

*Минно – геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА «ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ
НА СУРОВИНИ»*



АВТОРЕФЕРАТ

на

ДИСЕРТАЦИЯ

**ИЗСЛЕДВАНЕ ОБОГАТИМОСТТА НА
МАНГАН-СИДЕРИТОВА РУДА ОТ
НАХОДИЩЕ КРЕМИКОВЦИ**

ОТ

Йово Красимиров Йонков

Научен ръководител:

/доц. д-р Д. Мочев/

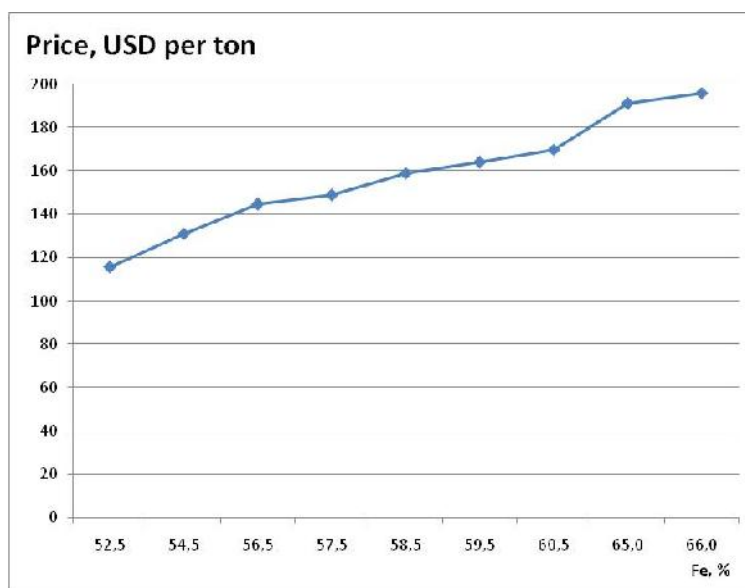
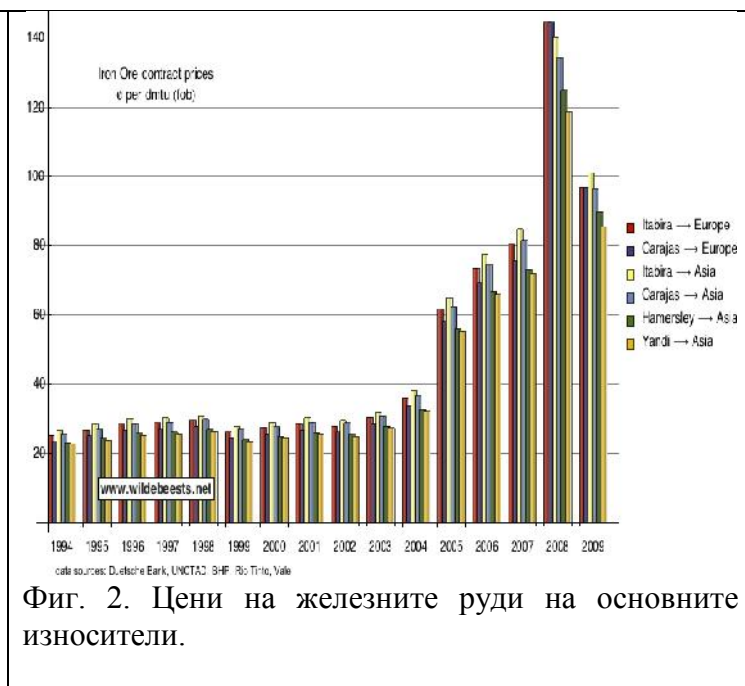
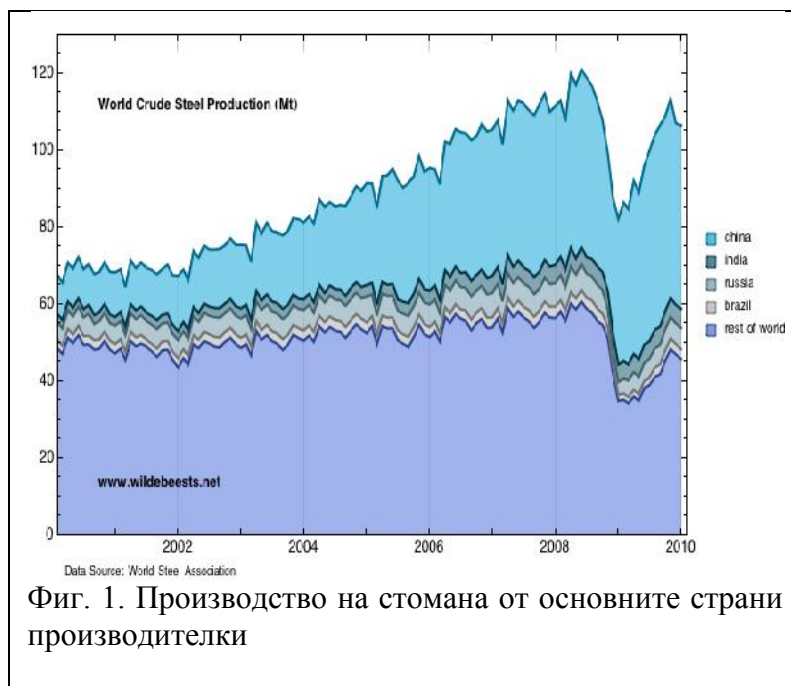
София, 2013 г.

Съдържание

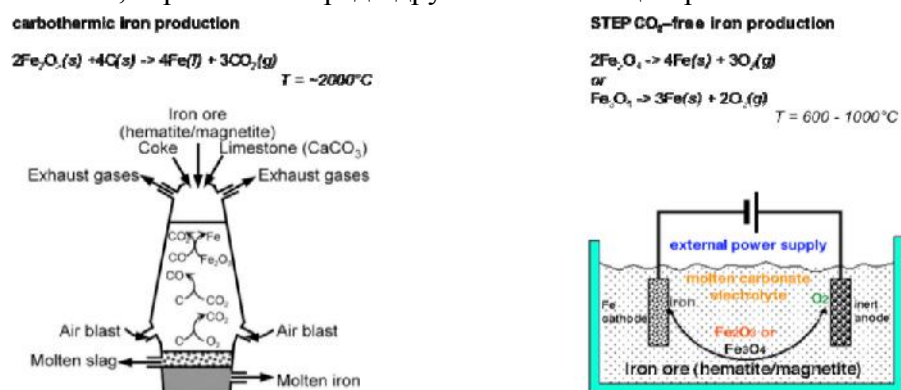
1. Актуалност на проблема	3
2. Цел на дисертацията	6
3. Методи на изследване	6
3.1. Минераложки изследвания	6
3.2. Физични свойства на сидеритната руда	8
3.3. Гравитационни методи на обогатяване.....	9
3.4. Магнитна сепарация	11
3.4.1. Високо интензитетна магнитна сепарация (WHIMS).....	11
3.4.2. Магнитна сепарация в нискоинтензивно магнитно поле (LIMS)	12
3.4.3. Нискоинтензивна магнитна сепарация с механо-химична активация	13
4. Електростатична сепарация	14
5. Флотация	15
6. Комбинирани схеми на обогатяване	16
7. Директна редукция с твърд редуктор	18
7.1. Изследвания по метализация на сидеритна руда от находище „Кремиковци”	18
8. Хидрометалургия на сидеритната руда от находище „Кремиковци”.	20
8.1. Излужване със солна киселина	21
8.2. Излужване със сярна киселина	22
9. Обсъждане на резултатите	26
10. Предложение за технологична схема за преработка на сидерит от находище „Кремиковци”.	27
11. Изводи.....	28
12. Научно-приложни приноси, свързани с дисертацията	30

1. Актуалност на проблема

Както е известно България е богата на бедни руди и суровини, като сидеритната руда не прави изключение. Подобно на петрола, богатите железни руди са пред изчерпване и светът все повече инвестира в разработката на технологии за получаването на качествени концентрати от бедни железни руди. Ако обърнем внимание на тенденцията в цените на железните концентрати, ще видим, че за последните 20 години те са се увеличили близо 4 пъти – фиг. 1. Тази ескалация на цените на най-голямата в света борса – Китайската, не само доказва тази тенденция, но показва, че зад всеки тон качествен концентрат стоят модерни патентно защитени технологии. Те оскъпяват крайния продукт, но от друга страна доказват, че проблема с производството на висококачествени железни концентрати е решим в индустриални мащаби.



Във връзка с парниковия ефект, сочен като главния виновник за изменението в климата на планетата, се оформи още една важна тенденция - търсенето на технология за получаване на метално желязо чрез отделянето на значително по-малко емисии на въглероден диоксид в атмосферата. За снижаването на тези емисии бе подписана международната спогодба от Киото, Япония, съгласно която на държавите се отпускат лимити за тези емисии според мащабите на тяхната енергетика и металургия. Всяко надвишаване на тези квоти е свързано със определени санкции. В рамките на Европейския съюз, 48 фирми и организации от 14 страни създадоха консорциума ULCOS (Ultra Low CarbondiOxide in Steelmaking), чиято цел е разработването на металургични технологии с понижени емисии на въглероден диоксид в атмосферата. Една от финансираните разработки е електролиза на желязото от алкални суспензии [1]. Желязото се отлага върху въртящ се въглероден катод като зърнометрията на хематита в суспензията е 90 % - 1,5 микрона. Получената ефективност на тока е 90 – 95 %. Една от особеностите на този тип електролиза е отделянето на кислород на анода, което снижава електропроводимостта на суспензията. За преодоляването на този проблем е конструирана специална клетка с наклонен катод, разположен в долната част на клетката и ламелен анод, позволяващ на кислородните мехурчета да излизат нагоре и да се отделят в атмосферата. Методът все още не е намерил промишлено приложение, вероятно и поради други съпътстващи проблеми.



Фиг. 4. Производство на желязо в доменна пещ и електролитна клетка [www.ulcos.org]

Една от най-перспективните разработки в тази област е заявката за патент на Франсоаз Кардарели, представляваща два варианта на електролизна клетка. Единият е с анионобменна мембрана и подаване на феросулфат в катодното пространство, а другият е с анионобменна и катионобменна мембрана с подаване на свежия разтвор между тях. Заявка за патент е подадена в САЩ с № US 2011/0089045 A1. Отделянето на сярната киселина от анодното пространство започва, когато тя достигне 30% концентрация. Първоначално сярната киселина в захранващия разтвор за електролизата (PLS) е 10%. Използваните аноди са от Ti с покритие от IrO_2 , а катодите са от неръждаема стомана. При протичането на постоянен ток, докато сулфатните аниони преминават през мембраната, започва да се отделя прахово желязо на катода. Тези видове клетки вече се предлагат на пазара с производителност от лабораторни до съобразени с проекта мощности [2]. Фирмите Allied Metals Co., USA, New Kalyan Ind., Porwal Group Ind., MHC Industrial Co.Ltd., Hong Kong, Shanghai CNPC Powder Mineral Co. Ltd, Anhui Koyo Group Co. Ltd, Whole Win (Beijing) Materials Sci. &Tech. Co.,Ltd., GULF EXPORTS, India Електрометал са се утвърдили като водещи производители и доставчици на пазара за електролитно желязо и цената му е около 3800 – 4200 \$/t. Катодното желязо се получава в резултат на електролиза на сулфатни разтвори при температура 70 – 90 °C. Фирмата изкупува феросулфатни разтвори от прокатните производства, където повърхността на ламарината преди нанасянето на галваничното покритие се почиства със сярна киселина, а също и чрез разтваряне на скрап.

Електролитно чистото желязо с 99,98 % Fe намира приложение в хранителната промишленост за повишаване съдържанието му в определени храни, за изготвяне на специални

стомани и сплави, за постоянни магнити при точно определени пропорции с редкоземни елементи, като редуктор в химическата промишленост и др.

Един от големите замърсители на околната среда е черната металургия. До този момент интензивно се търсят пътища за производството на желязо при значително по-ниски емисии на въглероден диоксид. Един от тези методи е пряката редукция на желязна руда, който е утвърден вече в практиката като в света има много действащи инсталации. Най-големият завод за пряка редукция в момента е „Хадиид” в Саудитска Арабия с годишно производство от 1,76 милиона тона годишно, „Ню айрън” в Тринидад и Тобаго с производителност 1,6 милиона тона. „Месайед” в Катар е с производителност 1,5 милиона тона /Midrex stats 2011/. Разходите при пелетизация на тон хематитен концентрат са представени в табл.1.

