

УДК 669.046.41

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ХРОМОВЫХ РУД

И.Ю. Пашкев, Г.Г. Михайлов

В статье обобщены результаты многолетних исследований и изменений физико-химических свойств в хромовых рудах Рай-Из и Алапаевского массива в процессе окислительного нагрева и обжига при температурах до 1500 °С. Приведенные результаты исследований авторов дают экспериментальное обоснование новым технологическим схемам комплексной переработки хромовых руд с извлечением из них полезных примесных элементов и повышение качества концентратов.

Ключевые слова: хромовая руда, обогащение, окислительный обжиг, образование фаз, примесные элементы.

В статье основной объем приводимых результатов получен при исследовании хромовой руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из Полярного Урала. К последним результатам следует отнести данные, полученные при исследовании хромовых руд Алапаевского массива.

Месторождение «Центральное» представлено сплошной и вкрапленной хромовой рудой. Сплошная хромовая руда практически нацело (более 95 %) сложена зернами хромшпинелида размером до 10 мм. Зерна хромшпинелида трещиноваты. Нерудные минералы (оливин, серпентин и хлорит) располагаются в промежутках между зернами хромшпинелида в виде вкраплений сложной формы, размером до 4 мм.

Минеральный состав рудных минеральных агрегатов месторождения «Центральное» массива Рай-Из по данным рентгенофазового анализа включает:

- хромшпинелиды: хромпикотит $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ и пикохромит $MgCr_2O_4$;
- серпентины: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, $Mg_{4,5}Al_{1,5}(Si_{2,5}Al_{1,5})O_{10}(OH)_8$;
- оливины: $2(Fe_{0,44}Mg_{0,56})O \cdot SiO_2$, $Mg_{1,38}Fe_{0,61}Ca_{0,01}SiO_4$;
- брусит $Mg(OH)_2$.

Согласно неоднократно проведенным исследованиям, в т. ч. Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н.М. Федоровского, руды массива Рай-Из содержат МПГ (г/т): Pt (платина) до 2,0, Pd (палладий) до 1,35, Ru (рутений) до 0,2, Os (осмий) до 0,16, Rh (родий) до 0,1, Ir (иридий) до 0,095.

По результатам выполненных нами исследований, хромовые руды месторождения «Центральное» массива Рай-Из были условно разделены по содержанию никеля на две группы: с обычным содержанием никеля (0,15–

0,18 %) и с высоким содержанием никеля (0,46–0,60 %). Руда с высоким содержанием никеля по внешним признакам отличается от руды с обычным содержанием: магнезиевый силикат имеет более темный серо-голубой цвет, что связано с повышенным содержанием никеля. Это дает возможность разделять хромовые руды непосредственно на месте добычи и в дальнейшем перерабатывать по различным технологическим схемам.

Химический состав никельсодержащей хромовой руды массива Рай-Из, а также состав хромшпинелида и вмещающей породы представлены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1

Химический состав никельсодержащей хромовой руды массива Рай-Из, мас. %

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	NiO	Сумма
31,71	7,27	18,06	33,21	9,28	0,47	100,00

Таблица 2

Химический состав хромшпинелида, мас. %

Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃ /FeO
60,36	14,78	11,06	13,73	4,08

Таблица 3

Химический состав вмещающей породы, мас. %

Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	MgO	SiO ₂	NiO
0,55	3,09	51,95	43,67	0,73

В ходе исследований установлено, что никель в исходной руде находится в сульфидной форме, и скопления сульфидов располагаются в «пустой» породе руды, рис. 1. Элементное содержание сульфида приведено в таблице 4.



Рис. 1. Сульфид никеля в пустой породе хромовой руды

Таблица 4

Элементное содержание сульфида никеля, мас. %

S	Fe	Ni
24,54	0,72	74,74

Исследование превращений в руде в процессе окислительного обжига проводилось на хромовой руде массива Рай-Из с высоким содержанием никеля. Экспериментально установлено, что в результате окислительного обжига в хромовой руде массива Рай-Из при 1000–1200 °С параллельно протекают различные диффузионные процессы.

