

# PRINOSI

STANKO ROZGAJ — SISAK

## POTREBE I MOGUĆNOSTI OPLEMENJIVANJA SLABIH ŽELJEZNIH RUDAČA

### Rezerve željeza. Eksploatacija rudnih sirovina

Prema podacima CLARKE-a i WASHINGTONA od 1923 g. potvrđenim kasnije ispitivanjima FERSMANA i BERGA (u razmaku 1924 do 1939 g.) procent željeza u gornjih 16 km litosfere bio bi oko 4,5% [2, 5, 6]. Kao većina elemenata željezo je nehomogeno raspoređeno u zemljinoj kori. Na nekim mjestima litosfere, elementi se uslijed geoloških zbivanja koncentriraju u nadprosječnim količinama obzirom na sastav cjelokupnog pojasa dotične dubine zemlje. Ovakova mjesta zovu se ležišta dotičnog elementa [5, 6]. Kada je procent željeza u nekoj stijeni iznad 25%, a kvalitativni sastav stijene povoljan za tehnološku obradu u cilju dobivanja željeza, onda ležište nazivamo korisnim, a stijena se sa stanovišta tehničara smatra željeznom rudačom.

Ako odnos procenta neke kovine u ležištu i procenta te kovine u gornjih 16 km cjelokupne litosfere označimo kao stepen koncentracije kovine, onda s obzirom na željezo dobivamo vrlo malen broj (9, ako uzmemo srednji procent Fe u ležištu oko 40%). Kod ostalih kovina, naročito olova, stepen koncentracije je neuporedivo veći, jer je njihov normalni procent u litosferi vrlo malen, a uslijed geoloških zbivanja te su kovine prodirale u gornje slojeve litosfere. Ležišta željeza u slojevima litosfere, koji su za ljude pristupačni, vrlo su česta i rasprostranjena. U dubinu sadržaj na željezu raste [2, 6].

Sva do sada poznata korisna ležišta željeza sadrže oko 16<sup>1</sup> milijardi tona [1]. Godišnje se troši u svijetu preko 120,000.000 tona željeza. Potrošnja raste danomice, a naročito u Sjevernoj Americi. U samim USA od 1940—1945 godine proizvodnja željeza iznosila je prosječno 95,000.000 tona godišnje.\* Od toga sâm lanac Müssabay Hights (Gornje Jezero) davao je u tom razdoblju prosječno 74,000.000 t., a to je oko 62% ukupne svjetske proizvodnje željeza.

<sup>1</sup> Prema procjeni Dr. M. Rechenberga (Bergbau Rundschau Jg 5 Nr. 4) sveukupne bi zalihe željeznih rudača (sa preko 25% Fe) iznosile 2,180 milijardi tona. — Uredništvo.

\* Godine 1952. 120,000.000 tona. — Uredn.

Ako pretpostavimo, da nagli razvitak tehnike posljednjih godina prouzrokuje silan porast potrošnje željeza ne samo u USA nego i na ostalim kontinentima, onda će kroz vrlo kratko vrijeme potrošnja željeza u svijetu porasti na preko 500,000.000 tona godišnje. To znači, da bi svijet — uzimajući u obzir sadašnja korisna ležišta željeza — potrošivši navedenih 16 milijardi tona željeza već za 30 godina ostao bez ove neophodno potrebne kovine.

Istina je, da se svakim danom pronalaze nova ležišta, a i tehnika prerade siromašnih i slabih ruda napreduje. Uza sve to iscrpljivanje korisnih ležišta može se dogoditi samo na neko vrijeme računajući, da će međutim biti pronađena nova ležišta tehnološki povoljnog materijala.

Osim navedenih ležišta postoje u svijetu ogromna ležišta željeza, u stijenama koje su tehnološki neuporabive. Tako na primjer stijene područja Gornjeg Jezera u USA sadrže željezo vezano za silikate. Smatra se, da bi u tim stijenama — takonitima — moglo biti oko 60 milijardi tona željeza. Također su ogromne količine — milijarde tona — željeza vezane u sedimentnim stijenama — lateritima, koje se rasprostiru na ogromnim područjima Azije i Sjeverne Afrike. Iako postotak željeza u takonitima, lateritima i drugim nekim stijenama često iznosi preko 30%, elementarni i mineralni sastav stijene ne dozvoljava nam, da ih iz perspektive savremene metalurgije željeza smatramo željeznim rudačama.

