

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ РУД МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, А.И. Пашкеев, К.И. Невраева

CHANGE OF PHASE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF CHROMIC ORES OF THE RAI-IZ DEPOSIT DURING OXIDIZING ROASTING

I.J. Pashkeev, G.G. Mikhailov, A.I. Pashkeev, K.I. Nevraeva

Представлены результаты исследований кристаллохимических превращений и диффузионных процессов, протекающих в хромовых рудах в окислительных условиях изотермического обжига при 900, 1000 и 1100 °С. Установленные закономерности позволяют разработать способ обогащения руды с извлечением примесных полезных элементов и увеличить соотношение Cr/Fe в концентрате.

Ключевые слова: хромовые руды, фазовый состав, окислительный обжиг.

The article represents the results of research of crystal-chemical transformations and diffusion processes occurring in chromic ores during the oxidizing conditions of the isothermal roasting at 900, 1000 and 1100 °C. The established patterns allow to develop the method of ore enrichment with extraction of useful impurity elements and to increase the ratio of Cr/Fe in a concentrate.

Keywords: chromic ores, phase composition, oxidation roasting.

Производство феррохрома на ОАО «ЧЭМК» в настоящее время базируется на рудах месторождения «Центральное», расположенного в пределах массива Рай-Из. Минералогическая характеристика руд, приведенная в реестре хромитопроявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала [1], дает общую информацию о содержании основных компонентов в сырье, поступающем в технологический передел. Содержание Cr_2O_3 лежит в пределах 5,92–48,75 % при среднем значении Cr_2O_3 в руде – 30,92 %. Отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ равно 2,0–4,4; среднее – 2,7. Тип руд месторождения «Центральное» по содержанию хромшпинелида характеризуется от убоговкрапленных до густовкрапленных и сплошных. Тип руд по составу хромшпинелида – высокохромистый магнезиальный. Попутные полезные элементы – металлы платиновой группы (МПГ), г/т: Pt – 0,033–2,0; Pd – 0,02–0,70 и 0,21–1,35; Rh – до 0,10; Os – 0,09–0,14; Ir – 0,058–0,062. Для разрабатываемого в настоящее время месторождения «Центральное» сделана оценка стоимости МПГ, которая составляет примерно 25 % стоимости хромовых руд [2]. В хромовых рудах этого месторождения содержится до 100 т МПГ, концентрация которых колеблется от 1,456 г/т в средневкрапленных и до 2,3 г/т в густовкрапленных. Месторождения платины с таким же содержанием МПГ 1–4 г/т с успехом разрабатываются в Австралии, Канаде, Зимбабве, Финляндии и других странах [3]. На десятом Международном кон-

грессе ферросплавщиков (INFACON–X, 2004 г.) был сделан доклад об извлечении МПГ из руд при производстве феррохрома в Южной Африке [4]. В нашей работе по исследованию условий глубокой переработки хромовых руд массива Рай-Из установлено также содержание оксида никеля 0,15–0,40 % и МПГ в количестве 1–2 г/т [5]. Таким образом, хромовые руды массива Рай-Из по химическому составу, структуре и сопутствующим элементам существенно отличаются от других руд, на которых десятилетиями отрабатывались технологические приемы выплавки хромистых сплавов. Это обстоятельство требует дополнительного изучения металлургических свойств руд новой рудной базы и разработки технологий их обогащения с извлечением сопутствующих элементов. Представленная геолого-минералогическая характеристика относится не только к рудам Рай-Из, но и к другим ультрабазитовым массивам этого региона – Сыум-Кеу, Войкаро-Сынинскому, Хосаятскому. Назревшая необходимость дополнительных исследований руд Полярного Урала и разработки технологий их переработки сформулирована также в федеральной программе на 2010–2020 гг. «Урал Промышленный – Урал Полярный» [6].

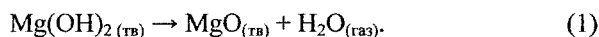
Исследованием превращений в хромшпинелидах при окислительном обжиге и взаимодействия хромшпинелидов с магнезиальными силикатами в минувший полувек период занимались многие авторы. В выполненных исследованиях ста-

вились различные цели, использовались разнообразные экспериментальные методики, и, несмотря на большой объем выполненных работ, многие вопросы кристаллохимических превращений остались без экспериментально доказанного ответа.

В исследованиях кристаллохимических превращений и процессов, протекающих при окислительном обжиге в хромовых рудах месторождения «Центральное» применялись современные методы физико-химического анализа, которые в совокупности дают достаточно полную и достоверную информацию. Термовесовой анализ хромовой руды выполнен на дериватографе Q-1500Д, позволяющем исследовать превращения в различных атмосферах до 1500 °С. На рис. 1 и 2 приведены результаты термовесового анализа проб руды, составы которых приведены в таблице.

