

Тема 14. Характеристика хромитовых руд. Технология их обогащения

Х р о м – голубовато-серебристый блестящий металл, устойчивый против коррозии на воздухе и в воде, имеющий плотность 7,19 г/см³ (при температуре 20 °С) и температуру плавления 1890 °С. При обычных температурах хром легко реагирует с разбавленными кислотами – HCl и H₂SO₄, но не растворяется в HNO₃, H₃PO₄ и HClO₄ благодаря образованию защитной пленки.

В соединениях валентность хрома изменяется от двух до шести, трехвалентные соединения устойчивые, а шестивалентные являются сильными окислителями.

Образует сплавы с рядом элементов. Наиболее распространенными являются сплавы на железной основе (феррохром), с углеродом и кобальтом или никелем (стеллит), двойные хромоникелевые сплавы (нихром). Хромоникелевые стали и сплавы используются в конструкциях ядерных реакторов. Основные области потребления – ферросплавное производство, огнеупорная и химическая отрасли промышленности.

Промышленная ценность хромовых руд определяется содержаниями Cr_2O_3 , нормируемых компонентов – $\text{FeO} + 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , отношением Cr_2O_3 к $\text{FeO} + 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$ и содержанием вредных примесей – CaO , серы и фосфора, а также химическим составом хромшпинелида. В рудах часто присутствуют (как попутные ценные компоненты) минералы группы платиноидов, иногда в промышленных концентрациях. Попутными полезными ископаемыми являются дуниты, перидотиты, серпентиниты (огнеупорное сырье) и перидотиты (облицовочный материал). Товарной продукцией хромоворудного сырья являются богатые сплошные и густовкрапленные руды, используемые в сыром виде, и хромитовые концентраты, получаемые при обогащении.

Для хромитового сырья, спецификой которого является переменный состав полезного минерала, определяющий возможность использования его в конкретной отрасли промышленности, выделяются следующие промышленные типы руд:

- металлургический – высокохромистые руды, используемые также и в других отраслях;
- химический – среднехромистые руды повышенной глиноземистости и железистости, могут быть использованы в огнеупорной промышленности;
- огнеупорный – высокоглиноземистые низкохромистые руды.

На применении хрома в железных сплавах основано современное производство высокопрочных конструкционных, кислотоупорных, нержавеющей, жаропрочных, шарикоподшипниковых сталей, сплавов сопротивления и чугунов с заданными свойствами. Металлический хром применяется главным образом для хромирования стальных изделий.

В огнеупорной промышленности хромовые руды употребляются для изготовления хроммагнезитовых и других хромсодержащих огнеупоров и хромбетона, используемых для футеровки мартеновских и индукционных печей, конверторов, вращающихся печей в цементной промышленности.

Химическая промышленность потребляет хромовые руды преимущественно для производства хромпиков (двуххромовокислых солей натрия и калия) и других соединений хрома, применяемых в качестве красителей, дубителей, катализаторов, протрав и др. Радиоактивный изотоп хрома нашел применение в медицине.

В металлургии для производства ферросплавов требуются руды в крупнокусковом виде наиболее высокого качества с содержанием Cr_2O_3 более 45 % при отношении Cr_2O_3 к FeO + не менее 2,5 и ограниченном количестве SiO_2 , фосфора и серы. Опыт Финляндии, ЮАР и Бразилии показывает, что для легирования сталей возможно применение высокоуглеродистого феррохрома и чардж-хрома, для производства которых пригодны низкосортные хромовые руды и концентраты с содержанием Cr_2O_3 около 40 % при отношении Cr_2O_3 к FeO + 1,6–2,0. Для производства легированных чугунов в доменных печах применяются руды с содержанием Cr_2O_3 35–40 %.

Используются хромовые руды и концентраты различной крупности с содержанием Cr_2O_3 не менее 32 % с ограничением количества SiO_2 , FeO и CaO .

Для особо ответственных огнеупоров производят низкокремнистые концентраты (до 3 % SiO_2) и содержанием оксида хрома не менее 50–52 %.

Химическая промышленность потребляет руды и концентраты с содержанием Cr_2O_3 не менее 45 %, любого физического состояния, но предпочтительнее порошковые, рыхлые и мелкие (до 10 мм).