Таблица 1. Разходи за пелетизация на тон железен концентрат

Наименование	Разход	Ед. Цена \$	Об. Цена, \$
Природен газ (м ³ /т)	25	0,13	3,25
Ел. Енергия (kWh /т)	36	0,10	3,60
Вода (м ³ /т)	0,065	0,13	0,01
Бентонит (кг./т)	7,1	0,25	1,78
Общо			8,64

След пелетизация пелетите се подават в доменни пещи за производство на чугун. Разходите при производството на чугун в домненни пещи са представени в табл.2.

Таблица 2. Разходи при производство на чугун в доменна пещ

Наименование	Разход	Ед. Цена \$/т	Об. Цена, \$
Кокс т/т. мет.	0.916	180	164,88
Скрап т/т. мет	0.141	312	43,99
Кислород м ³	196	0.115	22,54
Флюси	0.527	55	28,99
Други разходи	1	18	18,00
Общо			278,40

Друг метод, който набира скорост напоследък е получаването на желязо чрез електролиза на негови соли или минерални суспензии. Като търговски продукт, електролитното желязо отдавна е заело своята пазарна ниша. Поради скъпите суровини производството му е в значително по - скромни мащаби, сравнено с тези на доменния процес или пряката редукция. Един от големите производители в световен мащаб на електролитно желязо е Индия фирма „IMP” - /<http://www.imp-india.com/>. САЩ и Китай имат традиции в производството на катодно електролитно желязо, на желязо в прахообразно състояние. В тази връзка настоящите изследвания са насочени към изследването на сидеритната руда като източник за добив на феросульфат и за добив на електролитно желязо.

От икономическа гледна точка в България има 52 млн. т. доказани запаси от тази руда в находище „Кремиковци”, което е сериозна предпоставка за бъдеща реализация на предложената технология за добив на електролитно желязо от сидеритна руда. До момента не са намерени публикации за оползотворяването на сидеритната руда с подобна технология.

2. Цел на дисертацията

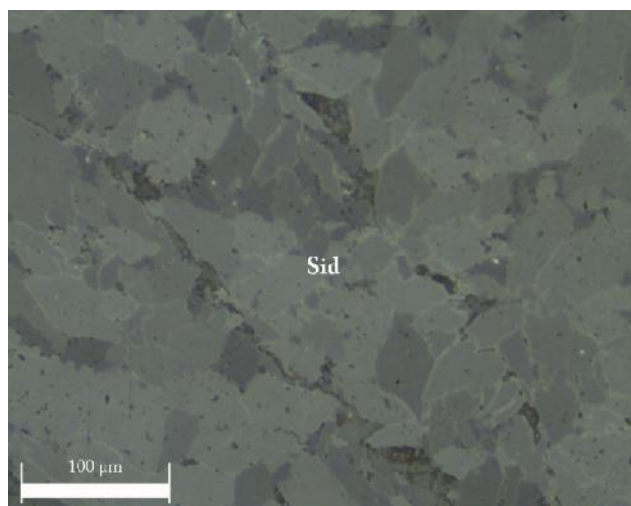
Основните цели в изследователската работа по настоящата докторантура са:

- **Приложимост на различните методи с цел обогатимост на сидеритната руда**
- **Разработване на нова схема за преработване на сидеритната руда**

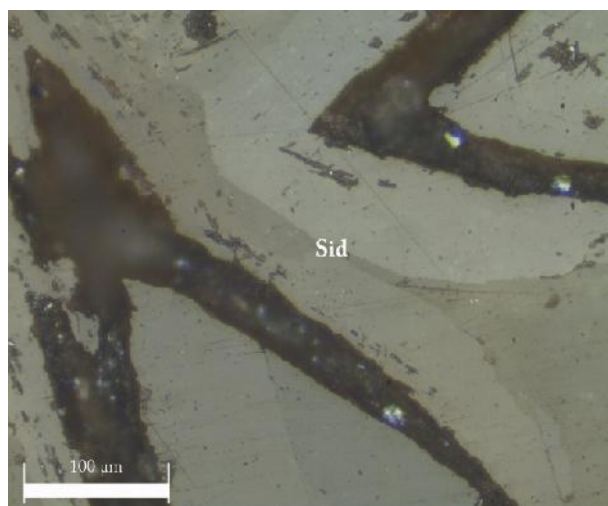
3. Методи на изследване

3.1. Минераложки изследвания

Минераложки анализ е проведен с оптичен микроскоп за проходяща и отразена светлина. За получаването на по-детайлни данни относно срастванията и финовпръснатите минерали бе използван сканиращ електронен микроскоп СЕМ „Мейджи МТ 9900” . Бяха анализирани, поредица от средни проби (аншлифи и дюншлифи), от рудна проба след смилане до -0.063мм. Минералът сидерит е типичен представител на карбонатната група скали, финно до средно зърнест. Кварцът в сидеритните руди циментира сидеритните зърна и агрегати, като образува добре оформени изометрични кристали от микрокварц. Размерът на зърната на първичния сидерит са основно в границите 0.3-0.5 мм. Кварцът в сидеритните руди в разновидност като микрокварц е с размери до 0.01мм, а в баритно сулфидни гнезда и прожилки – до 0.5 мм. Границата на разделяне на сидеритните зърна от кварца, барита, глинестите минерали и вместиращите скали е определен чрез микроскопски анализ в проходяща и отразена светлина.

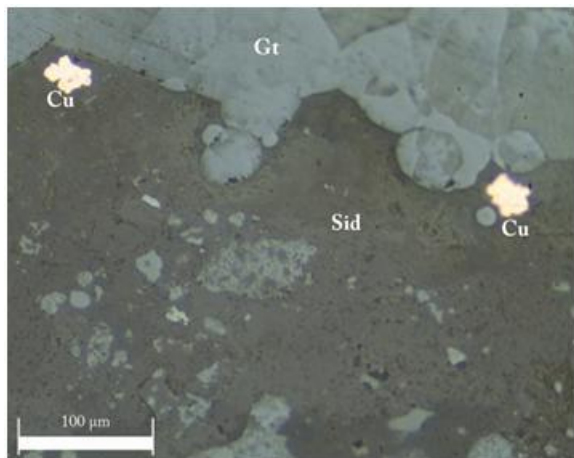


Фиг. 5. Масивен мангано-сидерит. Отражена светлина NII.

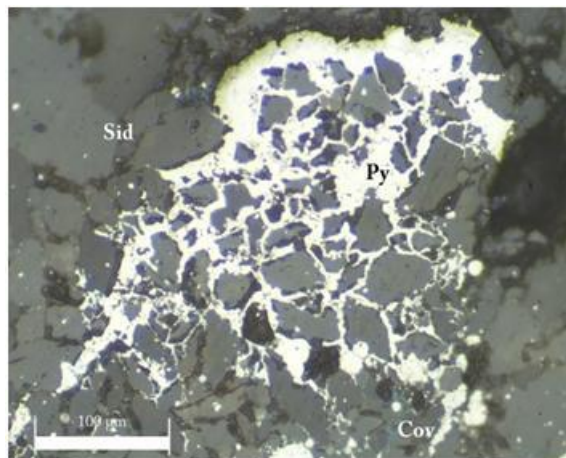


Фиг. 6. Масивен сидерит. Отражена светлина NII.

На показаните микроскопски снимки се вижда структурата на масивния сидерит от находище „Кремиковци”. Микроскопските снимки показват, че и при фино смилане под 100 микрона мангановите минерали не могат да бъдат разделени от железните. Те потвърждават изследванията, направени за сидерит от находище „Кремиковци” от други изследователи. На места в сидеритните късове се среща самородна мед. Размерите са от 20 до 40 микрона. Самородната мед най-често асоциира с минералите пирит и халкопирит.

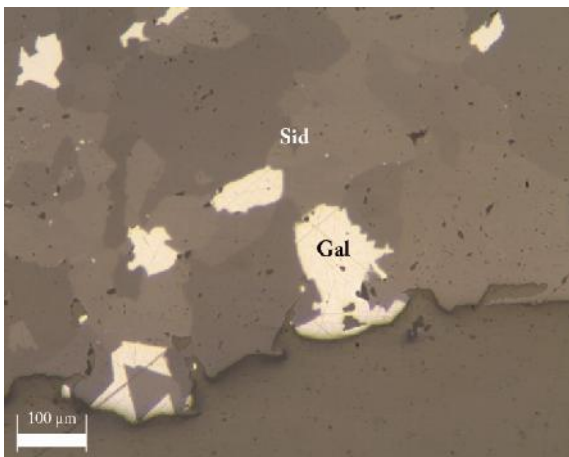


Фиг. 7. Масивен сидерит (Sid) граничещ с гьотит (Gt) с агрегати от самородна мед (Cu). Отражена светлина NII.

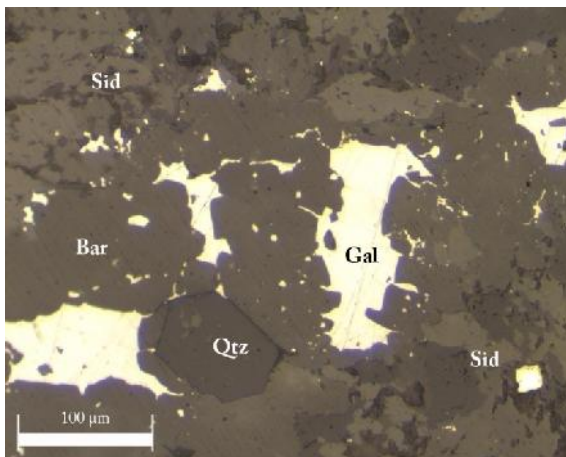


Фиг. 8. Масивен сидерит (Sid) с прожилка от пирит (Py) и зърна ковелин (Cov). Отражена светлина NII

Пиритът в сидеритната руда се среща като жили и прожилки в сидеритната руда и варира с размери от 30 до 100 микрона.



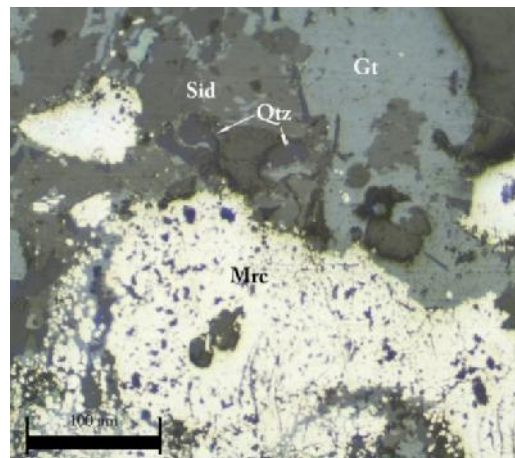
Фиг. 9. Масивен сидерит с галенит. Отражена светлина NII.



Фиг. 10. Масивен сидерит(Sid) с барит(Bar), кварц(Qtz) и галенит(Gal).

Съдържанието на олово в сидеритната руда най - вече се дължи на минерала галенит. Галенитът асоциира с медните сулфидни минерали халкоцит и халкопирит, също така и с пирит. Едрината на галенистовите зърна е между 60 и 100 микрона.

Кварцът в сидеритната руда се среща в две разновидности. Жилният кварц е здрав, бял до млечно бял с масивна текстура и едрина на зърната от 30 – 60 микрона. Разновидност на микрокварц с размери 10-30 микрона също се среща в сидеритната руда, където циментира междините по границата на сидеритните зърна.



Фиг. 11. Масивен сидерит (Sid) с кварц (Qtz) запълващ междините и гьотит (Gt).

Баритът в сидеритната руда се среща в две генерации. Първата генерация барит е едрокристален. Той се отличава с доста по-висока степен на белота от останалия барит в находището. Размерите на зърната варират между 80 и 100 микрона. Втората генерация барит е в значително по-малко количество в сравнение с първата. Тя се среща в кухини и пукнатини в масивната сидеритна руда. Нейните размери са между 40-80 микрона.

Въз основа на метода на статистическо наблюдение в зависимост от проведените минераложки изследвания, оптималният размер за разделяне е: Сидерит - Кварц Основната маса е между 30 - 60μm; Сидерит - Барит между 80-100 μm и за други минерали от скални примеси между 60 и 100 микрона. Следователно основната маса след смилане трябва да е между 30 и 100 микрона ($P_{80} = 74 \mu m$).

3.2. Физични свойства на сидеритната руда

Якост на натиск

Сидеритни късове от хоризонт 472 на находище „Кремиковци” бяха подбрани за определяне якост на натиск табл.3.

