

РЕНТГЕНОВ И МИКРОСКОПСКИ АНАЛИЗ НА РЕАЛЕН НЕКОНДИЦИОНЕН МАТЕРИАЛ ОТ ПРЕРАБОТВАНЕТО НА ЖЕЛЕЗНИ РУДИ

Величка Христова

Филиал - Кърджали на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” – София, 6600 Кърджали, hristova_velichka@abv.bg

РЕЗЮМЕ. В България са преработвани сложни по състав железни руди. Железните руди, съставени главно от лимонит, хематит и сидерит се обогатяват чрез прилагане на магнитна сепарация в сепаратори тип „Jones DP 317” с високоинтензивно магнитно поле. Получаваната магнитна фракция е с ниско съдържание на желязо и се явява некондиционен материал, за който се търсят възможности за ефективно преработване. Разработването на технологична схема на обогатяване с подходяща комбинация от методи ще доведе до получаване на кондиционен и продаваем железен концентрат. Това е от значение както в икономически, така и в социален и екологичен аспект.

В настоящата работа са представени изискванията към качеството на железните руди, кратка характеристика на рудите, съдържащи се в изследвания материал, технологията за преработване на рудата и получени продукти, направените изследвания на некондиционния материал от преработването на железни руди чрез рентгеноструктурен и микроскопски анализ. Минераложките изследвания са важна предпоставка за избора на методи за обогатяване. Чрез проведените анализи са установени основните желязо-носещи фази и техните средностатистически размери. Резултатите сочат, че преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала за разкриване на минералите от срастъците и подобряване извличането на железните частици, както и че за получаването на кондиционен концентрат от изследвания материал е необходимо прилагането на комбинация от методи за обогатяване.

Ключови думи: железни руди, магнитна сепарация, некондиционен материал, обогатяване, рентгеноструктурен анализ, микроскопски анализ

X-RAY AND MICROSCOPIC ANALYSIS OF WASTE FROM THE PROCESSING OF IRON ORES

Velichka Hristova

Kardzhali Branch of the University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski” - Sofia, 6600 Kardzhali, hristova_velichka@abv.bg

ABSTRACT. Complex iron ores are processed in Bulgaria. Iron ores consisting mainly of limonite, hematite and siderite are beneficiated by magnetic separation in separators of "Jones DP 317" type using high intensity magnetic field. Obtained magnetic fraction is low in iron and represents a low-grade material. Opportunities are searched for its effective treatment. The development of a beneficiation technology, comprising a suitable combination of methods, will yield a marketable iron concentrate. This is important in economic, social and environmental terms.

This work presents: the quality requirements for iron ore, brief characterization of the ores contained in the studied material, the technology applied for the ore processing and products obtained, X-ray diffraction and microscopic analyses of the low-grade material resulting from the iron ores processing. Mineralogical studies are an important prerequisite for the selection of beneficiation methods. The major iron-bearing phases and their average size are established through the analyzes made. The results indicate that prior to the application of the beneficiation methods an additional grinding of the material is needed, in order to release the minerals from intergrowths and to improve the extraction of the iron particles, as well as that for the preparation of a marketable concentrate from the material under investigation it is necessary to apply a combination of beneficiation methods.

Key words: iron ores, magnetic separation, low-grade material, beneficiation, x-ray diffraction analysis, microscopic analysis

Въведение

Желязото е най-употребяваният метал в света. Този метал стои в основата на изграждането на индустриализираните икономики и оказва съществено значение за съвременното съществуване и развитие на човечеството. Ръстът на потреблението на желязо ще продължи да се увеличава динамично вследствие индустриализацията на държавите с бързо развиваща се икономика. Глобалният добив на желязна руда през 2010 г. бележи ръст от 144% спрямо 2000 г. по данни на Геоложката служба на САЩ (Радев, 2015). Нуждата от все по-голямо количество желязо и изделия от него налага все по-често да се прибегва и към използването на по-бедни и по-трудно редуцируеми руди (Вълчев и др., 1975). Необходимо е получаване на качествени железни

концентрати от бедни руди, както и по-пълното и ефективно преработване на рудата.