ТУ 14-9-102–76. Руда хромовая Донского ГОКа (для производства огнеупорных изделий)

Показатели качества	Норма (в %) для марок руды		
	ДХ-2-0	ДХ-2-1	ДХ-2-2
Содержание Cr_2O_3 , не менее	52,0	50,0	45,0
SiO_2 , не более	6,5	8,0	8,0
FeO , не более	14,0	14,0	14,0
CaO , не более	1,0	1,0	1,3

П р и м е ч а н и е. По гранулометрическому составу руды хромовые должны поставляться: 1-й класс (мелкая) 0–10 мм, 2-й класс (крупная) 10–300 мм, 3-й класс (рядовая) 0–300 мм. Содержание мелочи (0–10 мм) в кусковой руде 2-го класса (10–300 мм) допускается не более 30 %.

Таблица 5

ТУ 14-9-220–81. Руда хромовая Донского ГОКа (для производства ферросплавов)

Показатели качества	Норма для марок руды	
	ДХ-1-1	ДХ-1-2
1	2	3
Содержание Cr_2O_3 , не менее, %	50,0	47,0
Содержание SiO_2 , не более, %	7,0	9,0
Отношение содержаний Cr_2O_3 к FeO , не менее	3,5	3,0
Содержание P, не более, %	0,005	0,005
Содержание S, не более, % (для классов крупности 2–6)	0,05	0,05

Таблица 6

Гранулометрический состав руд (для производства феррохрома)

Класс крупности	Размер кусков, мм	Содержание класса в партии, не более, %	
		надрешетного	подрешетного
1	0–10	10	–
2	10–80	15	30
3	80–300	10	30
4	0–300	10	–
5	10–20	10	20
6	20–80	10	30

ТУ 14-9-219–81. Руда хромовая Донского ГОКа (для производства хромовых соединений)

Показатели качества	Норма (в %) для марок руды
	ДХ-3
Содержание Cr_2O_3 , среднее	49,0
SiO_2 , среднее	8,0
FeO , не более	14,5
влаги, не более	5,0

Примечание. По гранулометрическому составу руды хромовые должны поставляться крупностью 0–10 мм. По согласованию с потребителем допускается поставка рядовой руды крупностью 0–300 мм.

Таблица 8

ТУ 14-9-149–78. Руда хромовая валунчатая Сарановского месторождения (для литейного производства)

Показатели качества	Норма
Содержание Cr_2O_3 , не менее, %	36,0
CaO , не более, %	0,4
посторонних примесей (глина, порода, щепа и т.п.), не более, %	5,0
Потери при прокаливании, не более, %	2,0
Крупность руды, мм	40–350

Таблица 9

ТУ 14-9-148–78. Руда хромовая Сарановского месторождения (для производства хроммагнетитовых изделий)

Показатели качества	Норма
1	2
Содержание Cr_2O_3 , % (допустимое отклонение по содержанию оксида хрома ± 2 %)	36,0
SiO_2 , не более, %	8,5
CaO , не более, %	2,0
класса 10–350 мм, не менее, %	90,0
класса 0–10 мм, не более, %	10,0

Примечания:

- Верхний предел по содержанию окиси хрома не ограничен.
- Руда не должна содержать посторонних примесей глины, кусков кальцита крупнее 15 мм, щепы и других древесных включений.

Таблица 10

**ТУ 14-9-250–83. Состав хромитовых концентратов
(для производства ферросплавов и огнеупорных изделий)**

Показатели качества	Норма для марок руды		
	КХД-1	КХД-2	КХД-3
1	2	3	4
Содержание Cr_2O_3 , не менее, %:	48,0	50,0	50,0
SiO_2 , не более, %	8,0	7,0	7,0
CaO , не более, %	0,8	0,8	0,8
S, не более, %	0,05	0,08	0,08
P, не более, %	0,005	0,005	0,005
Отношение Cr_2O_3 к FeO	3,5	3,5	3,6
Крупность, мм	100–10	10–3	3–0

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
Содержание классов, не более, %:			
–0,5 мм	–	–	70
–3 мм	–	15	–
–10 мм	15	–	–

Таблица 11

Хромитовый концентрат для высокоогнеупорных изделий

Показатели качества	Норма
Содержание Cr_2O_3 , не менее, %:	57,0
SiO_2 , не более, %	3,0
CaO , не более, %	1,0
Крупность, мм	0,5–0

В зарубежных странах требования к хромовым рудам и концентратам заключаются в следующем:

- металлургический сорт – содержание Cr_2O_3 более 48 %; SiO_2 менее 3 % и $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ менее 25 %; отношение хрома к железу более 2,8; предпочтительны твердые и кусковые руды;
- огнеупорный сорт – содержание Cr_2O_3 около 31 %, SiO_2 менее 6 %, железа не более 12 % и Al_2O_3 не более 25 %; предпочтительны твердые и кусковые руды;
- химический сорт – содержание Cr_2O_3 около 45 %, SiO_2 менее 5 % и Al_2O_3 не более 25 %; отношение хрома к железу 1,6; предпочтительны рыхлые руды.