U našoj zemlji osim kvalitetnih ruda Ljubije i Vareša, te nekih manjih nalazišta imamo dva ogromna ležišta željeza i to — sedimenti Like (donekle srodni sa gore spomenutim lateritima) i ležišta u kristaliničnim škriljavcima, koja se prostiru kroz Srbiju i Makedoniju. Nepovoljni sastav i dosad neustanovljeni način tehnološke obrade ovih stijena ne dozvoljava nam, da ih smatramo rudačama, ali možda će u najskorije vrijeme ova ležišta postati dragocjena rudna rezerva željezne metalurgije Jugoslavije. Ispitivanja sa šamozitima Makedonije već su otpočela.

### Cilj oplemenjivanja

Kod proizvodnje željeza veoma je teško postaviti granicu između stijene i rudače. Kod razgraničavanja više se gleda na kvalitativni sastav rude nego na procent željeza. Ni takoniti kao ni lateriti sa preko 30% Fe, pa ni pirotin sa preko 60% Fe ne mogu se smatrati željeznim rudačama. Metalurška obrada željezne rude postavlja slijedeće uslove da je uzmemo kao rudaču:

Fe	preko 25%
S	ispod 0,25%
P	ispod 0,30%
SiO <sub>2</sub>	do 10%
CaO + MgO	ekvivalentno količini SiO <sub>2</sub>

[9]

Prethodnom obradom rude može se ista pretvoriti u visokovrijednu metaluršku sirovinu, u koliko iskopana sirovina suviše ne odstupa od gornjih uvjeta. Također se radi o tome, da li su željezo i ostale komponente povezane u rudi u obliku jednostavnih minerala ili kompliciranih spojeva, te kakav je disperzitet pojedinih komponentata u rudi. Oksidne željezne rude (željezo i ostali elementi nalaze se vezani u oksidima i karbonatima) predstavljaju najpovoljniji materijal za metaluršku obradu, a također se i oplemenjivanje ovakovih ruda provodi relativno najlakše.

Rude u kojima je željezo vezano u obliku sulfida ili silikata, ili je pak kao u lateritima koloidno dispergirano u rudnoj masi, predstavljaju problem i za oplemenjivača i za metalurga.

Iz gore navedenog možemo stvoriti zaključak, da je cilj oplemenjivanja željeznih ruda:

1) Ukloniti po mogućnosti sav sumpor i fosfor. Sulfidni sumpor uklanja se po mogućnosti flotacijom sulfida, a u manjim količinama prženjem, redukcionim prženjem i aglomeracionim prženjem. Prženjem se uklanja i sulfatni sumpor.

2) Uklanjanje suvišnog Si. Ako je  $\text{SiO}_2$  nesrazmjerno visok obzirom na ekvivalente zemljoalkalnih oksida, nastoji ga se ukloniti. U slučaju da je Si u rudi u obliku  $\text{SiO}_2$ , onda njegovo uklanjanje nije nerješivi tehnološki problem. Ako je  $\text{SiO}_2$  vezan u obliku silikata, uklanjanje je mnogo teže. U koliko je pak Si kemijski vezan sa cjelokupnim Fe u rudi, onda je samo specijalnim prženjem moguće razriješiti rudnu masu ili pak takov materijal smatramo tehnički neupotrebitim.

3) Uklanjanje ostalih metala (Mn, Ni, Ti, Cu itd.) mora se provesti prije samog taljenja rude, jer inače u samom metalurškom procesu dolazi do komplikacije (nepovoljan sastav sirovog željeza i troske, te poteškoće kod ispuštanja iz peći).

4) Povećavanje % Fe u rudi postizava se primjenjujući razne metode oplemenjivanja sa više ili manje uspjeha.

### Metode oplemenjivanja

Za razliku od ruda obojenih metala oplemenjivanje željeznih ruda je u vrlo malo slučajeva ekonomično i tehnološki provedivo.

Običnim pranjem u blataricama (»log-washer«) ili u hidrauličkim klasifikatorima postizava se u glavnom odstranjivanje gline i mulja kod oksidnih i hidroksidnih ruda. Pranje se primjenjuje veoma često na samim rudnicima.

Gravitacione metode moramo razdijeliti u: stare metode pomoću mašina taložnica i pokretnih stolova, te novije metode, oplemenjivanja u teškim tekućinama i suspenzijama (»Sink and float«) i oplemenjivanje pomoću cikloseparatora.

Taložnice se sada već rijetko primjenjuju, no ipak ih ne odstranjuju iz proizvodnje. Prednost modernih taložnica je u tome što je mehanizam usavršen u smislu odjeljivanja komponenata sa vrlo malom razlikom specifičnih težina (taložnice Pan-American). Stolovi Wilfley također su zastarjeli, ali u Americi postoje uređaji (Gornje Jezero i Alabama) gdje se još uvijek s uspjehom primjenjuju obje metode. Nije isključeno, da bi se neki naši sideriti (Samoborska Gora) dali oplemenjivati primjenivši spomenute gravitacione metode.

