовата руда е очевидна при условието, че за нагряване до 1000 °С електроенергията, която се изразходва е четири пъти по-голяма отколкото при метода с разлагане на карбонатите при 650 °С и обогатяване с нискоинтензитетна и високоинтензитетна магнитна сепарация.

Литература

- Damyanov, Z. - New Data on the Siderite from Kremikovtsi Deposit. *Comptes rendus de l'Academie Bulgar des Sciences*, vol. 45, no 9, 1992, pp. 65-68.
- Дамянов, Ж. - *Минераложки предпоставки за селективна преработка на кремиковската сидеритова руда*. Т.49, бр. 4-5, 1994, стр. 48-52.
- Дамянов, Ж. - Минераложка оценка на продуктите от полиградиентна магнитна сепарация на сидеритни и частично окислени руди от находище "Кремиковци". *Минно дело и геология*, 1992г., бр.5, стр. 23-28.
- Зидаров Н., Дамянов Ж., Зидарова Б. - Типизация и разпространение на окислените сидеритни руди в находище Кремиковци – *Списание на българското геологическо дружество*, 1992г., стр.19-32.
- Ратиев, Л., Ж. Дамянов - Геохимични особености на кремиковската сидеритова руда. *Минно дело и геология*, 1995г., бр. 50, стр. 5-9.

Препоръчана за публикуване от катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, МТФ