Таблица 3. Изследвания якост на натиск сидеритна руда

Наименование	Дължина, мм	Среден диаметър, мм	Натоварване (kN)	U.C.S. (Мра)
Сидерит	73.04	37.65	67	60
Сидерит	65.83	37.63	85	76

Сидеритната руда след два стадия на трошене има следният зърнометричен състав

Таблица 4. Мокър ситов анализ на натрошената руда 5-0мм

Класи		Добив γ		Сумарен добив
(мм)	(мм)	(g)	(%)	(%)
-5,0	+4,0	217,77	18,94	18,94
-4,0	+2,8	279,6	24,31	43,25
-2,8	+1,0	218,93	19,04	62,29
-1,0	+0,5	113,98	9,91	72,2
-0,5	+0,335	29,08	2,53	74,73
-0,335	+0,25	36,7	3,19	77,92

-0,25	+0,125	48,35	4,20	82,12
-0,125	+0,80	25,95	2,26	84,38
-0,80	+0,63	14,89	1,29	85,67
-0,63	+0,45	18,4	1,6	87,27
-0,45		146,35	12,73	100
Исходна проба		1150	100	-

Следващата стъпка в това проучване е да се определи оптималното време на смилане, при което може да се гарантира максимален добив на класата $-100 + 30 \mu\text{m}$, в която микроскопския анализ показва, че има най-голям брой чисти сидеритови зърна и съответно може да се очаква оптимален разделителен процес. Разпределението на класите след всяко време на смилане е определено чрез лазерен гранулометър FRITCH Analizete 2020. Стойностите на добива на този клас M_d за всяка крива се изчислява по формулата:

$$M_d := \sum_{i=0}^{100} M_{100} - \sum_{i=0}^{30} M_{30} \quad (1)$$

Резултатите от тези изчисления са представени в табл. 5.

Таблица 5. Класа $-100+30\mu\text{m}$ в зависимост от времето на смилане

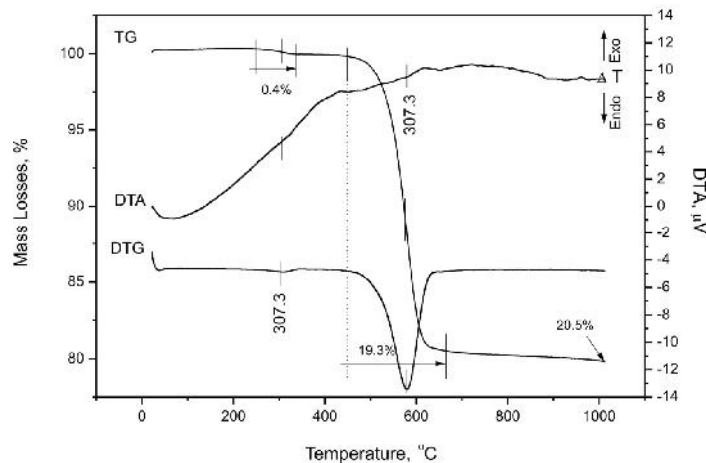
t, min	D 100 μm , %	D 30 μm , %	Класа $-100+30$, %
5	70.82	15.29	55.53
10	90.20	40.49	49.71
15	94.40	47.86	46.54
20	96.73	54.14	42.59
25	96.64	74.14	22.51

3.3. Гравитационни методи на обогатяване

Гравитационните методи за разделяне на железни руди са предпочитани в практиката поради ниските разходи и това че те представляват един екологично чист процес, който не замърсява околната среда. Въз основа на разликата в относителното тегло на основните минерали - сидерит и кварц, е напълно възможно те да бъдат разделени с помоща на спирален сепаратор, за приложението на който в практиката има много примери. Практиката на гравитационното обогатяване е показала, че при разлика в относителното тегло на разделяните минерали по-малка от $0,5 \text{ g/cm}^3$, не е възможно да се получат качествени резултати от разделянето.

С представителна проба от сидеритната руда, която е натрошена в два стадия и квартована са извършени изследвания по гравитационно обогатяване с винтов сепаратор. Смленият продукт е изсушен при температура 105°C , след което половината от него е загрята в муфелна пещ до 650°C за декарбонизация на сидерита [23]. Следващата процедура е охлаждане до стайна температура в продължение на 5 часа.

Направени са термогравиметрични изследвания (TGA) за установяване позицията на структурния преход сидерит – хематит. Във функция от нарастващата от стайна до 1000°C температурата се измерва изменението на теглото на пробата или по-точно загубата на тегло и по него се съди за разграждането на сидерита до хематит и въглероден диоксид.



Фиг. 12. Термогравиметричен анализ на сидерит от находище „Кремиковци”

На фигура 12 ДТА анализът показва, загуба на тегло при пик – 590 °С дължащ се на отделяне на CO_2 от сидерит.

За сравнителните опити по обогатяване на сидеритна руда преди и след декарбонизация с винтов сепаратор са отделени по 1000 гр. от двете проби.

Условията на експерименталното изследване са следните:

- Първоначално 1000 гр. сидеритна руда бяха смесени с 10 л. вода в съд с помпа и байпас при непрекъснато разбъркване за да се избегне утаяване и сегрегиране на пробата;
- Полученият пулп беше подаден в захранването на улея посредством помпа с дебит 380 л./час.
- Следващият опит беше проведен с калцинирана сидеритна руда (при 650°C) при същите условия.

Презумпцията за очакване на по-добро разделяне е, че полученият след термичната обработка магнетит, магхемит, хематит имат значително по-високо относително тегло – 5.26 g/cm^3 . От друга страна обаче, в процеса на загряване минералите имат различни коефициенти на термично разширение и на практика това означава, че е възможно шламуване и съответно загуби на желязо с фините фракции.

Химичния състав на получените от обогатяването продукти е даден в таблица 6.

Таблица 6. Химичен състав на получените продукти.

Продукт	Фракция от разделянето	Добив %	Извл. на Fe, %	Al_2O_3 %	CaO %	Fe %	SO_3 %	SiO_2 %	MgO %	MnO %	TiO_2 %	BaO %	ЗН %
Сидеритна руда	Захранване	100	100	0,87	3,23	22,41	1,92	13,3	5,05	7,48	0,06	3,81	25,61
	Тежка	65,15	87,84	0,15	3,51	30,22	1,67	1,96	5,1	7,4	0,07	4,2	30,23
	Лека	34,85	12,16	2,63	2,7	7,82	2,04	35,49	3,4	5,46	0,01	1,58	18,5
Калцинирана Сидеритна руда	Захранване	100,00	100,00	1,17	3,82	32,04	6,63	19,79	6,3	9,43	0,05	2,35	2,68
	Тежка	70,00	84,46	0,86	3,58	38,63	3,05	5,24	6,51	9,75	0,11	9,28	5,3
	Лека	30,00	15,54	2,00	3,58	16,6	1,19	40,49	7,75	9,68	0,05	1,19	4,9

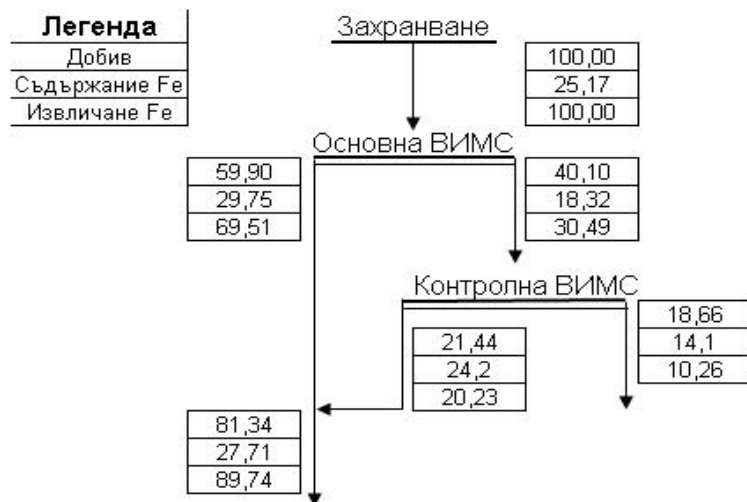
Както се вижда от изнесените резултати, очакванията са напълно основателни. Съдържанието на желязо в тежката фракция се е увеличило с повече от 6 % за сметка на спад в извличането с 10 %. Сравнително по-чувствителна разлика между двете фракции се наблюдава при барита, тъй като е тежък минерал с относително тегло от 4,3 до 4,5 гр./см³ и при тази зърнометрия има добро разкриване. Най-голяма е разликата при силициевия диоксид – при изходната сидеритна руда в тежката фракция - съдържанието му пада до 1,96 %, а при калцинираната - до 5,24 %. В леката фракция тези съдържания са съответно 35,49 % и 40,49 %, което означава, че е целесъобразно включването на тази операция с цел отстраняване от по-нататъшния процес на основната маса от кварца. Тази операция трябва да бъде включена в схемата на обогатяване преди термичната обработка, тъй като: 1) се постига по - ефективно отстраняване, 2) при термичния процес се получава агрегиране между хематита и кварца, което после затруднява разделителния процес. Не на последно място е факта, че с отстраняване на 35 % от изходния материал ще се подобри и икономиката на енергоемкия термичен процес. По отношение на металургичната стойност на концентрата с не по-малко значение е снижаването на алуминиевия оксид в него съответно до 0,15 % и 0,86 %. При останалите компоненти не се наблюдават такива чувствителни разлики вследствие на гравитационното обогатяване, което най - вече се дължи на фината им впръснатост сред минералите на желязото.

3.4.Магнитна сепарация

Магнитната сепарация е широко използван метод за извличане на магнитни и слабо-магнитни минерали от железни и други руди. Този метод се основава на разликите в магнитните свойства на минералите поставени в магнитно поле, и е сравнително прост технологичен процес с висока ефективност и слабо въздействие върху околната среда.

След измерване магнитната възприемчивост на суров и калциниран при 650°C сидерит се установи, че тя нараства близо 135 пъти след калцинирането. На базата на тези измервания за сидеритната руда беше определено, че за ефективното обогатяване на изходната руда ще е необходима индукция от около 1 T.

3.4.1. Високоинтензитетна мокра магнитна сепарация – WHIMS



Условия:

Индукция : основна - 0,95 T; контролна - 0,96 T.

Въздушна междина: основна - 2,8 мм; контролна - 1,2 мм

Промивна вода: основна - 400 мл; контролна - 600 мл.

Използвана среда тип Джонс - наъбени пластини.

Изследванията бяха проведени на лабораторен магнитен сепаратор тип “Jones” при следните условия:

Интензитет на полето на основна операция - 0,95 T,

Интензитет на полето на пречистна операция - 0,96 T

Разстояние между пластините на матрицата - 2,8 mm.

Течно : Твърдо 3:1

Преди експеримента е направено предпазно скалпиране в лабораторен сепаратор SALA за отстраняването на феромагнитни частици, което е задължителна операция в промишлените схеми на високоинтензивна магнитна сепарация.

Таблица 7. Химичен анализ на продуктите от ВИМС

Продукт	Съдържание на: (%)															ЗН	Влага
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	BaO	Cu	Pb	Zn	%	%
МФ§ основна	0,58	2,03	29,75	0,13	4,68	8,88	0,05	0,03	1,12	8,01	0,05	1,38	0,041	0,024	0,012	29,7	0,19
МФ§ контролна	1,00	4,34	24,19	0,17	5,32	7,32	0,05	0,03	2,16	15,2	0,04	2,75	0,097	0,034	0,02	27,3	0,29
Немагн. фракция	1,60	4,38	14,10	0,26	3,96	4,01	0,05	0,03	4,73	34,4	0,06	9,02	0,115	0,061	0,045	16,6	0,32
Захранване	0,87	2,97	25,17	0,18	4,71	7,62	0,05	0,03	2,67	14,7	0,07	3,78	0,066	0,032	0,018	26,6	0,25

Проведеният експеримент показва, че при интензитет на полето 0,13-0,14 Т не се установява извличане на магнитен продукт. От химичните анализи на получени-те продукти става ясно, че желязото в концентрата от основна достига 29,75 %, а от контролна - 24,19 % и след обединяването им – 27,71 %, което е с 4,6 % по-ниско в сравнение с получения от винтовия сепаратор. Съдържанията на Al₂O₃ в двата концентрата са близки, докато тези на SiO₂ са значително по-високи. При барита се наблюдава значително по-добро разделяне, където в магнитните фракции съдържанието му е 1,38 и 2,75 %, докато в гравитационния концентрат то е 4,2 %. От получените резултати може да се направи извода, че за снижаване съдържанията на SiO₂ и Al₂O₃ по-ефективен е винтовия сепаратор, а по отношение на барита по-ефективна е високоинтензивната магнитна сепарация.