Дериватографический анализ исследуемых образцов в атмосфере аргона показал, что руда претерпевает ряд последовательных превращений:

1. 375–475 °С – происходит разложение брусита:

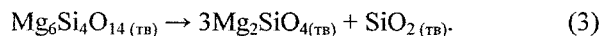


По убыли массы определено, что в образцах РИ-Ц1 и РИ-Ц3 содержание брусита 8,2 % и 2,1 % соответственно. Поэтому и пики на линии DTA, соответствующие тепловому эффекту процесса разложения, различной величины. Это одна из отличительных особенностей хромовых руд массива Рай-Из от других, в том числе и от казахских.

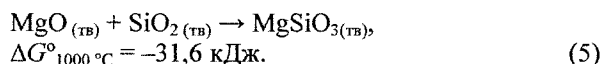
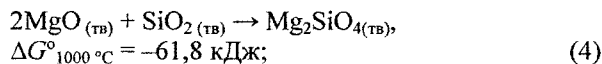
2. 550–690 °С – разложение серпентина с выделением воды:



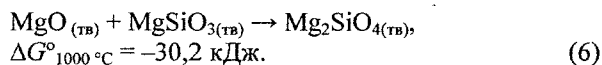
3. 800–850 °С – распад обезвоженного серпентина с выделением фазы SiO₂ и форстерита. Выделение фазы происходит без изменения массы образца:



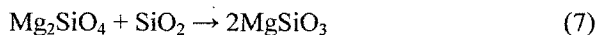
4. 1000–1500 °С – протекает твердофазное взаимодействие продуктов распада брусита и обезвоженного серпентина с образованием метасиликата и ортосиликата магния (форстерита) [7]:



Возможно также образование форстерита в широком интервале температур по реакции [7]:



Эта реакция протекает при окислительном обжиге хромовой руды и приводит к изменению состава вмещающей породы. Авторы работы [7], исследуя пиросиликатные процессы, в частности для системы MgO–SiO₂, делают вывод о том, что независимо от содержания MgO и SiO₂ в реакционной смеси первичным и устойчивым является образование форстерита (Mg₂SiO₄), и это установлено результатами фундаментальных работ в области огнеупоров. Реакция образования метасиликата магния из форстерита и выделившегося SiO₂ при распаде обезвоженного серпентина:



Химический состав хромовой руды массива Рай-Из месторождения «Центральное», мас. %

Проба	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	NiO
РИ-Ц1	36,42	8,73	2,68	6,62	26,57	12,25	н. о.*
РИ-Ц2	41,94	9,55	3,30	7,58	23,55	10,26	н. о.
РИ-Ц3	49,68	10,95	2,99	7,00	20,38	7,06	н. о.
РИ-Ц4	40,23	12,64	н. о.	7,69	25,00	10,77	0,18

* н. о. – содержание не определялось.

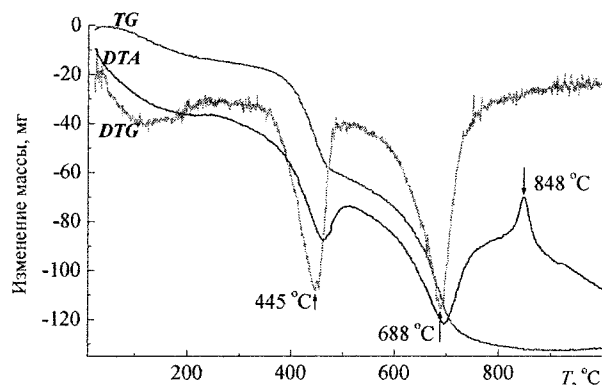


Рис. 1. Дериватограмма руды РИ-Ц1, $m = 2$ г; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. TG – изменение массы, DTA – контроль теплового эффекта превращения, DTG – скорость превращения. 445 °С – распад брусита, 688 °С – разложение серпентина, 848 °С – выделение фазы SiO₂

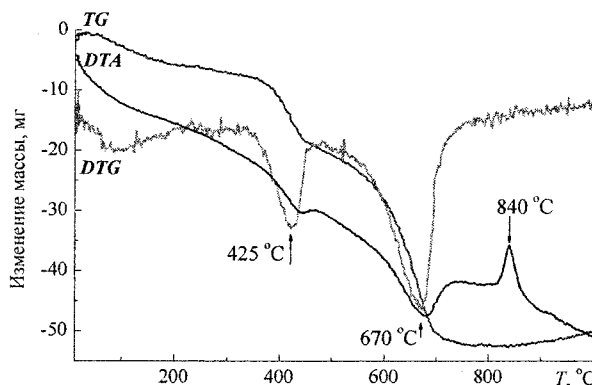


Рис. 2. Дериватограмма руды РИ-Ц3, $m = 2$ г; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Обозначения как на рис. 1. 425 °С – распад брусита, 670 °С – распад серпентина, 840 °С – выделение фазы SiO₂

может протекать только при низких температурах, но при температурах обжига хромовой руды, более 800 °С, термодинамически невозможна [7].