Из сравнения распределения элементов в хромовой руде после окислительного обжига с распределением элементов в исходной руде была установлена диффузия катионов (двухвалентного) железа Fe^{+2} из зерна хромшпинелида к межфазной границе «хромшпинелид – магниевый силикат». При этом хром остается в зерне хромшпинелида в исходном количестве.

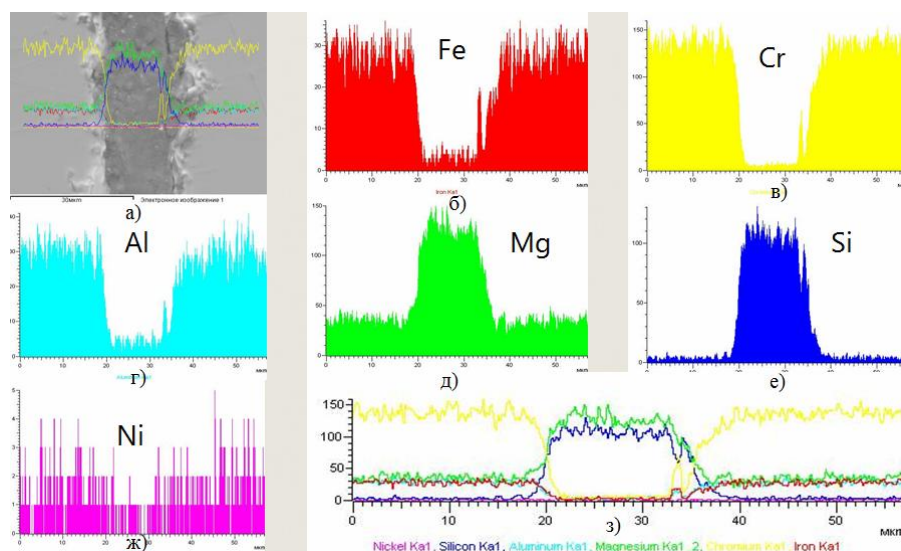
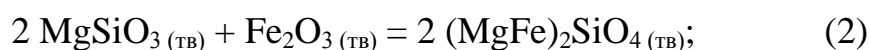
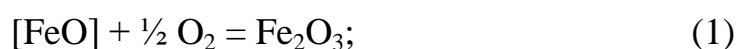


Рис. 2. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды массива Рай-Из с высоким содержанием никеля: а – структура; б, в, г, д, е, ж – распределение железа, хрома, алюминия, магния, кремния, никеля соответственно; з – распределение элементов по линии сканирования. Ордината – содержание элементов в импульсах, абсцисса – размер линии сканирования в мкм

По достижении межфазной границы «хромшпинелид – магниевый силикат» катионы железа Fe^{+2} окисляются до Fe^{+3} и диффундируют в силикаты, образуя при этом оливины, метасиликат магния и магнезиоферрит, что описывается следующими уравнениями:



При окислительном обжиге изменяется состав хромшпинелида. Содержание железа в зерне уменьшается при одновременном увеличении отношения Cr/Fe.