Железните руди са основна суровина за производството на чугун и стомана. По прогнозни данни на „Макензи и Компания” търсенето на стомана в световен мащаб ще се увеличи с около 3,8 % в периода 2010 - 2020 г. Според „БХП Билитън” прогнозата е за ръст от 3,6% в търсенето на стомана до 2025 г. Китай е основният потребител, но според прогнози в стоманодобивната индустрия делът на Индия в глобалното потребление на стомана ще достигне 30% през следващите десет години (Радев, 2015). Освен производството на стомана важно място заема и производството на чугуна. В тази връзка, за потребностите на черната металургия е необходимо получаването на железни концентрати с определени кондиции, достатъчни по количество и качество. За целта е необходимо

намиране на комплексни методи на обогатяване за железни руди с ниско полезно съдържание.

В България през 2005 г. спира работата на рудник „Кремиковци“ АД, а впоследствие през 2009 г. и на металургичния комбинат, което преустановява добивът и преработването на железни руди. Към момента липсват планове за развитие на черната металургия в страната.

Настоящата работа е свързана с изследване на некондиционен материал от преработването на железни руди чрез рентгеноструктурен и микроскопски анализ. От значение за избора на методи за ефективно преработване на материала е фазовата идентификация на минералите, които се съдържат в него, количественият им фазов състав, големината на частиците, текстури и др.

Качество на железните руди

От значение за качеството на железните руди е високото съдържание на Fe и полезни примеси (Mn, Cr, Ni, W, Mo, V), възможно по-малко съдържание на вредни примеси (S, P, As, Pb и др.), както и съставът на скалния примес да осигурява получаването на шлаки с определени свойства при протичането на доменния процес.

Счита се, че руди с 60 – 67% съдържание на желязо са богати, с 50 – 60% - средни, с 40 – 50% - бедни (Дракалийски и Цанев, 1998).

Основни физични свойства на железните руди са твърдост и якост, минерален състав, текстура, структура, магнитна възприемчивост, порестост, едрината на частиците и др. Текстурата, структурата и минералният състав са важни предпоставки при избор на метод за обогатяване.

Когато добиваните руди са бедни се налага да преминат през различни етапи на подготовка: трошене и смилане, пресяване и класификация, обогатяване, усредняване и уедряване. Поради намаляване на средното съдържание на желязо в добиваните руди ще нараства нуждата от търсенето на различни комбинации от методи на обогатяване. В тази връзка, тенденцията е към нарастване на относителния дял на обогатяването.

Характеристика на рудите, съдържащи се в изследвания материал

В природата железните руди се срещат основно под формата на оксидни, хидроксидни и карбонатни рудни минерали. От съществено значение е минералогията и химичният състав на железните руди – съдържание на желязо, скални и вредни примеси и др., според които се определя целесъобразността от тяхното преработване.

Полезните изкопаеми, които се съдържат в находището, и от които е получен изследваният материал, могат да бъдат представени в три главни типа (Канурков, 1988; Дракалийски и Цанев, 1998):

- железни руди – сидеритови, хематитови и лимонитови;
- барит;
- оловна руда.

Първият тип желязна руда - сидеритовата е по-точно манган-сидеритова руда, която е със съдържание на Fe към 23%. Основният минерален състав на този тип руда е манганосидерит в асоциация с малко доломит, барит и кварц. Заема около 21% от общите запаси на железни руди в находището.

Хематитовата руда е вторият тип желязна руда, нахождаща се в рудното тяло и заема около 13% от общите запаси. Тя е със средно съдържание на Fe около 46%. Този тип руда е представена от масивен хематит, с редки впръследи от барит, кварц и други минерали.

Основната желязна суровина е лимонитовата руда, заема 66% от общите запаси. Този трети тип желязна руда представлява сложна смес от много вторични минерали, които са продукти от окислението на разнообразни първично образувани минерали. Главният изграждащ минерал е гьотит (хидрогьотит), по-ограничено са представени хидрохематитът и лепидокрокитът. Fino смесени с гьотитът присъстват оксидите и хидроксидите на манган, съдържащи от 2 до 8% Mn. Средното съдържание на Fe в лимонитовите руди е 31%, съдържанието на барит и кварц също е значително, поотделно варират в границите от 2 до над 20%, съдържат се също Pb и Cu в ниски концентрации. В определени участъци на рудното тяло е повишено съдържанието на олово (над 1%) и на мед (около 0,2%).