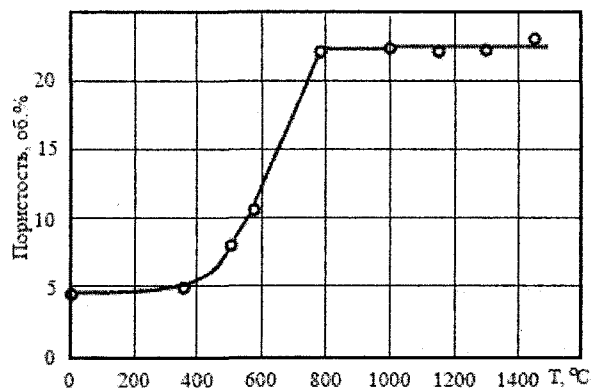


Рис. 3. Изменение пористости образца руды РИ-Ц1 при нагреве до 1500 °С со скоростью 15 °С/мин [8]

В процессе нагрева руды до 1500 °С, сопровождающимся удалением воды из кристаллической решетки вмещающей серпентиновой и хлоритовой породы, происходит увеличение ее пористости в 4–5 раз по сравнению с исходной. Основной размер пор – 0,5–10 мкм. Увеличение пористости происходит в интервале температур 350–800 °С, и при дальнейшем нагреве до 1500 °С пористость практически не изменяется, рис. 3 [8].

Рассмотренными процессами, протекающими в динамическом режиме нагрева, не ограничиваются превращения в хромовых рудах. Для исследования кристаллохимических превращений в хромшпинелиде и вмещающей породе, а также взаимодействия между ними в стационарном процессе окислительного обжига из большого куска руды нарезают образцы кубической формы с ребром 20 мм. Тип руды по содержанию хромшпинелидов – густовкрапленный, химический анализ с содержанием NiO приведен в таблице. Образцы