Выявленные ресурсы хромовых руд оценены в 47 странах мира и составляют, включая запасы, ок. 15 млрд т.

Основная их часть (78%) сосредоточена на севере ЮАР, 7% - в Актюбинской области Казахстана и 6% - в Зимбабве.

Значительные выявленные ресурсы хромитов имеют также США (1,5% мировых ресурсов), Гренландия (1,1%), Финляндия (1%) и Индия (0,9%).

Подтвержденные запасы хромовых руд разведаны более чем на 300 месторождениях 32 стран и на 01.01.1998 г. составили 4,5 млрд т. Большая часть мировых подтвержденных запасов (98%) сосредоточена в ЮАР, Казахстане, Зимбабве, Индии, Финляндии, на Филиппинах и в Турции.

Континенти, країни	Виявлені ресурси	Запаси підтвержд	Частка в світі, %
<u>Європа</u>	220,5	82,7	1,83
Албанія	37	8,6	0,19
Греція	20	3,2 ^Г	0,07
Македонія	0,5 ^Г	0,5	0,01
Україна	13	...	0
Фінляндія	150	70,4	1,55

<u>Азія</u>	1469	491,6	10,85
Афганістан	40	6,5	0,14
Індія	135	85,6 ^r	1,89
Іран	52	2,2 ^r	0,05
Казахстан	998	317,2	7
Китай	10	3,7	0,08
ОАЕ	0,5 ^r	0,5 ^r	0,01
Оман	3 ^r	2	0,04
Пакистан	3 ^r	3	0,07
Росія	13,2	2	0,04
Туреччина	100	34	0,75
Філіппіни	127	36,7	0,81
Японія	0,5 ^r	0,2 ^r	0

<u>Африка</u>	12698,5	3905,4	86,18
Зімбабве	966 ^r	140	3,09
Мадагаскар	11	9,1	0,2
ПАР	11720 ^r	3755	82,86
Судан	1,5 ^r	1,3 ^r	0,03
<u>Америка</u>	546	43,8	0,97
Бразилія	70	19,9	0,44
Венесуела	38	0 ^r	0
Гренландія	169 ^r	0 ^r	0
Канада	29	3,7	0,08
Куба	10	3,1 ^r	0,07
США	230	17,1 ^r	0,38

<u>Австр. і Ок.</u>	139	4	0,09
Австралія	43	2	0,04
Нова Каледонія	2 ^г	2	0,04
П.-Нова Гвінея	94 ^г	0 ^г	0
<u>Разом</u>	15086,2	4529,6	99,96
<u>Весь світ</u>	15095,1 ^г	4531,6 ^г	100