Другите по-важни примеси в железните руди са следните: V, Cr, F, S, Sb, W, Mo, As, различни оксиди и др.

Баритната суровина е представена от барит – BaSO₄. Баритът се среща под формата на самостоятелни масивни тела, средни и дребни лещи и гнезда с неправилна форма, жили с различна мощност и като корички сред лимонитите. На места в масивните баритови тела се срещат включения на галенит и халкопирит.

Орудяването на оловната руда е сулфидно (оловно, медно и цинково), вместило в масив от доломитни варовици. Среща се и значително количество от вторични оловни руди – оксидни, карбонатни и др., които са примесени с желязо-манганооксидната (лимонитната) минерализация.

Технологията за преработване на желязната руда и получени продукти

Съгласно технологичната схема на преработване, желязната руда се подлага на трошене и смилане за разкриване на минералните зърна от срастъците и осъществяване на последващо обогатяване. Характерно за кремиковската желязна руда е наличието на голямо количество първичен шлам и склонността към шламообразуване в процесите трошене и смилане, което създава много трудности в технологичната ѝ преработка (Клисуранов и др., 1978). Рудата се подлага на обогатяване чрез магнитна сепарация в сепаратори тип „Jones DP 317“ с високоинтензивно магнитно поле.

Получаваната магнитна фракция е със съдържание на желязо около 42% и се явява некондиционен продукт, който е натрупан и се търсят възможности за ефективно преработване. Немагнитната фракция се подава на баритна флотация и се получава баритен концентрат, който намира пазарна реализация (Дамянов, 1992).

Задълбоченото изследване на некондиционния материал би довело до възможност за разработване на технологична схема на обогатяване с подходяща комбинация от методи за получаване на кондиционен и продаваем железен концентрат (съдържание на желязо около 52-53%). Положителните ефекти от преработването на този отпадък са от икономически, социален и екологичен аспект.

Изследвания на некондиционния материал от преработване на железната руда

Рентгеноструктурен анализ

Извършен е рентгеноструктурен анализ за определяне минералният състав на взета представителна проба от получения некондиционен материал при преработването на желязосъдържащите руди. На фигура 1 е представена рентгеновата дифрактограма.

Изследваната проба има следният фазов състав:

- А: Сидерит (FeCO_3)
- Б: Хематит (Fe_2O_3)
- В: Барит (BaSO_4)
- Г: Гьотит ($\text{FeO}(\text{OH})$)
- Д: Силициев диоксид (SiO_2)
- Е: Доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
- Ж: Анкерит ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$)

Резултатите от анализа сочат, че в изследваната проба най-високо е съдържанието на сидерит, следван от хематит и гьотит. Наличието на значителни количества желязо в оксидни и хидроксидни минерали насочва към

необходимостта от прилагане на комбинация от методи на обогатяване.

Микроскопски анализ

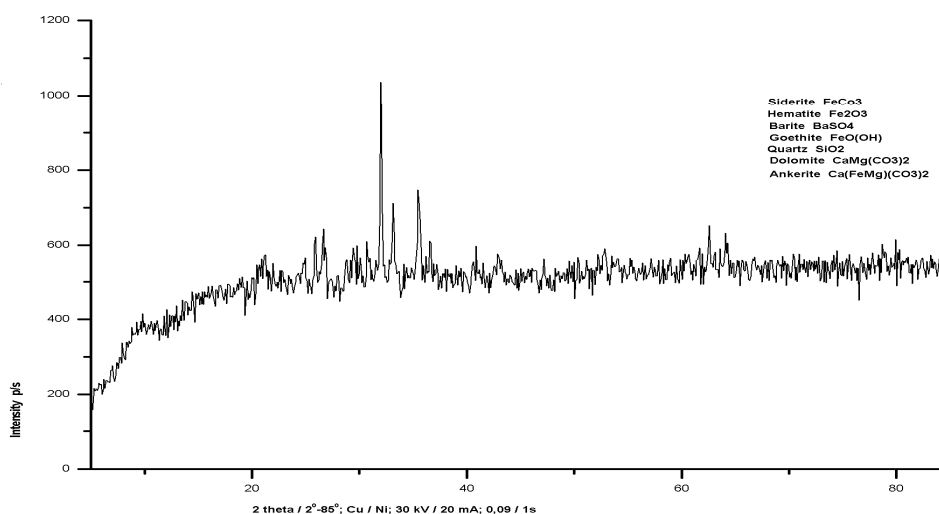
За провеждане на минераложките изследвания са изготвени препарати от материала и свързващо вещество, с което са споени, впоследствие полирани по методиката за подготовка на аншлифи. Аншлифите са наблюдавани в микроскоп с отразена светлина „Meiji Techno“, като обектите са заснети с камера към микроскопа DK 1000 и снимките са обработени с програма Infinity 1.