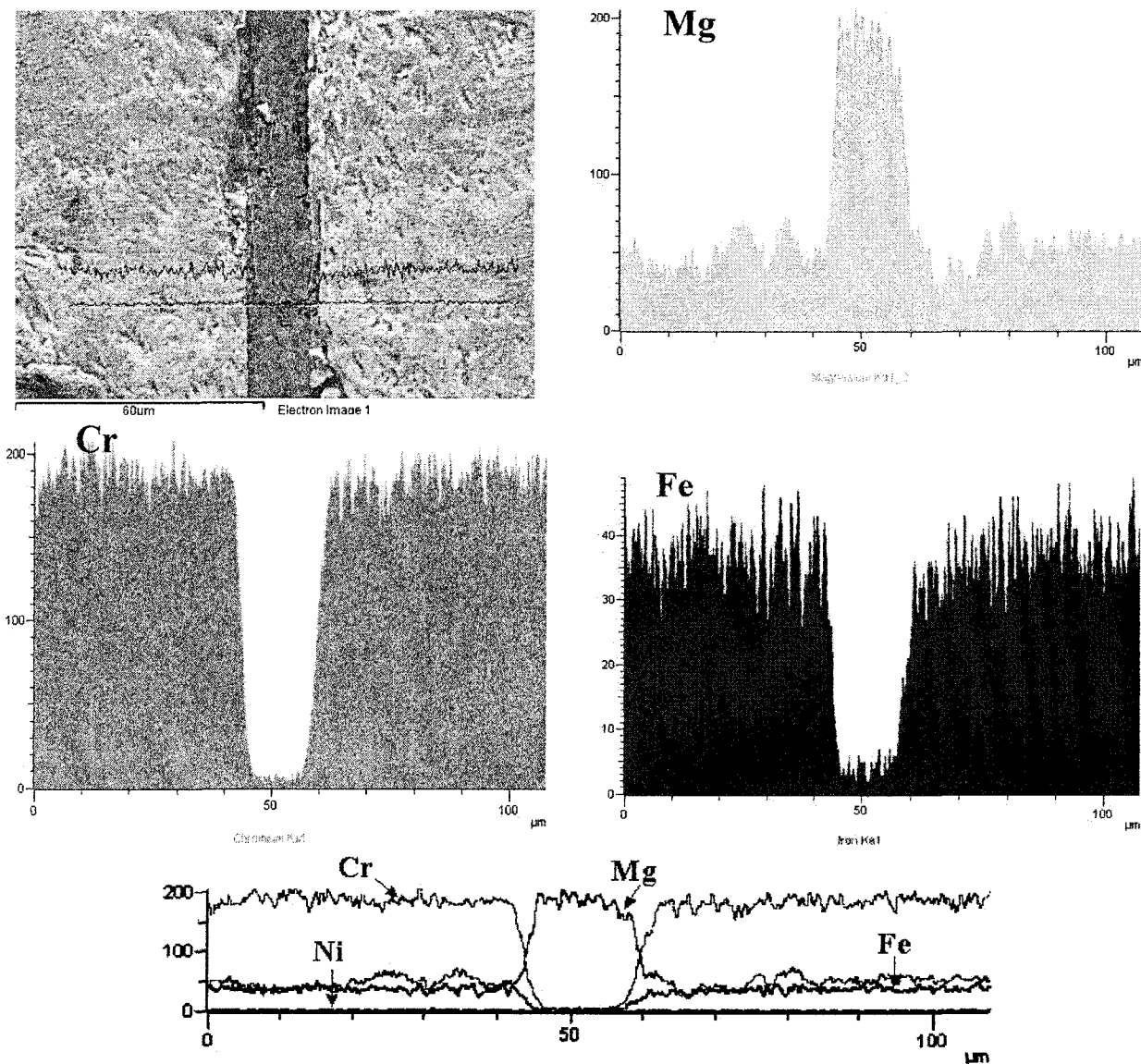


Рис. 4. Результаты линейного сканирования образцов исходной хромовой руды Рай-Из

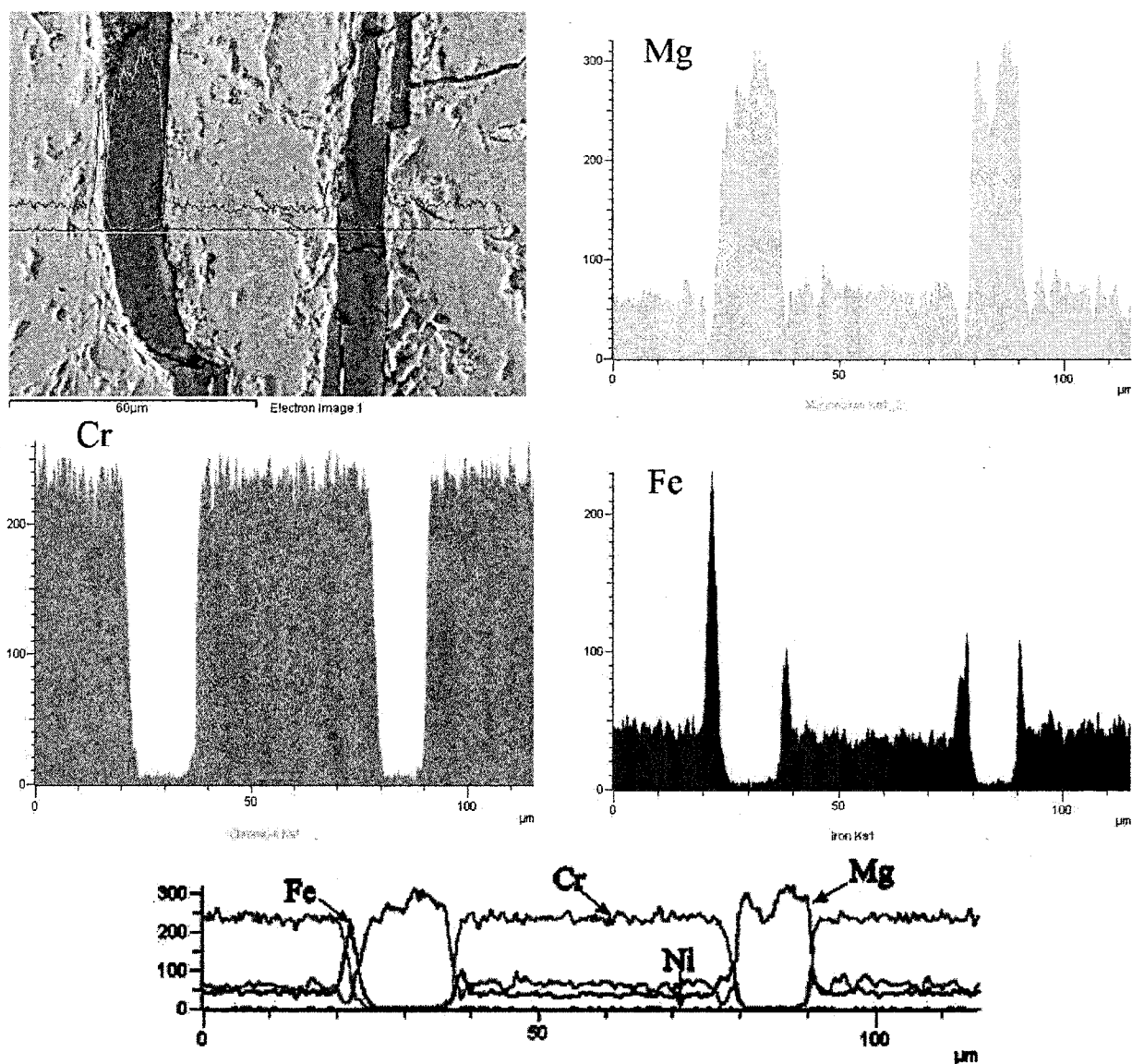


Рис. 5. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С без изотермической выдержки