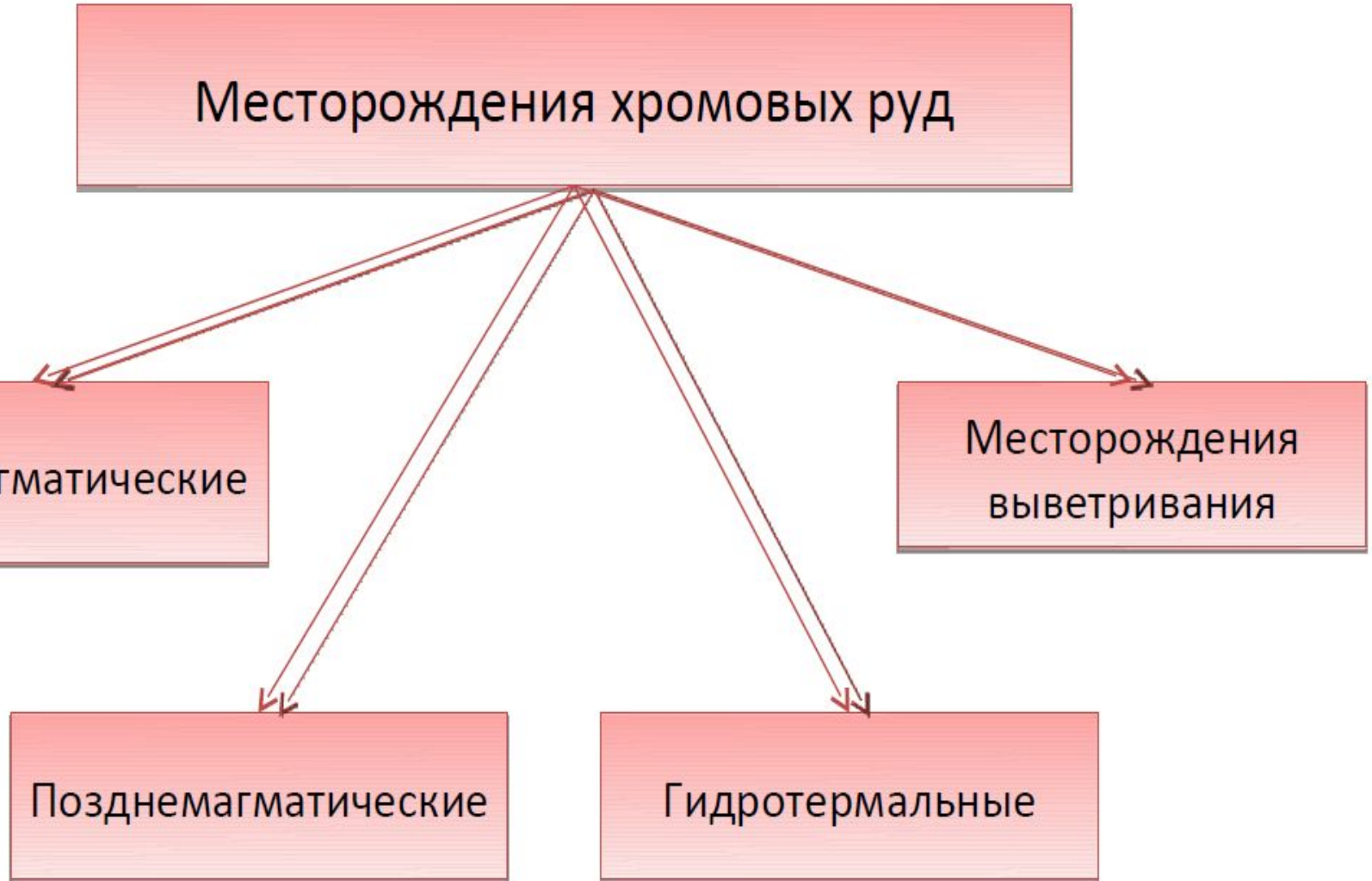
Месторождения хромовых руд

Раннемагматические

Месторождения
выветривания

Позднемагматические

Гидротермальные



По условиям образования выделяются эндогенные, экзогенные и техногенные месторождения хромовых руд.

Эндогенные месторождения хромовых руд относятся к группе магматических образований, пространственно и генетически связаны с гипербазитовыми интрузиями двух формаций: перидотит-пироксенит-габброноритовой расслоенных (стратиформных) массивов и дунит-гарцбургитовой альпинотипных массивов.

Экзогенные (россыпные) месторождения (элювиальные, делювиальные, прибрежно-морские) возникают в результате разрушения при процессах выветривания эндогенных хромитовых рудных тел и залежей. Промышленное значение их ограничено. Примером служат рыхлые и порошковатые руды коры выветривания Кемпирсайских месторождений, делювиальные россыпи и валунчатые руды Сарановского месторождения, Великой Дайки, морские россыпи Японии, Югославии.

К техногенным месторождениям относятся спецотвалы забалансовых руд, добытых в результате разработки месторождений хромовых руд, хромитсодержащие хвосты, образовавшиеся в процессе обогащения руд, содержание Cr_2O_3 в которых может достигать 30 % и выше.

Более 85% мировых подтвержденных запасов хромовых руд приурочено к глубоким горизонтам месторождений. Запасы хромитов для подземной добычи разведанные в ЮАР, Зимбабве, Турции, Албании, России, Казахстане.

Запасы казахстанских хромовых руд, пригодные для открытой добычи, почти полностью отработаны. В ЮАР добыча открытым способом может осуществляться лишь в первые 2-4 года освоения месторождений, а в дальнейшем отработки пологих (12-15 °) рудных пластов ведется с наклонных шахт.

Запасы хромитов для открытой добычи учтены на месторождениях Финляндии, Бразилии, Индии, Мадагаскара и на относительно мелких объектах Ирана, Пакистана, ОАЭ, Омана и ряда других стран.

Обеспеченность добычи хромовых руд их подтвержденными запасами, рассчитанная по максимальным уровнем производства в период 1995-1997 гг с учетом потерь при добыче и обогащении, всего в мире превышает 100 лет. Обеспеченность Финляндии составляет 88 лет, Индии и Мадагаскара - 46 лет, Албании - 38 лет, Бразилии - 33 года, Турции - 22 года, Ирана - 4-5 лет.