3.4.2. Магнитна сепарация в нискоинтензивно магнитно поле (LIMS)

След термична обработка на рудата следващата операция е ниско интензитетна магнитна сепарация на декарбонизираната сидеритна руда. След декарбонизацията се формират минерали с висока магнитна възприемчивост като магхемит и магнетит, които лесно биха могли да се отделят чрез ниско интензитетна магнитна сепарация.

Таблица 8. ICP анализ на сидеритна руда след калцинация до 650 °С, магнитна и немагнитна фракции от нискоинтензитетна магнитна сепарация.

Продукт	Фракция от разделянето	Добив %	Извл. на Fe, %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe %	SO ₃ %	SiO ₂ %	MgO %	MnO %	TiO ₂ %	BaO %	ЗН %
Сидеритна руда	Захранване	100,00	100,00	1,29	3,18	33,10	2,16	17,82	5,78	9,67	0,04	4,68	6,06
	Магнитна фр. след калцинация	74,30	85,30	0,64	2,8	37,99	1,83	11,2	5,55	11,93	0,04	2,81	6,1
	Немагнитна фр. след калцинация	25,70	14,70	3,17	4,28	18,97	4,75	33,9	6,46	3,1	0,05	10,1	5,93

Таблица 9. ICP анализ на изходна сидеритна руда след калцинация до 1000 °C, магнитна и немагнитна фракции от нискоинтензитетна магнитна сепарация.

Продукт	Фракция от разделянето	Добив %	Извл. на Fe, %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe %	SO ₃ %	SiO ₂ %	MgO %	MnO %	TiO ₂ %	BaO %	ЗН %
Сидеритна руда	Захранване	100,00	100,00	1,39	5,83	32	3,51	19,88	7,03	9,31	0,05	5,91	0,32
	Магнитна фр. след калцинация	75,50	90,60	0,74	4,73	38,39	2,99	12,40	6,90	11,10	0,05	5,30	0,25
	Немагнитна фр. след калцинация	24,50	9,40	3,40	9,20	12,31	5,10	42,80	7,42	4,20	0,05	7,80	0,52

Декарбонизацията на сидеритната руда разрушава основната структура на карбонатните минерали и позволява по-добро извличане на желязото от сидерита в сравнение с конвенционалните методи на обогатяване. Получените резултати показват, че след като се декарбонизира до 650 °C при загряване с 10 °C/мин, загубите при наляване LOI се намаляват до около 6 %. Това означава, че сидерита освобождава CO₂ и образува нови високо магнитни минерали като γ-хематит или т.н. магхемит, който има тъмночервен цвят. След загряване до 1000 °C е наблюдавана декарбонизация на всички карбонатни минерали, присъстващи в рудата (Fe-доломит, доломит, калцит), достигайки загуби при наляване LOI до под 1 %. В резултат на този термичен процес се получава магнетит, който е черен на цвят. Благодарение на феримагнитните свойства, придобити от тази трансформация се улеснява извличането им с ниско интензитетна магнитна сепарация. При по-високата температура е получено по - високо качество на железния концентрат 38,39 % спрямо 37,99 % за другия и при по-високо извличане. За съжаление концентратът, получен от магнитната сепарация е с високо съдържание на SiO₂, което се дължи главно на микро-кварц, фино впръснат в интерстициите между сидеритните зърна, който бива увлечен в магнитния продукт. При сепарацията на феримагнитни минерали се наблюдава и явлението флокулация, което също допринася за увеличаването на кварц в магнитната фракция.

3.4.3. Нискоинтензивна магнитна сепарация с механо-химична активация

Механохимичната активация представлява метод на инициране на химични реакции, които в обикновени условия биха протичали много бавно. При смилането се разкриват свежи повърхности с небалансирани валентни връзки, което значително ускорява реакцията между твърдата фаза и реагента от течната.

Експерименталните изследвания по механохимична активация бяха проведени при следните начални условия:

- ✓ Тегло на изходна проба – 330 г;
- ✓ Съдържание на твърдо – 50 %, добавена е 330 мл. дестилирана вода;
- ✓ CaO в количество 10, 15 и 20 г, което в проценти е 2,94 %, 4,35 % и 5,71 % съответно. В процеса на смилане се получава варно мляко и пулпа има силно алкална реакция;
- ✓ Време на смилане – 120 мин.

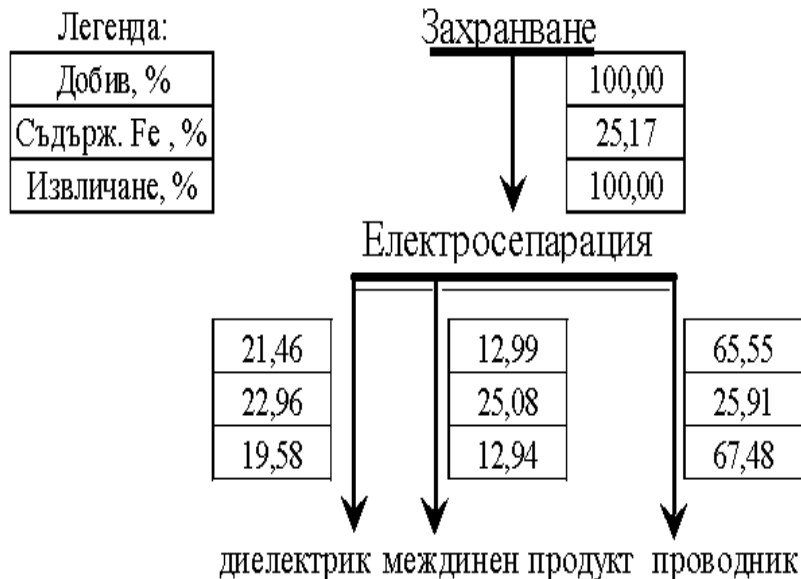
След смилането твърдата фаза преминава на 100 % през сито 0,063 мм. Трите проби са изсушени при 105 °C и от всяка са претеглени по 100 гр. за опитите по магнитна сепарация в лабораторния сепаратор SALA, описан по-горе. Получените резултати са отразени в таблица 10.

Таблица 10. Магнитна сепарация на сидеритна руда след механохимична активация.

CaO, гр.	Фракция от разделянето	Добив %	Извл. на Fe, %	Fe %	SiO ₂ %	MnO %	BaO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	SO ₃ %	ЗН %
10	Магн. фр.	20	22	26,8	6,82	8,67	4,47	3,18	0,55	0,2	2,78	2,16	21,06
	Немагн. фр.	80	78	20,5	15,82	6,77	7,77	3,16	0,93	0,11	4,82	3,76	22,3
	Захранване	100	100	24,4	13,43	7,15	7,09	2,23	0,86	0,13	4,37	3,89	22,78
15	Магн. фр.	27	34,7	27,49	7,21	7,85	2,1	5,18	0,45	0,05	1,8	0,96	21,42
	Немагн. фр.	73	65,3	19,1	16,45	6,87	8,93	11,3	1,01	0,15	5,32	4,35	20,52
	Захранване	100	100	21,37	13,96	7,13	7,09	9,65	0,86	0,12	4,37	3,43	20,76
20	Магн. фр.	27	31,8	28,61	5,75	8,95	4,11	6,18	1,22	0,2	1,61	2,72	19,2
	Немагн. фр.	73	68,2	22,67	16,56	6,17	8,33	12,18	3,92	0,12	5,31	4,14	22,9
	Захранване	100	100	24,27	13,64	6,92	7,19	10,56	3,19	0,14	4,31	3,76	21,9

Извличането на желязото в магнитната фракция е 22 %, 34,74 % и 31,83 % съответно след механохимичната активация с 10, 15 и 20 гр. CaO. Това е значително под стехиометрично необходимото количество на окислителя за пълното протичане на реакцията, но резултатите несъмнено доказват, че макар и малко това количество значително променя магнитните свойства на пробата. Извличането на желязото в концентрата е далеч под изискваното за този процес, но с изменение параметрите на процеса като количество на окислителя, температура на пулпа, време на смилане, съдържание на твърдо и др. могат да се постигнат и съответно много по-високи резултати [28].

4. Електростатична сепарация



Електростатичната сепарация е метод на разделяне, при който минералите се разделят по електропроводимост. Колкото по-ниска е тя, толкова по-голям заряд могат да получат частиците, внесени в електрично поле и съответно да бъдат привлечени от противоположния заряд. След два стадия на трошене до 5-0 мм. и смилане до P₈₀ - 74μm, изходната сидеритна руда е подадена на лабораторен електростатичен сепаратор, като условията за електростатично разделяне са следните:

Напрежение на горният електрод – 15000 V; на долният електрод – 10000 V.

Материалът се подава върху барабана на много тънък слой при ниска скорост на въртене. Получени са три продукта: диелектрици, междинен и проводници. Получените резултати са отразени на фигура 13. От получените резултати се вижда, че добива на желязото във фракция проводящи е 65,55 % при съдържание 25,91 %, което в сравнение с това в захранването 25,15 % е изключително ниско и говори за неефективност на обогатителния процес. Поради тази причина не са предприети по-нататъшни изследвания за обогатимост. Възможно е тези ниски резултати да се дължат и на микровпръснатия кварц в сидерита. Поради неудовлетворителните резултати, този метод е изключен от схемата на обогатяване, която е и една от крайните цели на настоящото изследване.

5. Флотация на сидеритна руда

Изследванията по флотация на сидеритна руда включват :

- Обратна анионна флотация със събирател олеини за флотация на кварцовите минерали от сидеритната руда (Лилафлот 811М).

Както по-рано, упоменати в процеса на обратна флотация, примесите се отделят в пенния продукт. Докато минералите на желязото остават в камерния продукт.

Първият тест е проведен с изходна проба смлян до под 74 μm сидерит и флотация при следните условия:

Течно : Твърдо - 3:1, 150 гр./тон колектор Lilaflot 811M, pH = 8, време на агитация 2 мин, време на флотация:

- Основна флотация – 5 мин;

- Пречистна флотация – 2 мин., (100гр./тон Lilaflot 811M, време на агитация 1 мин.)

Същите условия за флотация бяха използвани и при експериментите проведени с калцинирана при 650 °C сидеритна руда. Пробата се агитира за 2 минути с реагент събирател Lilaflot 811M. За депресор на желязните минерали се използва нишесте в концентрация 1000 гр./т. [36]. Времето за основна флотация е 5 мин, а за двете пречистни операции по 2 мин. всяка. pH на разтвора се коригира до 8. Пенният продукт е събран и анализиран (ICP).



Фиг.13 Силикатна флотация на сидеритна и калцинирана сидеритна руда

Таблица 11. ICP анализ, добив и извличане на продуктите от флотация

Захранване	Фракция от разделянето	Добив %	Извл. на Fe, %	Fe %	SiO ₂ %	MnO %	BaO %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	SO ₃ %	ЗН %
Изходна сидеритна руда	Пеннен	15	3,04	5,35	71,6	2,14	0,6	1,4	1,25	0,1	1,8	0,25	9,2
	Камерен	85	96,96	30,13	3,41	8,42	4,38	3,55	0,8	0,12	5,62	2,21	24,8
	Захранване	100	100	26,42	13,3	7,48	3,81	3,23	0,87	0,12	5,05	1,92	25,6
Калцинирана сидеритна руда	Пеннен	32,5	20,97	19,82	49,2	5,6	1,32	1,45	1,1	0,25	2,7	3,2	2,52
	Камерен	67,5	79,03	38,05	5,55	11,11	2,8	4,89	1,19	0,36	7,92	8,16	2,45
	Захранване	100	100	32,5	19,79	9,43	2,35	3,82	1,17	0,33	6,3	6,63	2,68

Флотационните експерименти са проведени с изходна и калцинирана сидеритна руда при еднакви условия на опита. Концентратът от основна флотация се отделя и се добавя към концентратите след първата и втората пречистна флотация.