нагревали в муфельной печи от комнатной температуры до температуры обжига со скоростью 12 °С/мин. Через каждый час изотермической выдержки вынимали один образец для анализа. Исследовались кристаллохимические превращения в образцах руды при 900, 1000 и 1100 °С и продолжительности изотермической выдержки до 16 часов. После обжига образцы разрезали на 2 части, из которых готовили шлифы для микрорентгеноспектрального (МРС) анализа на электронном микроскопе JSM-6460LV. Сопоставление результатов линейного сканирования исходной руды до и после окислительного обжига в течение 8 часов можно сделать по рис. 4–6.

При окислительном обжиге происходит диффузия катионов железа и магния из хромшпинелида к границе раздела «хромшпинелид – магниевый силикат». В образцах после обжига в окислительной атмосфере наблюдается увеличение концен-

трации оксида железа (Fe^{3+}) в слое хромшпинелида, сопряженного с магниевым силикатом вмещающей породы. Образование фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при окислительном нагреве хромшпинелида руд Кемпирсайского массива описано по оптическим признакам и результатам рентгенофазового анализа в работах Л.И. Карякина и П.Д. Пятикопа [9–11]. Впервые наблюдалось в высокотемпературном микроскопе: при 300 °С – выделение фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при 1000 °С – образование магнетита [11]. Диффузия катионов железа протекает быстро $D_{\text{Fe}^{2+}} = (0,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, и по достижении температуры обжига (через 70 мин) концентрация железа на границе с магниевым силикатом заметно увеличивается, о чем свидетельствуют концентрационные пики на линии сканирования (рис. 5). С увеличением времени обжига количество железа на границе с магниевым силикатом увеличивается при одновременном понижении его в хромшпине-

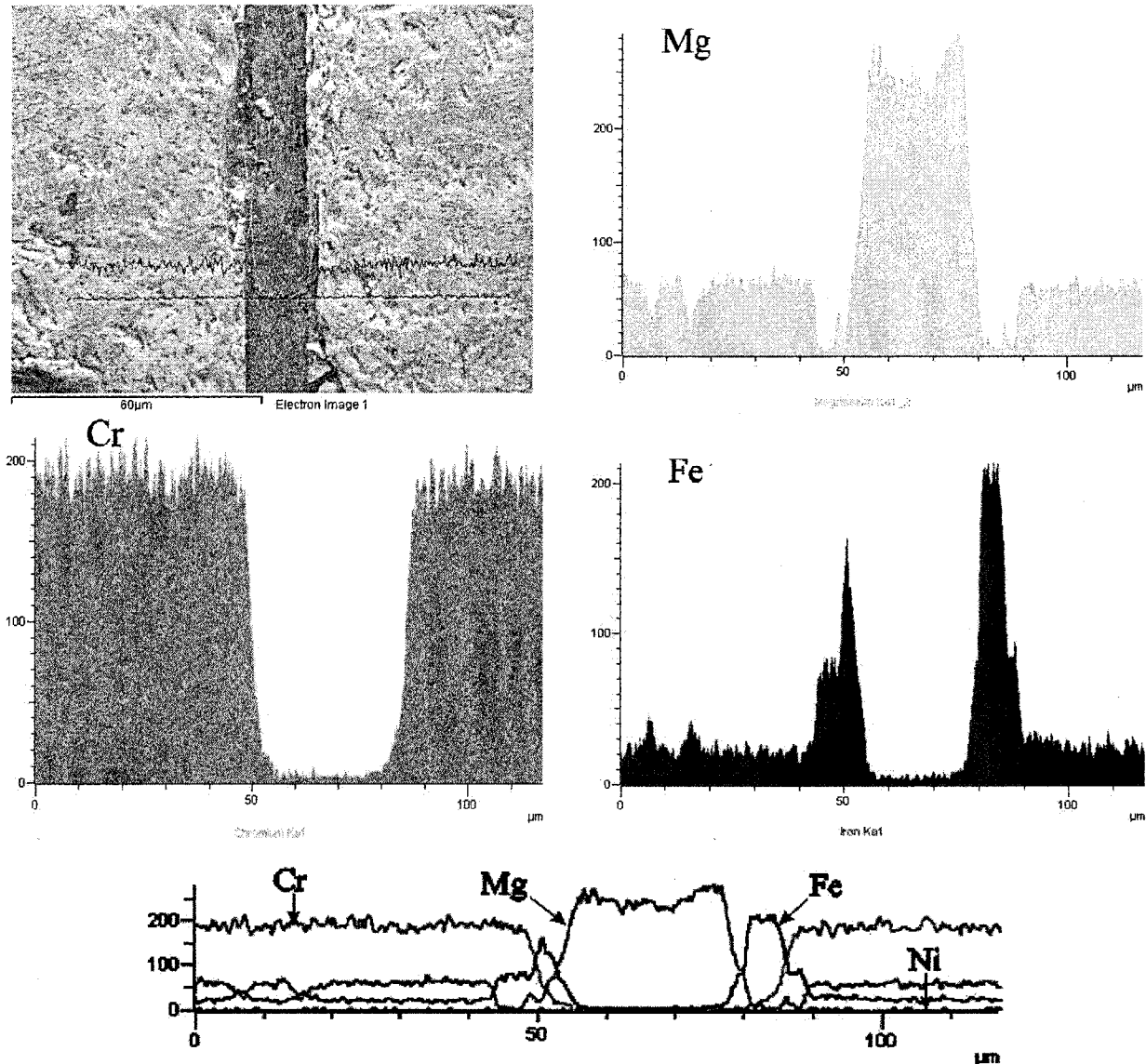
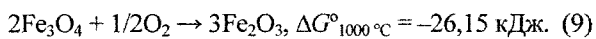