При направените наблюдения в полираните препарати се установяват разнообразни железни хидроксида и пирит. Пиритът има твърде ограничено разпространение и се наблюдава като единични изометрични зърна с размери около 50 μm (Фиг. 2 и 3). Не се наблюдават срастъци на пирита с други минерали.

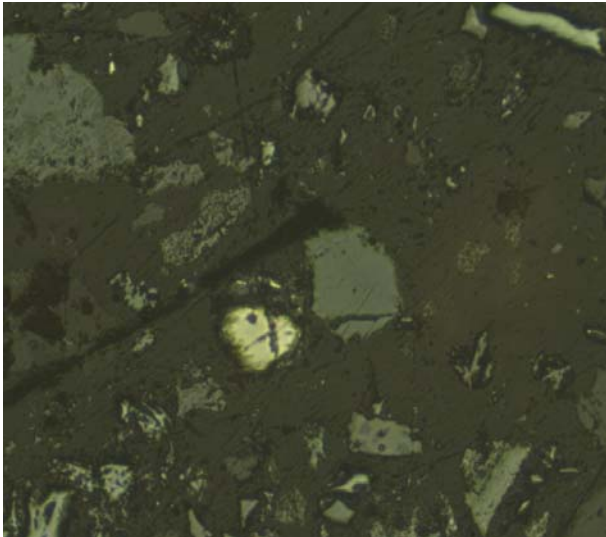
Железните хидроксида са твърде разнообразни по форма и размери. Тяхната еднозначна диагностика е невъзможна само по оптични белези. На цвят те са сиви – от светло до тъмносиви, някои от тях показват анизотропни свойства и вътрешни рефлексии. За точната им диагностика са необходими специализирани допълнителни анализи, включващи Раманова спектроскопия, количествен микросондов анализ и рентгеноструктурен анализ за някои от тях, (които показват кристални форми).

На фигури от 2 до 11 са показани различни късчета от железни оксиди и хидроксида, с разнообразни структурни особености.

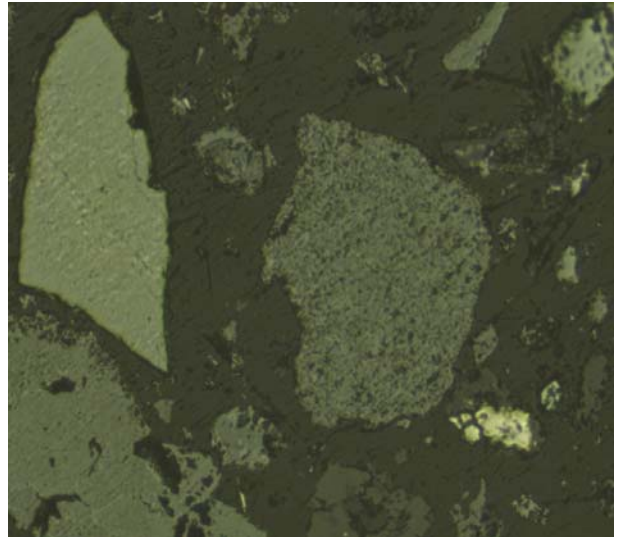
Въз основа на метода на статистическо наблюдение в зависимост от проведените минераложки изследвания, може да се направи изводът, че оптималният размер за разделяне е 45 – 60 μm . Следователно, преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала, като основната маса след смилане трябва да е между 40 и 45 μm .