Постигнатите резултати след обратна флотация са 96,96 % извличане на желязо в камерния продукт след обратна флотация на изходна руда и 79,03 % извличане на желязо в

камерният продукт, след обратна флотация на калцинирана при 650 °C сидеритна руда. Извличането на желязото на калцинирана руда е по-ниско в сравнение с извличането на желязо при флотацията на изходна руда. Този ефект се дължи на новообразуваните високо магнитни минерали на желязото, които се увеличат в пенният продукт заедно с кварцовите минерали. Съдържанието на SiO₂ в изходната руда намалява от 13,3 % до 3,41 %. Докато при калцинираната руда се наблюдава намаляване от 19,79 до 5,55 %. При останалите нежелани компоненти се наблюдава увеличение на техните концентрации в камерният продукт. Ето защо обратната флотация не е най-подходящият метод при наличието на повече от един вместиращи минерали.

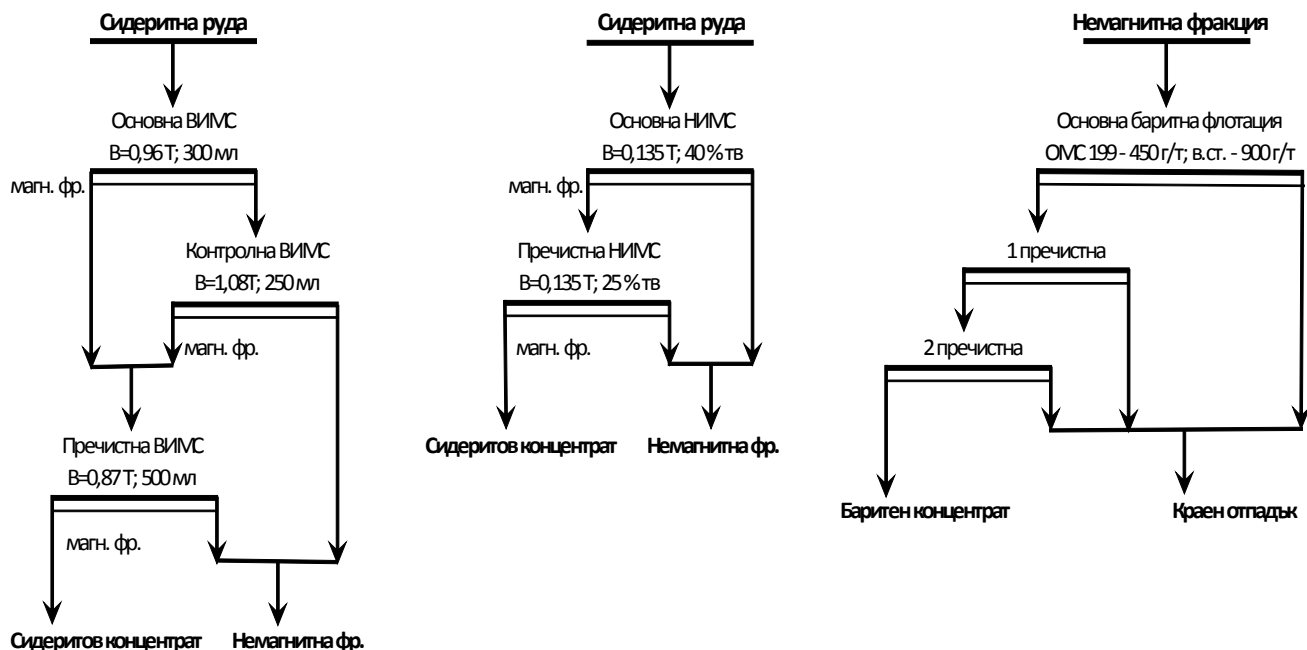
6. Комбинирани схеми на обогатяване

От направените до момента изследвания за обогатимост на сидеритната руда, с цел оптимално извличане на Fe и Mn в полученият концентрат, са проведени експериментални изследвания при калциниране и без калциниране на сидеритна руда.

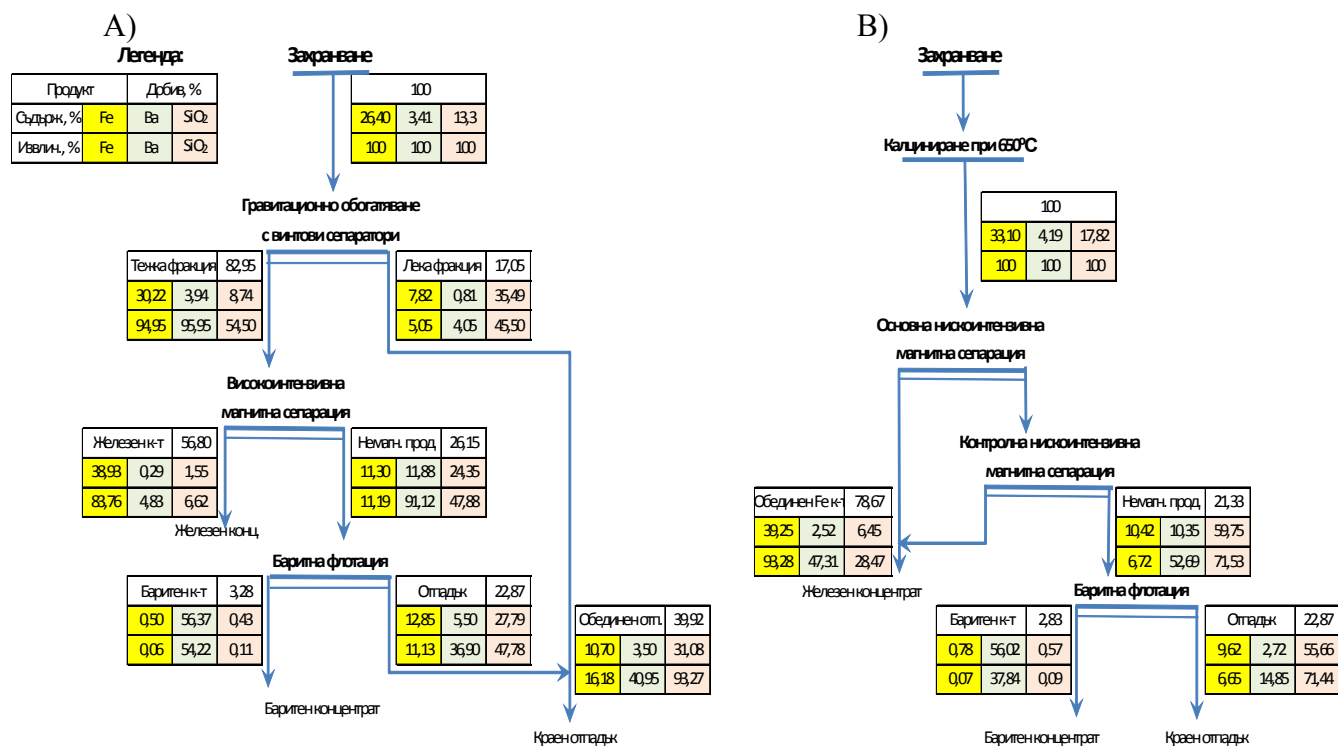
При експеримента без калциниране изходната руда е натрошена на три стадия до размери 0 - 5 мм., след което е смляна в топкова мелница при време на смилане 5 мин. с цел получаването на максимално количество от клас -0,10 + 0,03 мм. Пробата се подлага на гравитационно обогатяване с винтов сепаратор, след което тежката фракция постъпва на мокра високо интензивна магнитна сепарация по схема с основна и контролна и условия както е показано на фиг. 14 – а. Немагнитната фракция се подава на баритна флотация с реагент събирател ОМС 199 в количество 450 гр./тон и депресор водно стъкло – 900 гр./тон съгласно схемата от фиг. 14 – в. Качествено - количествената схема на проведените експерименти е показана на фиг. 15 - а.

За сравнение са проведени опити и по схема с декарбонизация, включваща температурна обработка на част от смления сидерит при 650 °C, последвана от нискоинтензивна магнитна сепарация с основна и пречистна операции както е показано на фиг. 14 – б. Немагнитният продукт е подложен на флотация съгласно същата схема и условия 14 – в, а получените резултати са отразени на фигура 15 – б.

По отношение на получените баритни концентрати се вижда, че полученият от сурова руда е с малко по-високо качество, но със значително по-високо извличане – с повече от 16 %, което решително накланя везните в полза на технологията за обогатяване на изходна руда без калциниране – фиг. 15 – а.



Фигура 14 . Схеми на обогатяване: а) с Високо Интензивна Магнитна Сепарация (ВИМС) на сидеритна руда; б) с Ниско Интензивна Магнитна Сепарация (НИМС) на калцинирана сидеритна руда и в) баритна флотация на немагнитната фракция от двете схеми.



Фиг. 15. Комбинирани схеми на обогатяване – а) без предварителна температурна обработка и б) с калциране.

От сравнението на получените концентрати се прави изводът, че в резултат на декарбонизацията може да се получи концентрат с 0,3 % по-високо съдържание на желязо при нарастване в извличането му с близо 10 % (изчислен на база след декарбонизацията). В промишлени условия този процес е свързан със загуби в праховете, излизачи с отработените газове, които са във функция от съдържанието на финни фракции в захранването и скоростта на

потока. Това прави предимството твърде несигурно. Като се прибавят енергийните загуби на процеса, се установява, че първият вариант е икономически по - перспективен.

По отношение на получените баритни концентрати се вижда, че полученият от сурова руда сидерит е с малко по-високо качество, но със значително по - високо извличане – с повече от 16 %. Това решително накланя везните в полза на технологията за обогатяване на изходна руда без калциниране – фиг. 15 – а.

7. Директна редукция с твърд редуктор

Директно редуцираното желязо (DRI), наричано по-скоро гъбесто желязо, се произвежда чрез пряка редукция на желязна руда (под формата на пелети или ситнеж) с природен газ, синтетичен газ, получен от преминаването на водна пара над силно нагорещени въглища или твърд редуктор – обикновено нископепелни въглища или коксов ситнеж. Синтетичният газ представлява смес от водород (H_2), въглероден оксид (CO) и незначително количество въглероден диоксид (CO_2).

7.1.Изследвания по метализация на сидеритна руда от находище „Кремиковци”.

Експерименталните изследвания са проведени с муфелна пещ при температури 900, 1000, 1100 и 1200 °C, като температурата се задава и следи посредством контролер OMRON E5AX. Подготовката на опитите включва изготвянето на сухи смеси от сидеритна руда и кокс – 15, 20, 25 и 30 % съответно. От всяка смес са претеглени по 85 гр. и поставени в шамотови тигли. След достигане на зададената температура тя се поддържа в продължение на един час след което подгряването се изключва. Пробата се оставя в пеща докато изстине. След това се претегля, като за отстраняването на нереагирания кокс и скалната маса е направена магнитна сепарация. Продуктите от обогатяването се анализират по желязо. Получените резултати са отразени в таблици 12 – 15.

Таблица 12 Редукция при 900 °C

Кокс %	Тегло след терм. редукция	Магнитна фракция				Немагнитна фракция		
		г	%	Fe, %	Извл., %	г	%	Fe,%
15	65,16	36,47	57,38	58,84	77,19	27,09	42,62	23,4
20	65,65	33,49	51,64	64,66	76,93	31,36	48,36	20,71
25	66,60	29,35	44,60	72,39	75,47	36,45	55,40	18,95
30	67,55	30,11	44,89	75,44	80,29	36,96	55,11	15,09

Таблица 13 Редукция при 1000 °C

Кокс %	Тегло след терм. редукция	Магнитна фракция				Немагнитна фракция		
		г	%	Fe, %	Извл., %	г	%	Fe,%
15	59,21	54,44	92,51	51,50	99,00	4,41	7,49	6,45
20	59,96	50,95	85,89	54,61	98,69	8,37	14,11	4,40
25	60,73	48,14	80,19	57,20	97,76	11,89	19,81	5,30
30	61,78	46,80	76,30	58,56	96,87	14,54	23,70	6,10

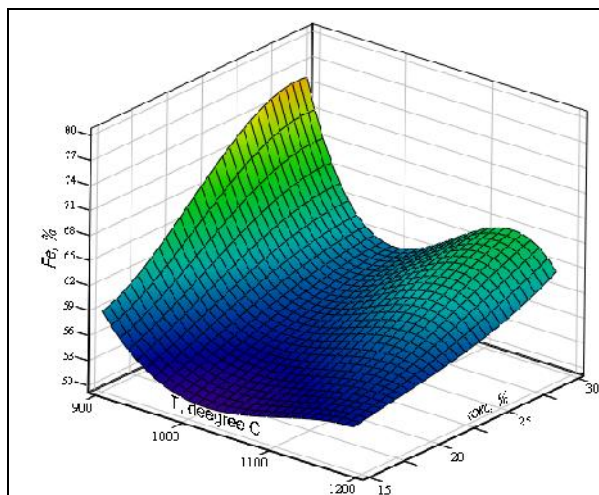
Таблица 14 Редукция при 1100 °С

Кокс %	Тегло след терм. редукция	Магнитна фракция				Немагнитна фракция		
		г	%	Fe, %	Извл., %	г	%	Fe, %
15	57,56	52,00	93,32	52,56	99,08	3,72	6,68	6,79
20	58,00	49,41	87,02	55,80	98,82	7,37	12,98	4,45
25	58,54	45,42	79,64	60,31	98,68	11,61	20,36	3,16
30	59,74	43,13	74,12	63,29	98,35	15,06	25,88	3,04