Рис. 6. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1000 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 8 часов

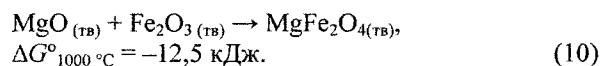
лиде (рис. 6). В слое хромшпинелида, граничащем с магниевым силикатом, протекают последовательно реакции окисления FeO и Fe₃O₄:



Параллельно с диффузией катионов железа из хромшпинелида и окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ протекает диффузия магния из хромшпинелида в магниевый силикат с образованием форстерита (6). Диффузия магния в магниевый силикат подтверждается МРС анализом. На линии сканирования (рис. 6), между хромшпинелидом и магниевым силикатом концентрация магния в хромшпинелиде упала практически до нуля в слое порядка 10 мкм. В магниевом силикате руды массива Рай-Из молярное отношение MgO к SiO₂ колеблется в пределах 1,17–1,36, что свидетельствует о наличии фаз MgSiO₃ и Mg₂SiO₄. Для исследуемой руды исход-

ное отношение MgO/SiO₂=1,36 в магниевом силикате возросло до 1,78 через 12 часов обжига, а содержание MgO с 45,69 до 52,00 %. Образующийся в результате твердофазной реакции форстерит является крайним членом изоморфного ряда Mg₂SiO₄–Fe₂SiO₄.

Взаимодействие форстерита с Fe₂O₃ приводит к образованию железистого форстерита, содержание железа в котором определяется температурой и временем обжига. Рентгенофазовым анализом установлено, что в продуктах обжига хромовой руды появилась новая фаза – феррит магния, образование которого можно описать уравнением:



Результаты экспериментального исследования взаимодействия MgO и Fe₂O₃ приведены в работе [9]. При окислительном обжиге прессованных образцов, состоящих из хромшпинелида, MgO и маг-

ниевое силиката, Л.И. Карякиным и П.Д. Пятикопом установлена диффузия оксида железа только в зерна MgO , а при отсутствии оксида магния – в магниевые силикаты [9]. Количество образовавшегося $MgFe_2O_4$ в пробе руды нами определялось на магнитометре «Магнит-6», предварительно откалиброванном по ферриту магния. Изменение содержания феррита магния в руде при окислительном нагреве до $1050\text{ }^\circ\text{C}$ показано на рис. 7.

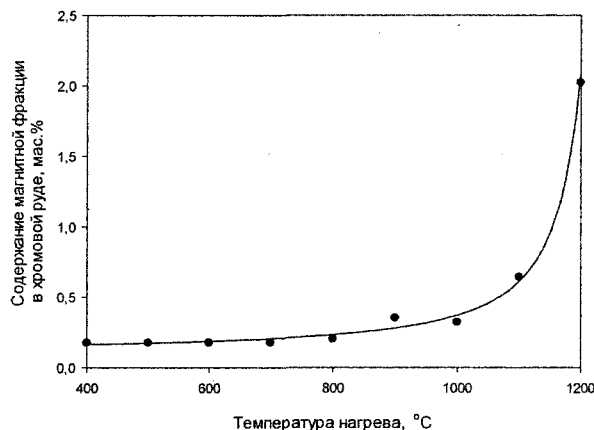


Рис. 7. Изменение содержания феррита магния в хромовой руде при окислительном нагреве до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагрева $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