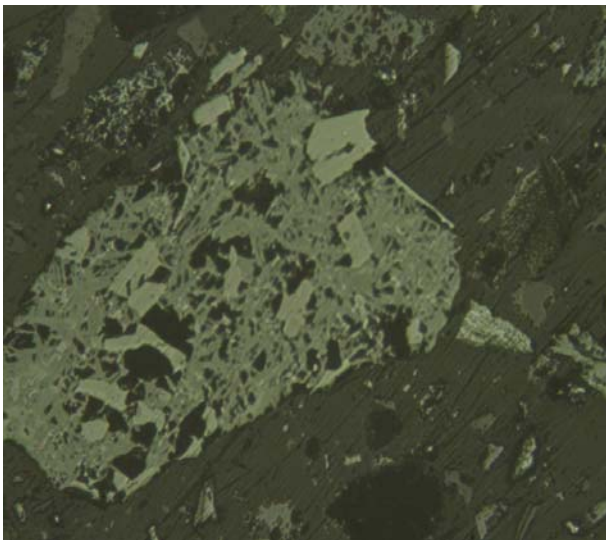
Фиг. 1. X-ray дифрактограма



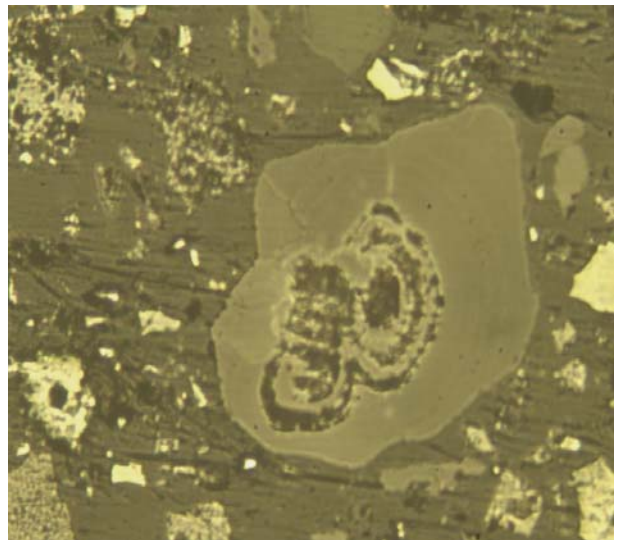
Фиг. 2. Късче от пирит (светложълто) сред железни хидроксида (светло до тъмносиво). Размер на видното поле 425 μm .



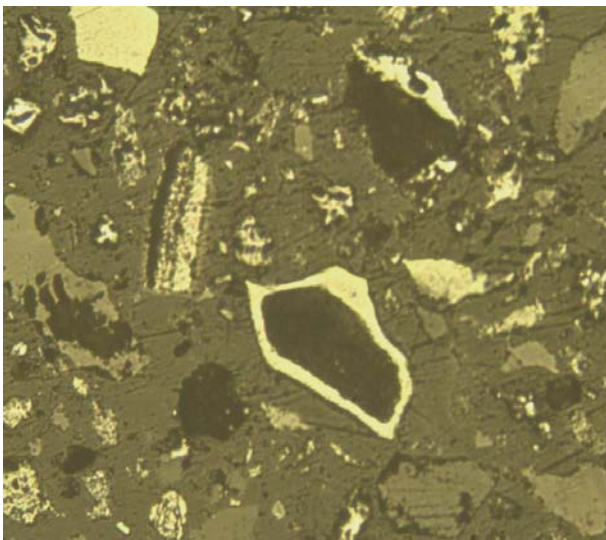
Фиг. 3. Късче от пирит (светложълто) сред железни хидроксида (светло до тъмносиво). Размер на видното поле 425 μm .