Oplemenjivanje u suspenzijama smatra se kao vrlo značajna metoda budućnosti. Prednosti su: jeftin pogon, lagana regeneracija suspendiranog magnetita (ako se radi s njim) i ujedno nikakov gubitak, obzirom da je u koncentratu »izgubljeni« magnetit potpuno pozitivna primjesa. Nedostaci ovog postupka su slijedeći: potrebno je obrađivati rudaču sa minimalnim diametrom čestica 5 mm  $\phi$ , a oolitne rude je potrebno usitniti do ispod 2 mm  $\phi$ , ako želimo zrna osloboditi rudne mase. Laboratorijskim pokusima [1, 4] uspjele su oplemeniti rude sa veličinom zrna 3 mm  $\phi$ . Velike poteškoće predstavlja također sijanje sitnog materijala. Ovom metodom radi Müssabay, USA. I kod nas se namjerava izgraditi ovakovo postrojenje sa magnetitnom suspenzijom.

Kombiniranjem gravitacije i centrifugalne sile postizavaju se kod oplemenjivanja važni rezultati (»Hydrotator«, Humphrey-vitlo, te cikloseparator.) [1]. Djelovanjem obih sila veoma se povećava inače mala razlika specifičnih težina pojedinih komponenata rude, dakle povećava se selektivitet.

Gore navedene metode dolaze u obzir za oksidne rude željeza sa što jasnije izraženim fizičkim karakteristikama pojedinih komponenata rude.

Flotiranje željeznih ruda posvećuju danas u USA vrlo mnogo vremena i novaca. Možda će ova, za ostale rudače savršena metoda, biti također i za oplemenjivanje slabih željeznih ruda spasnosna i omogućiti iskorišćavanje milijardnih rezervi za sada još samo željezovitih stijena. Državne i privatne rudarske, metalurške i tehnološke ustanove (Bureau of Mines, Tuscaloosa Alabama, Tehnološki institut u Massachusetts-u) te pojedine industrijske tvrtke USA, koje uzdržavaju vlastite institute (Denver Equipment Company, American Cyanamid) posvećuju već godinama ovom problemu najveću pažnju [1, 3, 4].

Prema upotrebi flotacionih kolektora i kombinacijom tehnološkog postupka može se provesti flotacija željeznih minerala ili pak jalovine. Najobičnija, anionska flotacija željeznih minerala, koja se provodi pomoću sapuna i masnih kiselina u raznim medijima vrlo je osjetljiva, traži određeni sastav rude i pogonske vode, te potpuno očišćenje pulpe od mulja. Iskorišćenje je slabo. Pozitivne rezultate dobio sam jedino kod flotiranja siderita Trgovske gore (Bešlinac), koji je sadržavao visoki postotak  $\text{SiO}_2$  (halda Zrin,

21%  $\text{SiO}_2$ , 30% Fe kao  $\text{FeCO}_3$ ). Pasiviranjem  $\text{SiO}_2$  sa manjom količinom  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , te u jako alkalnom mediju (kod  $\text{pH} = 9$ ) flotirao se siderit uspješno sa preko 85% iskorišćenja. U koncentratu je porast postotka Fe iznosio svega 4% (34% Fe), ali postotak  $\text{SiO}_2$  paq je na 12,5%, a to je skoro zadovoljavajuće. Mislim, da će se sideriti ovim metodama moći povoljno oplemenjivati, naročito upotrebljujući kao kolektore sapune zasićenih masnih kiselina sa ispod 10 C-atoma. Nije isključeno, da se u sličnim slučajevima s uspjehom primijene i neki drugi anionski kolektori, možda srodni višim ksantogenatima [7, 8].

Mnogo je interesantnije flotiranje željeznih minerala sa kationskim kolektorima (organske soli kvarternog amonija). Aktivacija minerala je dobra, ali selektivnost izostaje. Nažalost ti kolektori nemaju za sada industrijske primjene radi njihovih visokih cijena.

Slična ovoj posljednjoj je kationska flotacija jalovine. Minerali jalovine aktiviraju se pomoću raznih alkil-amina, njihovih halogenida, piridinskih derivata itd. I ova je metoda zabačena radi skupocje kolektora, a također i radi uskih granica uspješnog flotiranja.