В интервале температур $800\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит интенсивное образование феррита магния, количество которого зависит от температуры и времени выдержки. Например, при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ обжига содержание $MgFe_2O_4$ по достижении температуры обжига увеличивается с $0,52$ до $1,4\%$ за 5 часов. Таким образом, образование феррита магния сопровождается изменением содержания оксидов железа и магния в кристаллической решетке хромшпинелида. В результате окислительного обжига в интервале температур $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение содержания железа в хромшпинелиде исследуемой руды с $13,0$ до $7,8\%$ (рис. 8). За счет уменьшения железа при неизменном со-

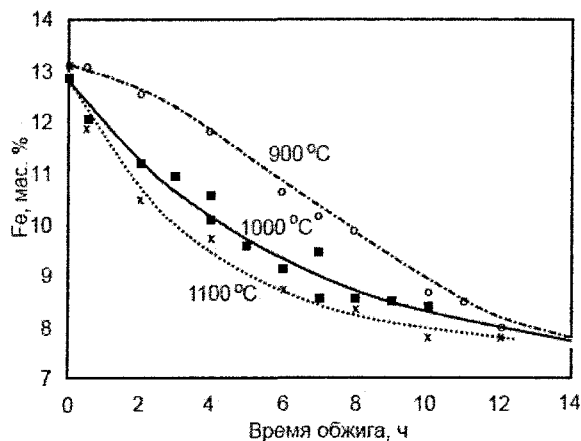


Рис. 8. Изменение содержания железа в хромшпинелиде от времени изотермического обжига в окислительных условиях при различных температурах

держании хрома отношение Cr/Fe в хромшпинелиде возрастает с $2,8\text{--}3,2$ до $6,0\text{--}6,5$ (рис. 9).

Параметр кристаллической решетки хромшпинелида (a) при окислительном обжиге изменяется с $8,299\text{ \AA}$ до $8,315\text{ \AA}$, что связано с увеличением количества хрома в хромшпинелиде.

Увеличение магнитной восприимчивости вмещающей породы хромшпинелида в результате кристаллохимических превращений при окислительном обжиге хромовой руды является обоснованием схемы ее магнитного обогащения [12].

В результате окислительного обжига и магнитной сепарации выделяется хромовый концентрат и ценные сопутствующие элементы – Ni и металлы платиновой группы (МПГ). Ферриты магния и никеля совместно с МПГ концентрируются в магнитной фракции, а хромовый концентрат – в немагнитной. В хромовой руде МПГ химически не связаны с вмещающей породой и являются металлическими включениями в магниевом силикате, который разрыхляется при обжиге и легко отделяется от самородной платины при дроблении. Другим фактором, способствующем извлечению платины, является ее состав. В платине содержится железо в различных количествах, что придает ей магнитную восприимчивость после окислительного обжига, достаточную для отделения от пустой породы в магнитных полях. На рис. 10 показаны включения платины, обнаруженные в образцах при их исследовании после окислительного обжига на электронном микроскопе JSM-6460LV.

Таким образом, при исследовании кристаллохимических превращений в хромовой руде и изменения ее физических свойств в результате окислительного обжига экспериментально установлено:

- снижение содержания оксида железа в хромшпинелиде при неизменном содержании в нем оксида хрома приводит к повышению отношения Cr/Fe и увеличению параметра (a) кристаллической решетки с $8,299\text{ \AA}$ до $8,315\text{ \AA}$;
- Fe^{2+} диффундирует из хромшпинелида к меж-