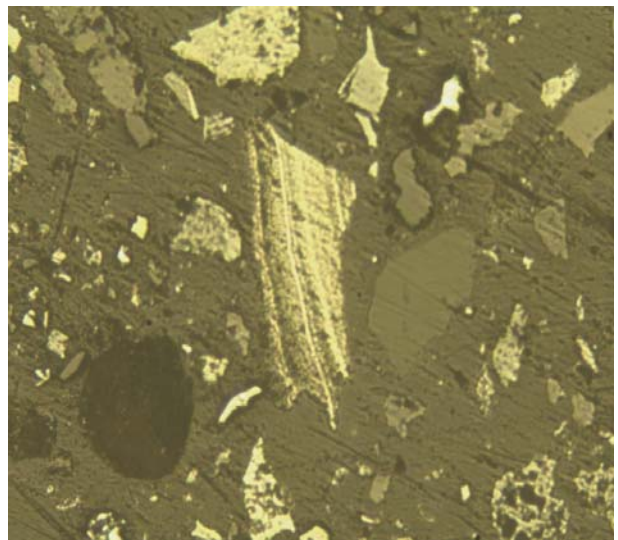
Фиг. 4. Агрегат от различни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център). Размер на видното поле 425 μm .



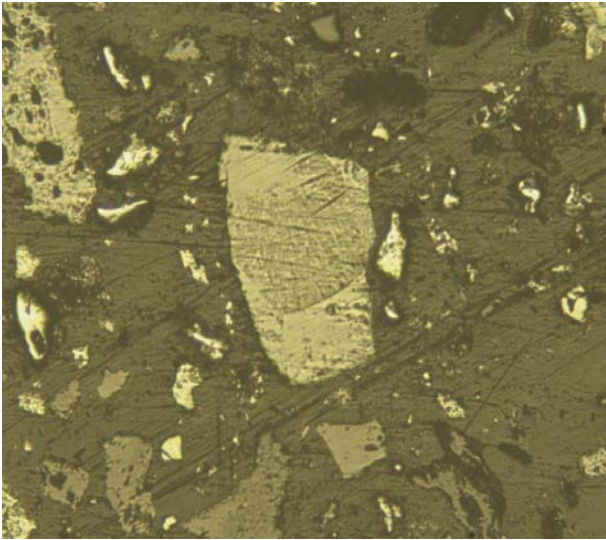
Фиг. 5. Агрегат от коломорфни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център) сред неруден минерал (светлосиво). Размер на видното поле 850 μm .



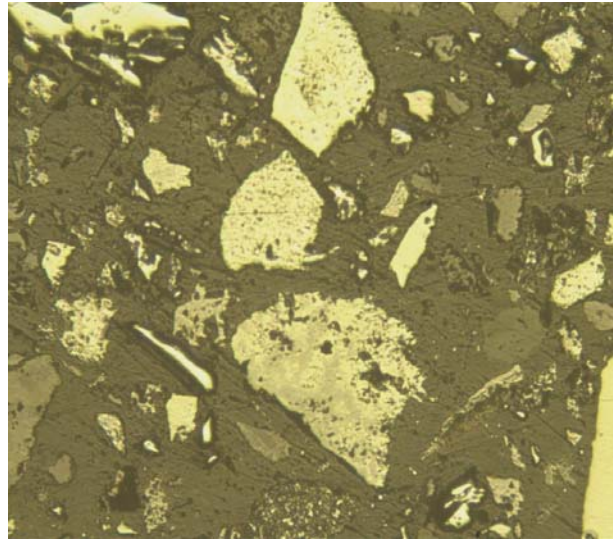
Фиг. 6. Скелетен тип структура железни хидроксида образуват кант около малка каверна, получена при излужване на минералното вещество в центъра. Размер на видното поле 850 μm .