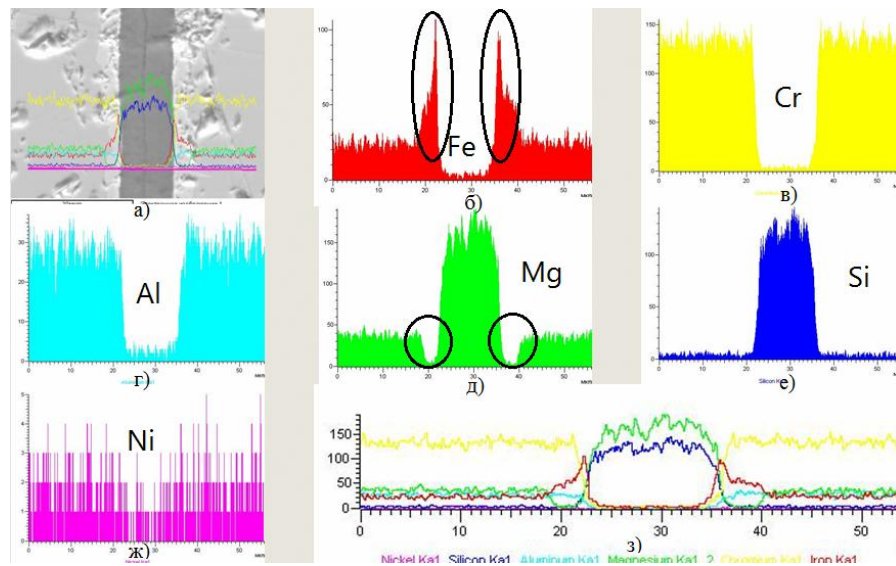


Рис. 3. Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды массива Рай-Из с высоким содержанием никеля, после изотермической выдержки при 1000 °С в течение 4 часов: а – структура; б, в, г, д, е, ж – распределение железа, хрома, алюминия, магния, кремния, никеля соответственно; з – распределение элементов по линии сканирования. Ордината – содержание элементов в импульсах, абсцисса – размер линии сканирования в мкм.

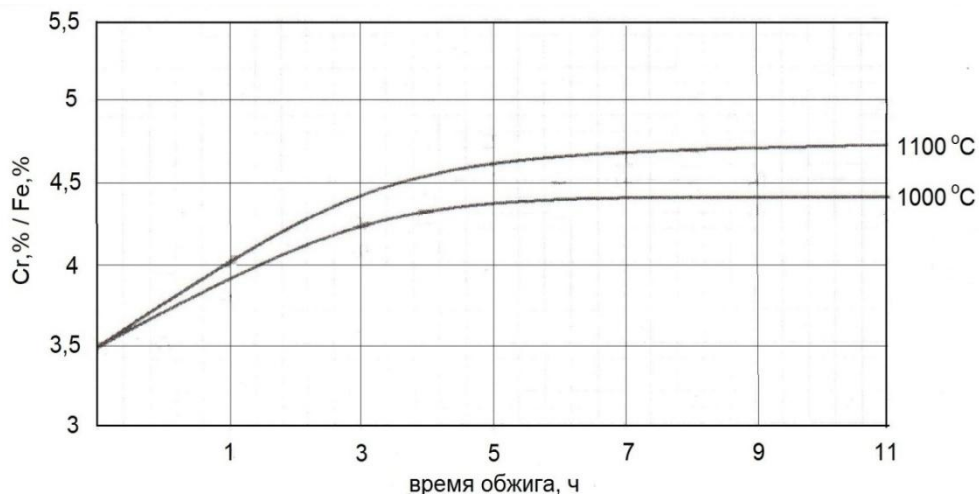
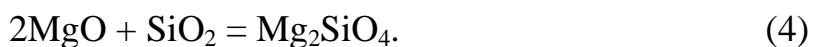


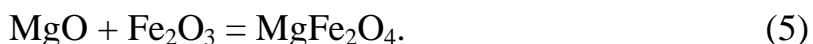
Рис. 4. Изменение отношения Cr/Fe в хромите в результате окислительного обжига от времени изотермической выдержки при 1000 и 1100 °С.

Установлен эффект снижения содержания оксида магния в хромшпинелиде за счет диффузии магния в магниевый силикат. На линии сканирования (рис. 2–3) интенсивность магния падает до нуля в пограничной области с магниевым силикатом. Этот процесс не зависит от окислительного по-

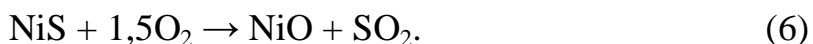
тенциала атмосферы обжига и протекает без участия кислорода воздуха, что экспериментально подтверждается значительным увеличением содержания магния во вмещающей породе. При этом MgO взаимодействует с SiO₂, выделившегося при разложении серпентина, с образованием форстерита:



Образование феррита магния MgFe₂O₄ из MgO и Fe₂O₃ также термодинамически возможно:



В результате окислительного обжига сульфид никеля переходит в оксидную форму:



Изменение состава NiS в процессе окислительного обжига представлено в таблице 5.