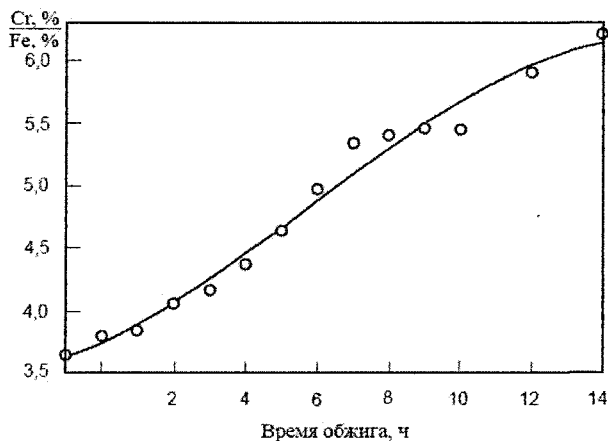
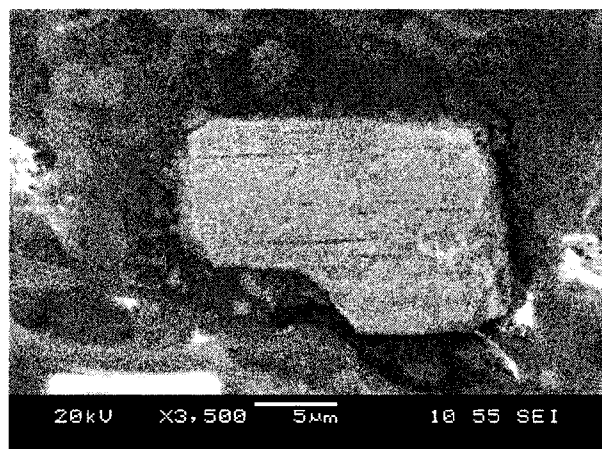
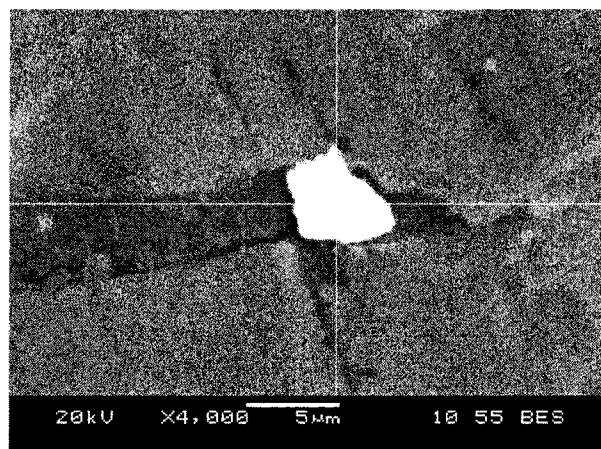


Рис. 9. Изменение отношения Cr/Fe в хромите в результате окислительного обжига от времени изотермического обжига при $1000\text{ }^\circ\text{C}$



а)



б)

Рис. 10. Включения платины в хромовой руде: а) Pt – 92 мас.%; б) Pt – 97,46 мас.%

фазной границе «хромшпинелид–магнийселикат» и окисляется до Fe^{3+} , $D_{Fe^{2+}} = (0,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$;

– оксид магния диффундирует из хромшпинелида в магнийселикат вмещающей породы с образованием форстерита;

– образование феррита магния и магнетита в сопряженных слоях магниевого силиката и хромшпинелида приводит к появлению магнитной восприимчивости в цементирующей породе хромовой руды.

Установленные кристаллохимические превращения в хромовой руде и сопровождающие их физико-химические изменения при окислительном обжиге являются обоснованием схемы переработки хромовой руды для получения высококачественного хромового концентрата и извлечения из хромовой руды ценных сопутствующих элементов.

НИР проведена в рамках реализации научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)».

Литература

1. Реестр хромитопоявлений в альпипитонных гипербазитах Урала / Б.В. Первозчиков, Л.Д. Булыкин, И.И. Попов и др. – Пермь: КамНИИКИГС, 2000. – 474 с.
2. Грейвер, Т.Н. Хромитовые платиносодержащие руды – перспективный минерально-сырьевой источник платиновых металлов / Т.Н. Грейвер, О.Н. Тихонов, Г.В. Петров // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1999. – № 3. – С. 17–24.
3. Котляр, Ю.А. Металлургия благородных металлов: в 2 кн. / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко. – М.: МИСиС. Изд. дом «Руда и металлы», 2005. – Кн. 2. – 392 с.
4. Cramer, L.A. The impact of Platinum production from UG-2 ore on ferrochrome production in South Africa / L.A. Gramer, J. Basson, L.R. Nelson // INFACON-X. – 2004. – №1. – P. 47–59.
5. Пашкеев, А.И. К вопросу о комплексной переработке хромовых руд массива Рай-Из / А.И. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – № 13. – С. 24–31.
6. «Урал Промышленный – Урал Полярный». – <http://www.cupp.ru>
7. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.И. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1965. – 352 с.
8. Невраева, К.И. Исследование пористости хромовых руд месторождения «Центральное» массива Рай-Из / К.И. Невраева, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – № 10 (65). – С. 43–48.
9. Карякин, Л.И. Изменение хромшпинелидов при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пятиков // Доклады АН СССР. – 1955. – Т. 102, № 3. – С. 601–603.
10. Карякин Л.И. Изменение и взаимодействие хромшпинелида с магнезиоферритом при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пятиков, Б.Я. Сухаревский // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 109, № 5. – С. 1009–1011.
11. Пятиков, П.Д. К исследованию хромита в нагревательном микроскопе / П.Д. Пятиков // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 136, № 3. – С. 675–677.
12. Пат. 2341574 Российская Федерация, МПК С22В34/32, С22В1/04. Способ обогащения магнезиальных хромовых руд / И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, К.И. Невраева. – № 2007123202, заявл. 20.06.2007, опубл. 20.12.2008.

Поступила в редакцию 15 февраля 2011 г.