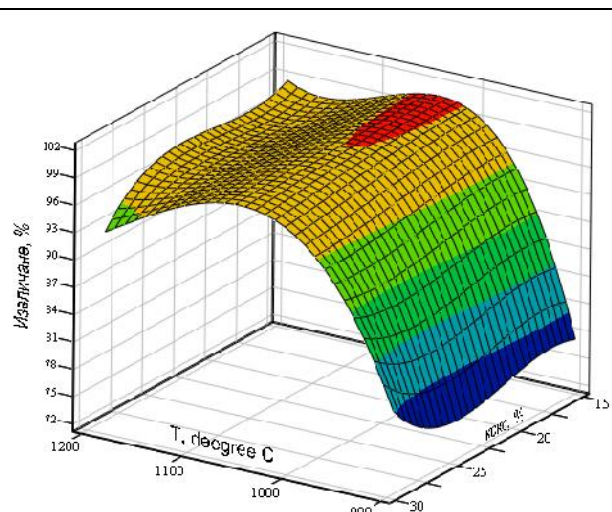
Таблица 15 Редукция при 1200 °С

Кокс %	Тегло след терм. редукция	Магнитна фракция				Немагнитна фракция		
		г	%	Fe, %	Извл., %	г	%	Fe, %
15	54,98	49,32	93,55	54,52	98,41	3,40	6,45	12,75
20	55,21	49,21	89,78	56,04	97,48	5,60	10,22	12,75
25	56,05	47,45	85,70	58,02	97,79	7,92	14,30	7,84
30	56,03	43,94	76,52	61,69	92,82	13,48	23,48	15,56

За по-добро отразяване на получените зависимости на базата на получените данни е направена 3D сплайн апроксимация с използване апарата на приложната математика. Този тип представяне включва криви от трета степен, които минават през всички точки от получените резултати. В случая е използвана програмата MATHCAD 11, чиято философия е програмата и математическото описание на извършените операции да са максимално близки, което може да се види по-долу.



Фиг 16. Сплайн апроксимация - зависимост на съдържанието на желязо от температурата на процеса и съдържанието на кокс.



Фиг 17. Сплайн апроксимация - извличане на желязото в зависимост от температурата на редукционния процес и съдържанието на кокс

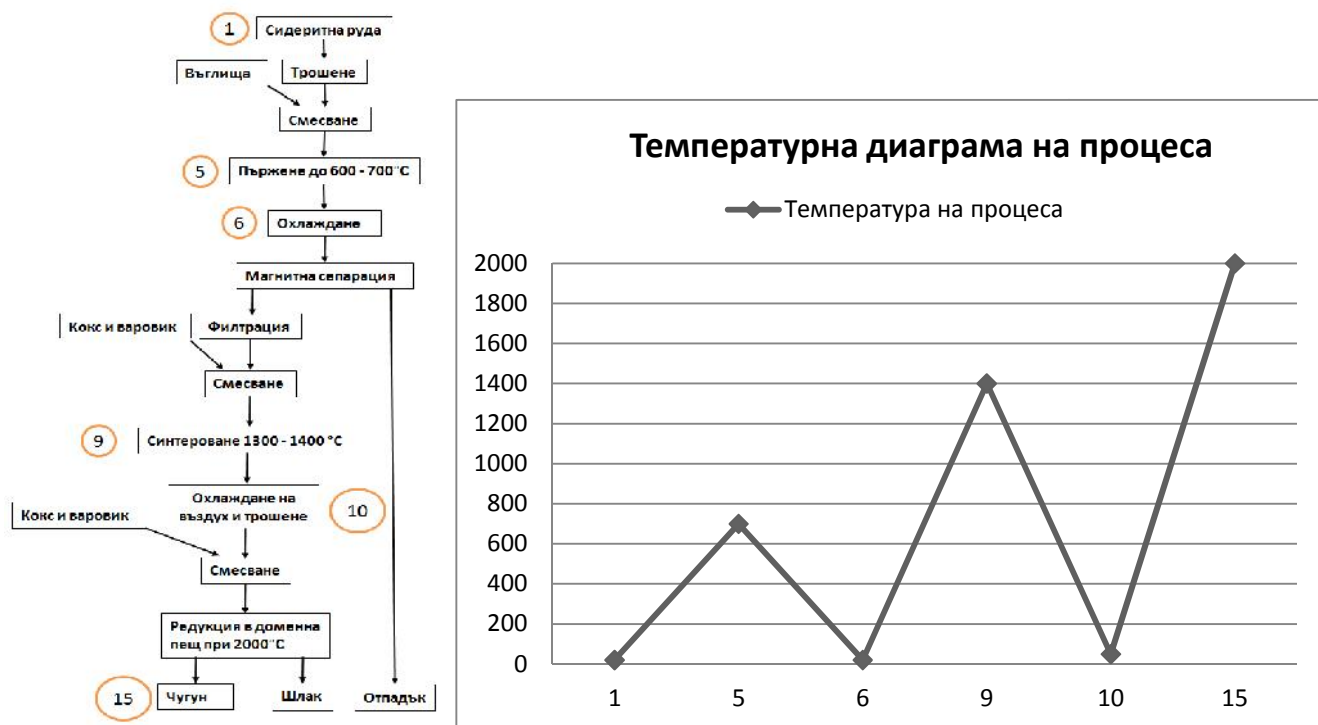
Най-високо съдържание на желязо в магнитната фракция е получено при температура 900 °С и 30% кокс. Извличането на Fe при този опит е 80 % при съдържание 75,44 %. По отношение на максималното извличане оптималната температура за редукционния процес е от 1000 до 1100 °С в целия диапазон за съдържание на кокс. Максимумът на извличането на желязото в магнитна

фракция – 99 % се наблюдава при 1100 °C и 15 % кокс, при което в този опит е получено съдържание на Fe 52,5 %. Манганът, съдържащ се в кристалната решетка на сидерита, не се редуцира до метално състояние. Крайният продукт, който се получава с твърд редуктор след директната редукция съдържа не само Fe, но и значително количество Mn. Това го прави по-трудно реализуем на пазара. Този продукт би могъл да се използва като част от шихтата за производство на стомани тип X120Mn12 и ASTM 3401. Този тип стомана е с 11 до 14 % манган. Тя е с подходящо приложение, където е необходима стомана с висока твърдост и висока устойчивост на износване.

8. Хидрометалургия на сидеритната руда от находище „Кремиковци“.

Електроотлагането на метали или сплави включва редукция на метални йони от електролит при което на катода се отделят метални катиони. Съществуват два начина за доставянето на катиони – чрез разтваряне на анода в електролита, какъвто например е случая с рафинирането на медта и чрез циркулация на електролита, което пък се използва при електролизата на желязото. Напоследък все по-интензивно се търсят алтернативи на класическия начин на производство на стомана включващ високотемпературен домен процес, тъй като около една трета от въглеродния диоксид в атмосферата е плод на човешка дейност. Доказано е, че парниковия ефект до голяма степен се дължи именно на прекомерното натрупване на този газ. А перспективата за добив на желязо съвсем не е екзотика. В Норвегия от 1947 до 1957 г. е бил в експлоатация малък завод за попътно производство на електролитно желязо работещ по Пирор процес на базата на пиритни угарки. Пиритът е бил изпържен при 950-1000 °C, след което се разтваря в сярна киселина. След излужването феросулфата се барбутира с въздух за довеждането му до ферисулфат, след като се подава на електролиза с добавка на натриев сулфат за увеличаване проводимостта на разтвора. За производството на електролитно желязо са били използвани неръждаеми катоди и оловни аноди (Pb-Sb-Sn) заградени с диафрагма. pH на разтвора е ~ 2 а концентрацията на Fe 55-65 гр./л. Температурата на електролита в клетката е 75-80 °C при плътност на тока 2,5A/dm², а напрежението е било поддържано на 3.75 V. Ефективността на електролизата е била 85 % при енергийна консумация от 4.25 kWh/kg желязо. За десетгодишния период на съществуване от този пилотен завод били произведени близо 150 метрични тона желязо [39]. Основното производство е електролитна мед и също попътно се получава елементарна сяра.

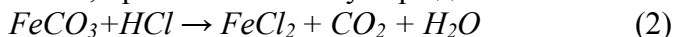
При класическият начин за производство на чугун от бедни суровини, каквато е например сидеритната имаме трикратно загряване до високи температури и охлаждане – фигура 18. Това е свързано не само с огромни загуби на енергия, но е съпътствано и от неизбежните за процеса емисии на въглероден диоксид.



Фиг. 18. Производство на чугун от сидерит – схема и температурна диаграма.

8.1. Излужване със солна киселина

Феройоните, получени при излужването на сидерита са нестабилни и бавно се окисляват до ферийони, при което се консумира допълнително количество HCl.



Опитите по излужване бяха проведени при стайна температура 25 °C с проба от 5 гр. сидеритен концентрат в 100 мл. разтвор на солна киселина от 1M, 3M и 5M. Времето на разбъркване е 30 минути със скорост 300 об./мин.⁻¹. След излужване беше анализирано процентното количество разтворени Fe и Mn.

Таблица 16. Съдържание на Fe и Mn след излужване.

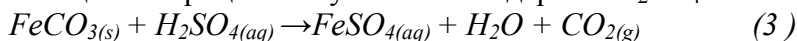
Концентрация на солна киселина, M	% излужено Fe	% излужен Mn
1 M	10	10
3 M	30	20
5 M	40	20

От получените резултати се наблюдават най-високи показатели за извличане на Fe и Mn при опита със 5M разтвор на HCl. Реакцията протича бързо като полученият разтвор е светло зелен на цвят. Сравнително ниското процентно отношение на излужено желязо и манган се дължат най-вероятно на съдържащите се в концентрата примеси като Ca и Mg, които „консумират“ киселина, както и на инертната матрица, състояща се от силикати и барит, които пречат достъпа на киселината до свежа повърхност от сидерит. Допълнителен фактор, който играе важна роля във процеса е температурата на излужващия разтвор и за да се подобри ефективността трябва да има подгриване на пулпа в реактора [44].

8.2. Излужване със сярна киселина.

Експериментите за излужване със сярна киселина бяха проведени за установяване на оптимален технологичен режим. Изследвани бяха променливите време на излужване и температура. За експерименталните изследвания е ползувана проба от сидеритен концентрат, получен след обогатяване по комбинираната схема от фиг. 15 - а. Полученият концентрат от обогатяването е със зърнометрия 80 % - 74 μ m. Част от тази проба е досмляна до 80% - 44 μ m за изследване влиянието и на зърнометрията. Реакторът представлява бехерова чаша с бъркалка, чиито обороти плавно се регулират както се вижда от фиг. 19. След изтичане времето на излужване бъркалката се спира, промива с дестилирана вода и суспензията се филтрира през хартиен филтър. Твърдия остатък се промива с дестилирана вода и изсушава при 105 °C, след което се претегля и анализира.

Реакция на процеса излужване на сидерит с H₂SO₄:



В началото реакцията протича бързо с интензивно отделяне на CO_{2(g)}, но след това се забавя по гореизложените причини.