Таблица 5

Элементное содержание оксида никеля в никельсодержащем включении после окислительного обжига при 1100 °С, мас.%

O	Mg	Si	Fe	Ni
20,10	3,60	0,61	1,12	74,57

Образование фаз Fe₃O₄, FeCr₂O₄ и MgFe₂O₄ в магниевом силикате, увеличивающих магнитную восприимчивость вмещающей породы, позволяет получить концентрат из хромовой руды методом магнитной сепарации после окислительного обжига. Отношение Cr/Fe в концентрате и содержание в нем MgO определяются температурным режимом и продолжительностью обжига (рис. 4). При обжиге хромовой руды происходит удаление воды из кристаллической решетки серпентинита и хлорита до 13 мас.%, что приводит к разрыхлению пустой породы. Включения самородной платины освобождаются и могут быть извлечены при дальнейшей переработке, рис. 5.

Исследования структуры хромовых руд Алапаевского массива (месторождение «Лесное») после окислительного обжига дало новые результаты. Микротвердость исходного хромшпинелида (1420–1480 HV (100 г)) мало изменяется в течение 10 часов обжига, но по достижении 12 часов падает с 1600–1700 HV (100 г) до 1075–1100 HV (100 г). Микротвердость исходной вмещающей породы (32,3–49,9HV (100 г)) повышается до 300HV (100 г), появляется новая фаза алюмо-магниевый силикат с высоким содержанием железа и твердостью 500 HV (100 г) при 4-х часах обжига и твердостью 755 HV (100 г) при 12 часах обжига. Образование фаз с различной твердостью и учитывая, что минералы, в том числе и хромовые руды, обладают селективным разрушением, появляется возможность обоснованно подойти к выбору дробильного оборудования для выделения железистого алюмо-магниевый силиката.