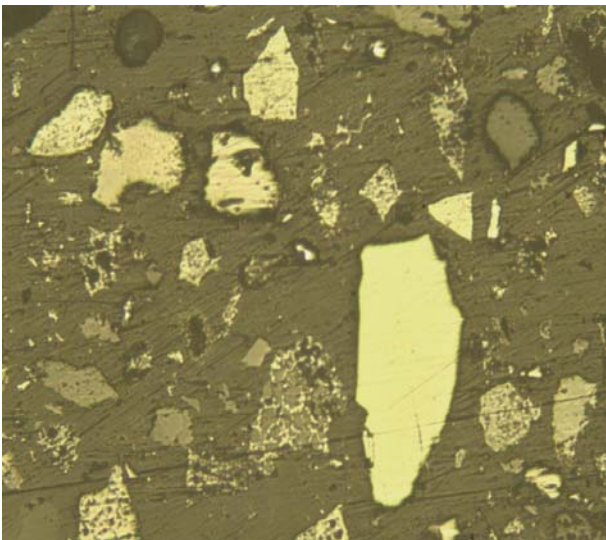
Фиг. 7. Фрагмент от ивичесто-зонален агрегат от коломорфни железни хидроксида (светло до тъмносиво, център). Размер на видното поле 850 μm .



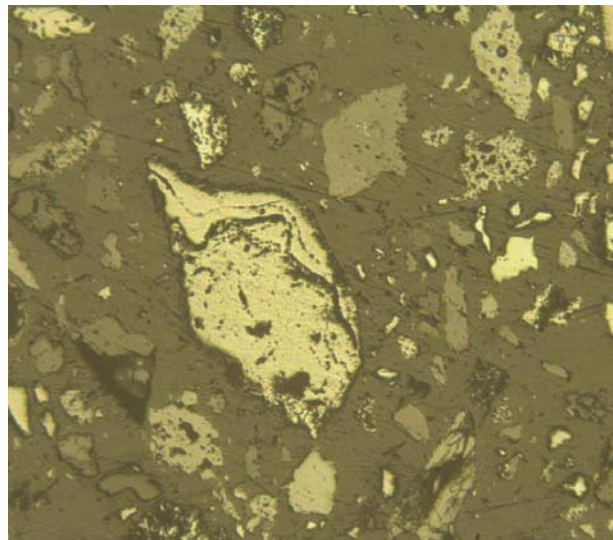
Фиг. 8. Неправилно късче от железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 9. Няколко неправилни късчета от железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 10. Сравнително хомогенно късче от хематит. Размер на видното поле 850 μm .



Фиг. 11. Неправилно късче от 2 типа железни хидроксида с частично коломорфна структура (център). Размер на видното поле 850 μm .

Изводи

Чрез проведените анализи са установени основните желязо-носещи фази и техните средностатистически размери. Резултатите сочат:

а) за получаването на кондиционен концентрат от изследвания материал е необходимо прилагането на комбинация от методи за обогатяване;

б) преди прилагането на методи за обогатяване е необходимо досмилане на материала, като максималната едрина след смилане трябва да бъде 40 - 45 μm .

Направените анализи на полиградиентния железен материал са от съществено значение за избора на ефективни методи за неговото обогатяване и повишаване на технико-икономическите му показатели.

Литература

- Вълчев, И. И., К. А. Санкева, М. М. Табакова, И. Б. Черкезов. *Металургия на чугуна*. С., Техника, 1975. -4 с., -13 с.
- Дамянов, Ж. Минераложка оценка на продуктите от полиградиентна магнитна сепарация на руди от

находище „Кремиковци“. - *Минно дело и геология*, 5, 1992. -23-28.

Дракалийски, Х. Д., Ц. П. Цанев. *Металургия на чугуна*. С., Съвместно издание на „Техника“ ЕООД и „Кремиковци“ АД, 1998. -17-18 с., -23 с.

Канурков, Г. К. *Железно-рудните находища в България*. С., Техника, 1988. -143 с.

Клисуранов, Г. С., И. М. Иванов, В. М. Антонов. Изследване на магнитните и сепарационни свойства на кремиковски шлам. – *Сборник от Юбилейна научна конференция „25 години ВМГИ“*, Варна, 1978. -343 с.

Радев, Ю. Обезпеченост на световната икономика с минерални ресурси. – *Геология и минерални ресурси*, 1-2, 2015. -29-31.

Благодарност

Работата е изготвена с финансовата подкрепа на средствата по Наредба № 9, договор ФК-014/2015. Авторът изказва благодарност на проф. д-р Страшимиров за оказаното съдействие при минераложките изследвания.

Статията е рецензирана от проф. М. Панайотова и препоръчана за публикуване от кат. „Химия“.