Зависимост от времето на излужване

Условията на опита са следните:

Опит 1

- Концентрация на сярна киселина 10%
- Време на излужване – 5, 10, 20 и 30 минути

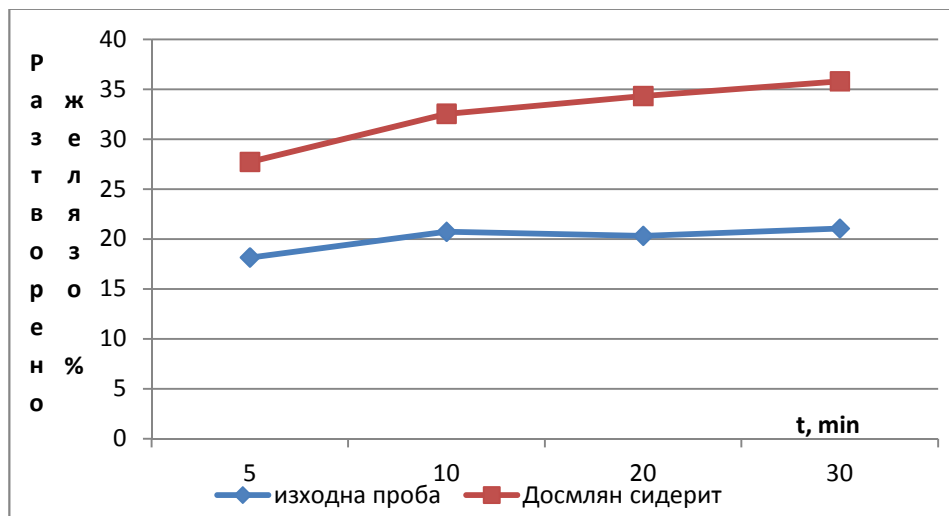
Данните от излужване на Fe във функция от времето при температура 25°C са представени в таблица 17 и на фигура 20.



Фиг.19 Съд за излужване с бъркалка

Таблица 17. Излужване във функция от времето

Т, мин	Изходна проба, г	Утайка след излугването		Т (след излугване), deg C	pH	Съд. на Fe, %	Разтворено Fe, %	Разтв. Fe след досмилане, %
5	40,00	35,67	89,18	29,0	0,25	24,34	18,16	27,73
10	40,00	35,23	88,08	28,3	0,31	23,87	20,73	32,54
20	40,00	35,50	88,75	27,3	0,47	23,81	20,32	34,32
30	40,00	35,44	88,60	25,9	0,60	23,63	21,06	35,79



Фиг.20 Процентно съотношение разтворено желязо в зависимост от времето на излужване.

От получените резултати се вижда че факторът време оказва слабо влияние върху процента излужено желязо при 10 % разтвор на H_2SO_4 и температура 25°C. Най добри показатели обаче са постигнати при време на излужване 30 мин. – 35,79 %.

Зависимост от темепературата

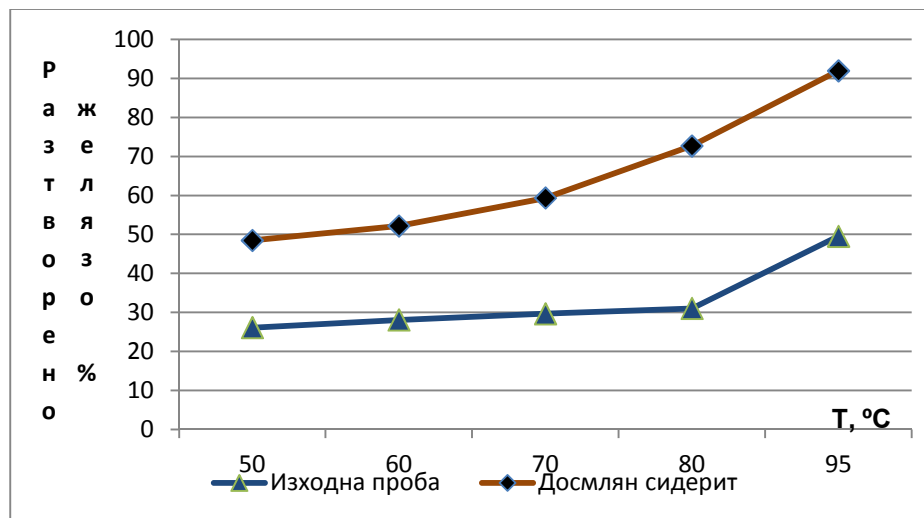
Опит 2 Досмилане на концентрата до (P80 - 44 μm).

- Концентрация на сярна киселина 10%
- Температура на пулпа – 50, 60, 70, 80 и 95°C

Получените резултати са предстане в таблица 18 и фиг.21

Таблица 18. Излужване във функция от температурата.

Начална темпер.	Изходна проба, г	Утайка след излугването		t,след изл. deg C	pH	Fe %	Разтворено Fe, %	Разтв. Fe след досмилане, %
50	40,00	33,50	83,75	34,0	0,48	23,4	26,10	48,45
60	40,00	33,09	82,73	36,5	0,64	23,05	28,10	52,16
70	40,00	32,54	81,35	47,4	0,94	22,93	29,66	59,32
80	40,00	32,22	80,55	48,4	1,04	22,7	31,05	72,66
95	80,00	62,71	78,39	69,9	1,93	17,08	49,52	91,91



Фиг.21 Процентно съотношение разтворено желязо в зависимост от температурата

От получените резултати се вижда, че темепературата на разтвора оказва решаващо влияние върху количеството излужено желязо. Над 90 % от желязото влиза в разтвор при температура на излужване от 95 °C на изходна сидеритен концентрат с размер на частиците $P_{80-44\mu m}$. [45]



След опитите по излужване и определяне на оптимален режим, полученият разтвор се подлага на концентриране до 55-60 г/л Fe, след което постъпва в електролизната вана (фиг.23). Условиата на опитите за електролиза на желязо са следните:

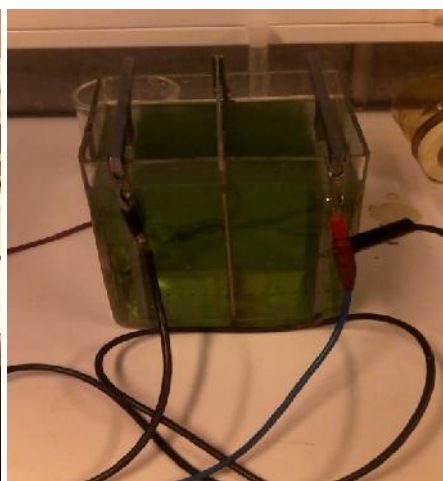
pH = 3.15

Концентрация на Fe^{2+} - 60г/л

Плътност на тока 350А/м²

Напрежение на клетката 3.9 V

Фиг. 22 Филтрация на разтвора след излужване





Фиг 23. Лабораторна установка за електролиза на желязо от феросулфат.

$$350A \times 900 \text{ sec} = 336\,000 \text{ C}$$

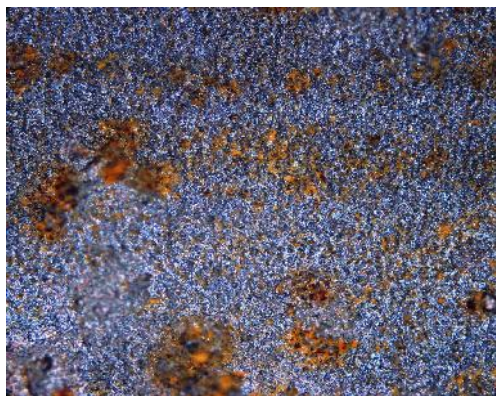
$$336\,000 \text{ C} \div (96500 \text{ C} \times F^{-1}) = 3.48 F$$

Тъй като редуцията на един мол Fe^{2+} изисква добавянето на два мола електрони то количеството отделено желязо на катода е:

$$(55.84 \text{ g mol}^{-1}) (0.5 \text{ mol Fe/F}) (3.48 F) = 97.16 \text{ гр. желязо}$$

Разходът на енергия за получаването на тон електролитно желязо теоретично може да се изчисли по формулата:

$$\text{Енергия} = \frac{2 \times 2 \times 26800}{5585 \left(\frac{85}{100} \right)} = 2258 \frac{\text{kWhr}}{\text{t}} \text{ Fe} \quad (4)$$



Отлагането на желязо на катода започва да се наблюдава след третата минута от началото на експеримента. След изваждане на катода бяха направени микроскопски снимки на повърхността - фигура 24.

Получният краен продукт е с чистота $>99\%$ Fe. Наблюдаваните жълти участъци се дължат на образуването на гъотит по повърхността на катода.

Фиг.24 Желязо отложено на катода след електролизата

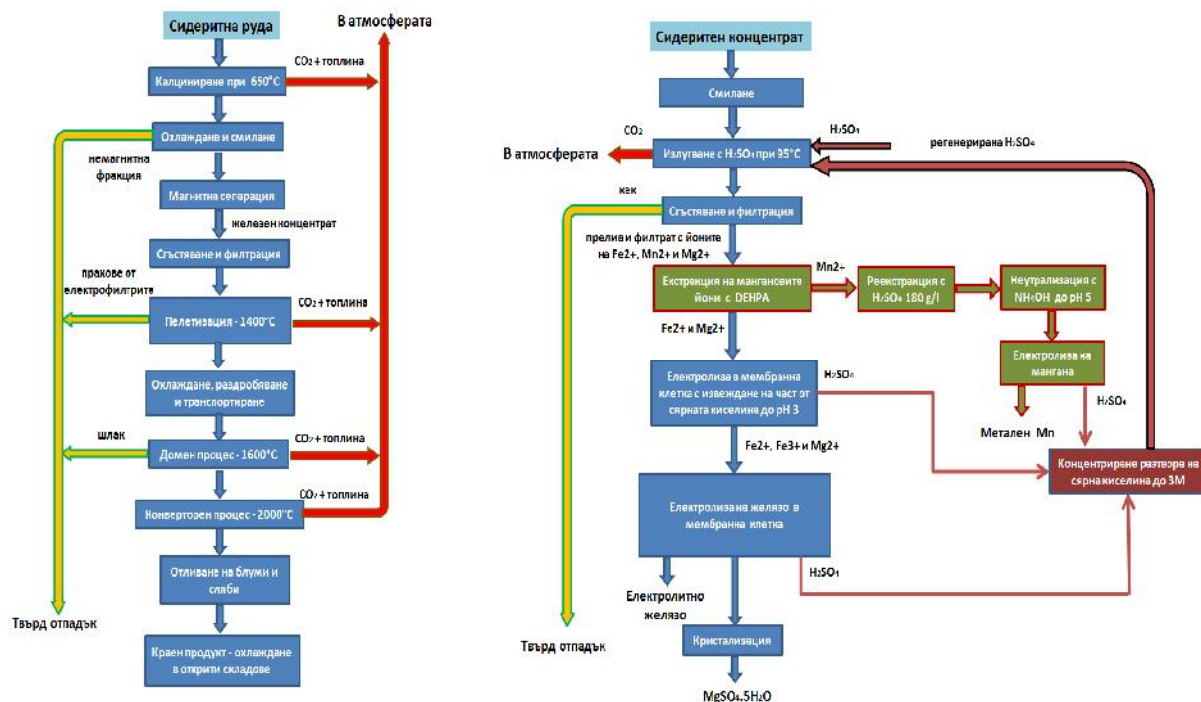
9. Обсъждане на резултатите

От получените резултати след обогатяване на сидеритната руда без термична обработка се получава извличане на желязото $83,76\%$ и съдържание $38,99\%$ Fe. При избора на схема с декарбонизация и обогатяване с нискоинтензивна сепарация се получи извличане на желязо $>93\%$ и съдържание на Fe в магнитният продукт $47,31\%$. Високото съдържание на кварц в магнитната фракция прави по-трудно реализируем този продукт и има необходимост от допълнителна преработка за отстраняване на кварца, увлечен в магнитната фракция. Отделянето на CO_2 от процеса на декарбонизация също е един от факторите за избягване на технология, включваща декарбонизация. От минерала сидерит стехиометрично се отделят 38% CO_2 , което налага плащане на такса за парникови газове според споразумението от Eurofer. Висококачествените железни концентрати са със съдържание на желязо $>62\%$. Съдържанието на манган също така възпрепятства реализирането на получените крайни железни концентрати на пазара. Поради посочените по-горе причини са проведени експерименти по хидрометалургично