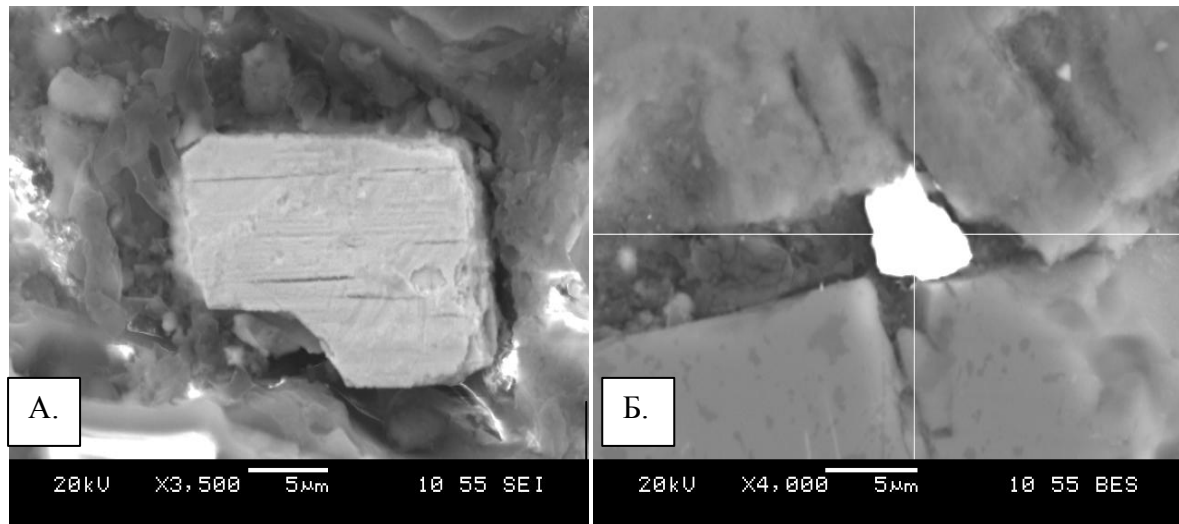


Рис. 5. Включения платины А. Pt– 92 мас.% Б. Pt– 97,46 мас.%

Нами были рассмотрены различные схемы приготовления концентрата по простой, с использованием магнитной сепарации, и комбинированной, с включением дополнительно мокрого обогащения, схемам обогащения. Наиболее эффективной оказалась следующая схема (рис. 6).



Рис. 6. Схема обогащения и извлечения сопутствующих элементов из хромовых руд массива Рай-Из с высоким содержанием никеля

Руда после окислительного обжига ($T = 1100^{\circ}C$, время выдержки 8 часов) дробилась до фракции – 1,0 мм сначала на щековой дробилке, затем измельчалась на конусной. Далее проводилось выделение магнитной фракции на сепараторах с постоянными магнитами. Немagnetную фракцию подвергали мокрому обогащению. Данные химического анализа и баланса представлены на рис. 7.

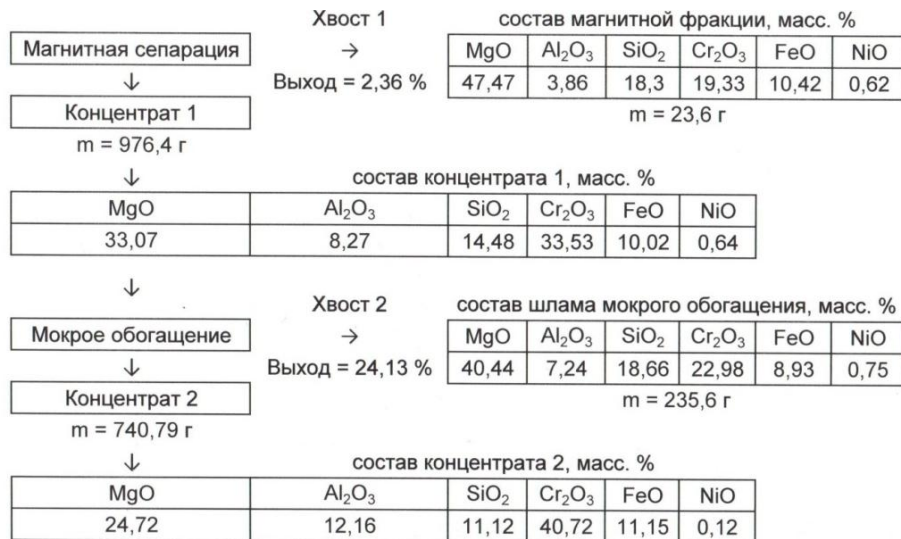


Рис. 7. Комбинированная схема обогащения руды массива Рай-Из с высоким содержанием никеля

По результатам комбинированного обогащения руды массива Рай-Из с высоким содержанием никеля следует:

- выход по Cr₂O₃ – 90,83 %;
- выход по NiO – 40,77 %.

В результате выполнения работы:

- установлена диффузия катионов железа и магния в результате окислительного обжига, заметно изменяющая составы хромшпинелида и вмещающей породы;

- при окислительном обжиге установлено образование феррита магния и магнетита в сопряженных слоях магниевое силиката и хромшпинелида, приводящее к повышению магнитной восприимчивости «пустой» породы руды;

- определена форма нахождения Ni в руде и возможность его извлечения в магнитную фазу и шлам, используя комбинированную схему обогащения;

- положительным эффектом предварительного обжига руды является получение концентрата с пониженным содержанием MgO, что приводит в свою очередь к повышению термодинамической активности оксида хрома в расплавах силикотермического процесса выплавки феррохрома и увеличению степени извлечения хрома.

[К содержанию](#)