Najviše se ispituje [1, 7] anionska flotacija jalovine, koja i daje najviše uspjeha. Minerali jalovine aktiviraju se pomoću metalnih iona (Fe, Ca, Ba, Pb, Zn, Cu itd.) u raznim  $\text{pH}$  (koji ovise o optimalnom djelovanju iona aktivatora), dok se u isto vrijeme oksidi željeza depresiraju pomoću škroba, CaO, lignin-sulfonata itd. I ovdje kao kolektori služe sapuni i masne kiseline uz eventualni dodatak flotacionih ulja. Za ovo flotiranje nisu se još pronašli povoljni kolektori, svakako će veliku ulogu odigrati razni viši derivati ugljikovodika alifatskog i cikličkog reda, te također sastojine prirodnih i sintetskih, biljnih i mineralnih ulja.

Anionskom flotacijom jalovine biti će moguće oplemeniti limonite sa velikim procentom  $\text{SiO}_2$ . Već nekoliko ispitivanja, koja sam vršio u cilju oplemenjivanja rude Vardište, a također i rude Vareš, pokazalo je, da je uklanjanje  $\text{SiO}_2$  moguće u jako alkalnom mediju sa upotrebom gore spomenutih aktivatora i kolektora. Kombinacijom sa magnetnom separacijom uspjelo mi je iz sirovine sa 30% Fe dobiti koncentrat sa 40% Fe i znatno smanjenim sadržajem  $\text{SiO}_2$ .

Magnetno oplemenjivanje veoma je važna i vrlo uobičajena metoda, iako se s uspjehom oplemenjuje samo magnetitna ruda. Ostale oksidne rude moraju se prethodno pržiti u cilju pretvaranja željeznih oksida u magnetit. Ovo prženje je za sada vrlo slabo riješenje problema, ali se u ovu metodu polažu u USA velike nade, jer je oplemenjivanje jeftino, a koncentracije vrlo dobri [1].

Spomenute metode praktično se kombiniraju u cilju postavljanja efikasnog tehnološkog procesa. Ispitivanje oplemenjivanja naših slabih željeznih ruda i željezovitih stijena tek je na početku.

Obzirom na ogromno povećanje proizvodnje željeza poslije rata u našoj zemlji, koje je rezultat proširivanja i novo izgrađenih uređaja za metalurgiju željeza, nastoji se osigurati dovoljno rezervi. Zato je pitanje oplemenjivanja šamozita, željezovitih boksita, slabih limonita itd. u Jugoslaviji od primarnog značenja, i svakim danom sve aktuelnije i neodložnije.

#### LITERATURA

1. P. E. HENRY, Izvještaj o preradi vanju željezne rude u USA (prevod s franc., publikacija IRSID B-6 1948.)
2. FERSMAN, Geochemische Migration der Elemente
3. \* \* Benefication of Iron ores by flotation (USA, Bureau of Mines march 1945.)
4. Testing For Sink-Float Separation (Engineering and Mining journal, june 1951.)
5. MILOVANOVIĆ-ILIĆ, Geologija za rudare, Beograd 1950.
6. CISSARTZ, Nauka o rudnim ležištima (prev. s njem., Beograd 1951.)
7. ROZGAJ, Oplemenjivanje rude Bešlinac I. i II. (izvještaj upravi Željezare Sisak) 1951.
8. ROZGAJ, Teorija kolektorskog djelovanja ksantogenata (Metalurgija, 1950 br. 1)
9. ŠAHOV, Metalurgija, Moskva 1948.

*Stanko Rozgaj, Sisak*

#### NOTWENDIGKEIT UND MÖGLICHKEIT DER BEREICHERUNG EISENARMER ERZE

#### ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser stellt die verschiedenen, besonders amerikanischen Methoden der Bereicherung eisenarmer Erze dar und weist darauf hin, dass auch für die eisenarmen Erze Jugoslawiens — lateritverwandte Erze aus Lika und jene aus Serbien und Mazedonien — eine solche Bereicherung notwendig ist.

Die Versuche, welche er durch Flotation der  $\text{SiO}_2$  — reichen Siderite aus Trgovska gora (Bešlinac) mittels einer kleinen Menge  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in einem stark alkalischen Medium ausgeführt hat, zeigten eine Fe-Anreicherung um 4% und eine Verminderung des  $\text{SiO}_2$  auf 12,5%.

Bei der Kombination der Flotation mit der magnetischen Separation der  $\text{SiO}_2$  — reichen Erze von Vardište und Vareš hat er von dem 30%-igen Rohmaterial ein 40%-iges Konzentrat mit sehr vermindertem  $\text{SiO}_2$  — Gehalt bekommen.

Er weist darauf hin, dass die Frage der Veredelung der Chamosite, eisenführender Bauxite und Limonite in Jugoslawien von erstrangiger Bedeutung ist.