третиране на сидеритния концентрат, получен без термична обработка. След експериментите по излужване със сярна киселина и загряване на разтвора до 95 °C се постигна извличане на Fe^{2+} в разтвора над 90 %. След концентриране на разтвора до 60 гр./л. са проведени опити за електролитно извличане на Fe^0 на катода. Полученото метално желязо е с чистота > 99 %, което го прави лесно реализируем продукт на пазара. Използването на желязо с такава чистота може да намери приложение при производството на специални стомани, където изискванията към хранващите суровини са много стриктни. Освен метално желязо от разтвора след излужване може да бъде извлечен селективно Mn, с помощта на течна екстракция при ниско pH от сярно кисел разтвор. След течна екстракция, манганът също може да бъде произведен като метален манган, отложен на катода. Полученият баритен концентрат по комбинираната схема на обогатяване е със съдържание на барий 56,37 %, което отговаря на > 95 % BaSO_4 . Този концентрат би могъл лесно да се реализира на пазара. Като едни от приложенията му са за производство на пълнители за пластмаси, за бои, също така и в нефт и газ добивната промишленост като утежнител. т получените резултати след обогатяване на сидеритната руда без термична обработка се получава извличане на желязото 83.76% и съдържание 38.99%Fe. При избора на схема с калцинация и обогатяване с нискоинтензивна сепарация се получи извличане на желязо > 93% и съдържание на Fe в магнитният продукт 47.31%. Високото съдържание на кварц в магнитната фракция прави по-трудно реализируем този продукт и има необходимост от допълнителна преработка за отстраняване на кварца увлечен в магнитната фракция. Отделянето на CO_2 от процеса на калцинация също е един от факторите за избягване на технология включваща калцинация. От минерала сидерит стехиометрично се отделят 38% CO_2 , което налага плащане на такса за парникови газове според споразумението от Eurofer. Висококачествените железни концентрати са със съдържание на желязо > 62%. Съдържанието на манган също така възпрепятства реализирането на получените крайни железни концентрати на пазара. Поради посочените по-горе причини бяха проведени експерименти по хидрометалургично третиране на полученият сидеритен концентрат получен без термична обработка. След експериментите по излужване със сярна киселина и загряване на разтвора до 90°C беше постигнато извличане на Fe^{2+} в разтвора над 90%. След това след концентриране на разтвора до 50 гр./л. бяха проведени опити за електролитно извличане на Fe^0 на катода. Полученото метално желязо е с чистота >99%, което го прави лесно реализируем продукт на пазара. Използването на желязо с такава чистота може да намери приложение при производството на специални стомани, където изискванията към хранващите суровини са много стриктни. Освен метално желязо от разтвора след излужване може да бъде извлечен селективно Mn, с помощта на течна екстракция при ниско pH от сярно кисел разтвор. След екстракция Mn също може да бъде произведен като метален манган отложен на катода. В момента Китай е основният производител на електролитен манган в света. Полученият баритен концентрат по комбинираната схема на обогатяване е със съдържание на барий 56.37% което отговаря на > 95% BaSO_4 . Този концентрат би могъл лесно да се реализира на пазара, като може да се използва като пълнител за пластмаси, за бои, също така и в нефт и газ добивната промишленост като утежнител.

10. Предложение за технологична схема за преработка на сидерит от находище „Кремиковци“.

На базата на проведените до този момент технологични експерименти и световната практика за производство на електролитно желязо и електролитен манган предлагам следната схема за преработка на сидеритния концентрат, получен след обогатяване:



Фиг 25. Схема използвана по-време на работа на комбинат „Кремиковци“ и предложение за бъдещо оползотворяване на сидеритните руди

От предложената схема след излужване с 10 % разтвор сярна киселина на сидеритен концентрат с размери P₈₀ под 44 микрона, над 90 % от желязото преминава в разтвор. Полученият разтвор богат на Fe²⁺ и Mn²⁺ се подлага на течна екстракция за извличане на Mn²⁺ с помощта на ДЕНРА и разделянето му от Fe²⁺. Рафинатът от екстракцията на Mn се концентрира до 60 гр./л. Fe и захранва в контролна електролизна клетка с анион обменна мембрана. Тази контролна операция се използва, за да ограничи примесите от вредни за желязото елементи и да регенерира част от сярната киселина, която се връща обратно в процеса на излужване. Електролизата на желязо се осъществява в следващият стадий на електролиза, като полученият катод е със съдържание на Fe > 99 %. Сярната киселина в анодното пространство се концентрира до 30 % и връща в процеса на излужване. Манганът след течна екстракция може да се извлече като метален манган от електролиза. В света производството на манган чрез електролиза е съсредоточено основно в Китай. За производството на тон електролитен манган е необходима електроенергия ~ 5000 kWh/Mt Mn (EMM). Разходите за тон електролитно желязо по предложената технологична схема са изложени в табл.19.

Таблица 19. Разходи за производство на електролитно желязо

Наименование	kWh/Mt	Ед. Цена \$	Об. Цена, \$
Електроенергия	2258	0,10	225,8

От направените разчети резултатите показват, че за производството на тон електролитно желязо себестойността е 225,8 \$. При процеса на пелетизация и последващо производство на чугун в доменна пещ разходите общо са 287,04 \$. Освен по-ниските разходи на тон, емисиите на CO₂ са неколkokратно по-ниски, което прави иновативната технология значително по-примамлива за бъдеща преработка на манган-сидеритната руда от находище „Кремиковци” и сидеритни руди с подобни състави от находища по света.

11. Изводи

Кремиковското находище е детайлно проучвано в периода 1953-1957 г. и разработвано до 2004 г. През този период минералните фази на карбонатното желязо, предимно мангано – сидерит, са разглеждани като второстепенни съпътстващи минерали в общата част на добиваната желязна руда. Сидеритната руда от находище „Кремиковци” е бедна и трудно обогатима поради ниското съдържание на желязо и фината впръснатост на вместиците минерали.

От направените изследвания по обогатяване, директна редукция и хидрометалургия на сидеритната руда са направени следните изводи:

1. Установено е срастване на карбонатните железни, железно-манганови минерали с вместиците кварц, доломит, анкерит и барит в сидеритната руда. Едрината на минерала кварц в сидеритната руда в основната маса е между 30 – 60 μm . При барита този показател е между 80-100 μm . За другите минерали от скални примеси, той е между 60 и 100 μm . Така се установява, че за оптимално разкриване на основната маса след смилане трябва да е между 30 и 100 микрона ($P_{80} = 74 \mu\text{m}$).
2. От проведените експерименти се установи, че якостта, която трябва да бъде преодоляна за натрошаване на сидеритната руда от находище „Кремиковци”, е необходимо да надвишава 76 МПа.
3. От направените изследвания е определено оптималното време на смилане в зависимост от едрината на готовият продукт. Така се гарантира необходимата едрина за разкриване на минералната фаза на полезния компонент.
4. Установена е смилаемостта по метода за определяне на индекс на Hardgrouv $H_{gi}=84,9$. Тази стойност корелира със специфичния разход на енергия по Bond, за която се получава стойност 8,43 kWh/Mt при смилане на сидеритна руда от размер $F_{80} = 4 \times 10^3 \mu\text{m}$ до $P_{80} = 74 \mu\text{m}$.
5. Определена е магнитната възприемчивост на сидеритна руда и на декарбонизирана при 650 °C сидеритна руда. След декарбонизация, рудата увеличава магнитните си свойства от порядъка на 135 пъти. Чрез процеса на декарбонизация, парамагнитният сидерит се превръща във феромагнитните магхемит, хематит и магнетит.
6. Установена е оптимална схема на високоинтензитетна магнитна сепарация, която се състои от една основна и една контролна операция за сидеритна руда. Постигнатото извличане на желязо е 89,74 % при съдържание в магнитната фракция 27,71 %.
7. Чрез паралелните изследвания с декарбонизация на сидеритна руда при 650 °C и 1000 °C, последвани от нискоинтензитетна магнитна сепарация, са получени следните резултати:

При 650 °C

- Извличане – 85,3 %
- Съдържание на Fe в магнитния продукт – 37,99 %

При 1000 °C

- Извличане – 90,6 %

- Съдържание на Fe в магнитния продукт – 38,39 %

Ренгеноструктурните диаграми показват, че 650 °C е оптималната температура за калциниране на сидеритната руда.

8. При добавяне на 15 гр. CaO и време на смилане 120 минути в топкова мелница се получава извличане на желязо 34,7 % в магнитния продукт от нискоинтензитетна магнитна сепарация. По този начин се доказват свойствата на CaO в реакцията с железният карбонат и отделянето на CO₂ още при процеса на смилане.
9. След електростатична сепарация е установено извличане от 67 % на Fe във фракцията проводници. Въпреки големите различия в диелектричната константа на сидерита и кварца, съдържанието на кварца е приблизително еднакво и в трите продукта. Тези ниски резултати се обясняват с наличието на микровпръснат кварц в сидерита.
10. Установено е извличане на Fe от 96,96 % в камерния продукт при сидеритна руда и 79,03 % при декарбонизирана сидеритна руда след проведените опити по флотация на кварц. Получените резултати са постигнати с използване на нов разработен събирател от Akzo Nobel.
11. След проведените технологични изследвания беше установено, че само един метод за обогатяване не е достатъчен за получаване на качествен железен концентрат. При комбинирани схеми на обогатяване са постигнати следните резултати:
 - Чрез експеримента с обогатяване на сидеритната руда с винтов сепаратор и ВИМС на тежкия продукт от сепарацията е постигнато извличане на Fe от 83,76 %. Немагнитната фракция се подлага на баритна флотация, при което се постига извличане 54,22 % Ba в операцията.
 - При опитите с декарбонизирана при 650°C сидеритна руда, последвана от нискоинтензитетна магнитна сепарация, е постигнато извличане на Fe 93,28 %. Немагнитният продукт се подлага на баритна флотация и се получава извличане на Ba 37,84 %.
12. Доказан е иновативен подход за директна редукция на сидеритен концентрат, при което регресионните анализи показват най-високо съдържание на желязо в магнитната фракция при температура 900 °C и 30 % кокс. Извличането на Fe при този опит е 80 % със съдържание 75,44 %. По отношение на максималното извличане оптималната температура за редукционния процес е от 1000 до 1100 °C в целия диапазон за съдържание на кокс. Максимумът на извличането на желязото в магнитна фракция – 99 % се наблюдава при 1100 °C и 15 % кокс. В този опит е получено съдържание на Fe 52,5 %.
13. Установени са условията за излужване със сярна киселина. При подгряване на разтвора до 95 °C, над 90 % от желязото влиза в разтвора. След опитите по излужване и установяване на оптимален режим, полученият разтвор се подлага на концентриране до 55-60 гр./л Fe, след което постъпва в електролизна вана. Полученият катод от електролизата на желязо е с чистота > 99 % Fe, постигнат при плътност на тока 350 A/m², напрежение на клетката 3,9 V и концентрация на Fe²⁺ в изходният разтвор 60 гр./л.
14. Разходите за производството на тон електролитно желязо са 225,8 \$. При процеса на пелетизация и последващо производство на чугун в доменна пещ, разходите общо са 287,04 \$. Посочените разходи доказват целесъобразността на получаване на електролитно желязо като краен продукт от технологичната схема.

Въз основа на получените резултати за обогатяване на сидеритна руда чрез различни методи на обогатяване, комбинирани методи и хидрометалургична преработка, е разработена технологична схема за преработка на сидеритната руда от находище „Кремиковци“.

Наличните резултати с предложената технологична схема показват, че единственият път за преработка е комбинираната схема на обогатяване чрез хидрометалургия до получаване на електролитно желязо като краен продукт.

12. Научно - приложни приноси свързани с дисертацията

Резултатите от проведените в съответствие с целта и задачите на дисертационния труд теоретични и експериментални изследвания се свеждат до следните основни приноси:

1. Една нова екологична технология за преработка на сидеритната руда от находище „Кремиковци“, целяща като цяло снижаване емисиите на CO_2 при добива на желязо, е разработена и експериментирана в лабораторни условия. Разработката е приложима и за сидеритни руди с подобен състав от други находища по света.
2. Доказана е иновативна технология за хидрометалургично извличане на електролитно желязо от феросулфатен разтвор.
3. За пръв път е установено влиянието на основните фактори при излужването на сидерита – време, температура и зърнометрия на сидеритния концентрат.
4. Приложен е оригинален подход при обогатяване на сидеритната руда с винтов сепаратор, с високоинтензивен магнитен сепаратор тип Джонс, след калциниране - с барабанен нискоинтензивен сепаратор, с електростатичен сепаратор „Карпко“ и посредством обратна анионна флотация. За пръв път е установено влиянието на температурната обработка върху изменението в магнитните свойства на рудата.
5. Разработен е оригинален метод за трансформиране на сидерита в магнетит при стайна температура с помощта на механохимична активация с CaO .
6. Изследвани и разработени са оригинални комбинирани схеми със и без калциниране като са сравнени получените технологични резултати.
7. Установен е точен модел за влиянието на температурата и количеството на редуктора върху процеса пряка редукция на Mathcad чрез 3D сплайн апроксимация.
8. Разработен е оригинален корелационен модел от 4-та степен за зависимостите между параметрите на процеса пряка редукция, допускащ екстраполация до 10 % извън изследвания диапазон.