Типы руд

Хромовые руды

```
graph TD; A[Хромовые руды] --> B[Массивные]; A --> C[Вкрапленные];
```

Массивные

Вкрапленные

По содержанию хромшпинелидов хромовые руды делятся на сплошные (>90 %), густовкрапленные (70–90 %), средневкрапленные (50–70 %), редковкрапленные (30–50 %) и убоговкрапленные.

Граница естественных групп – богатые и бедные – соответствует содержанию ценного минерала примерно 50–60 %.

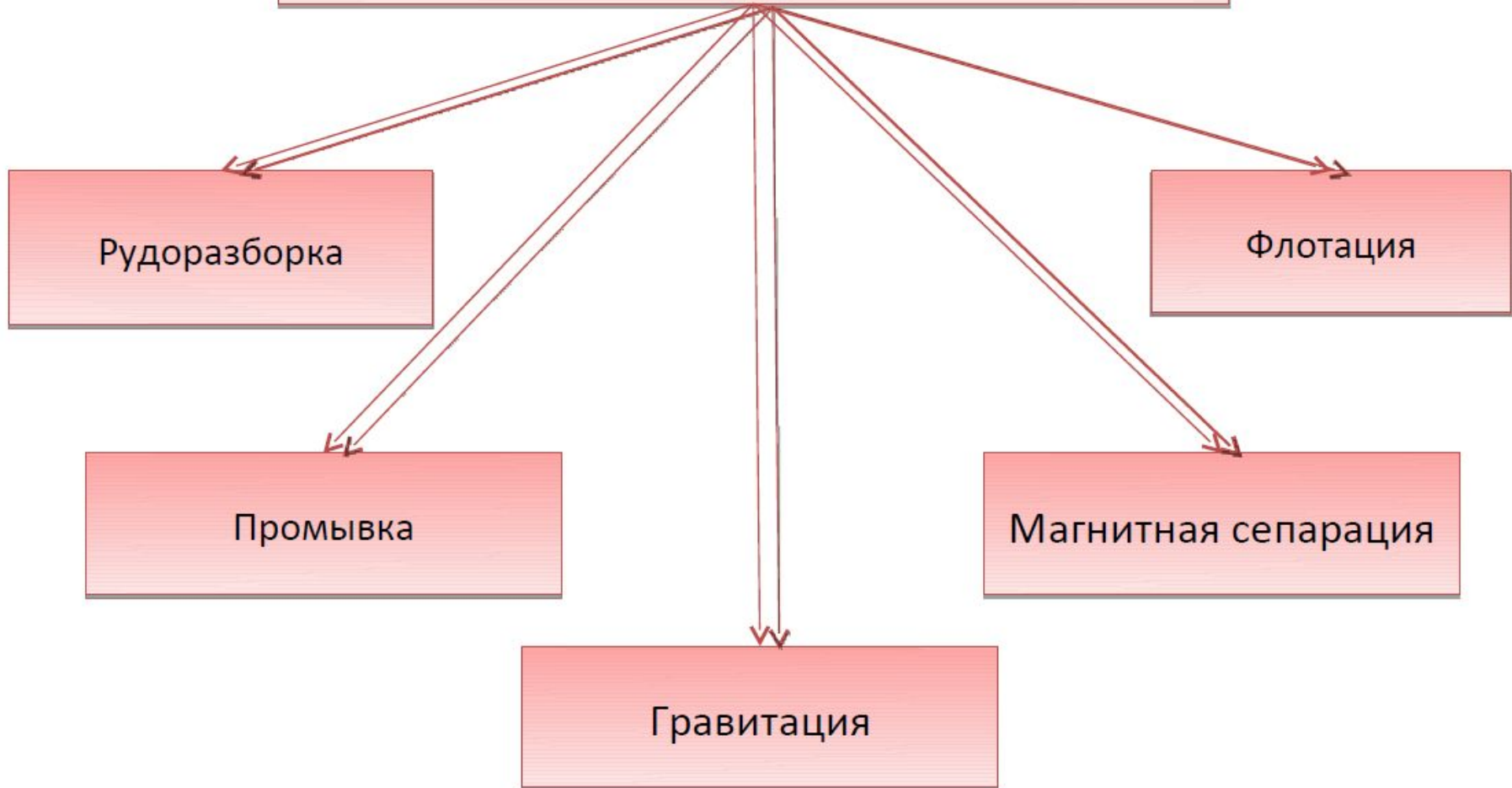
Текстуры руд массивные (преимущественно у сплошных разностей) и полосчато-такситовые, пятнистые или, реже, брекчиевидно-такситовые (у вкрапленных руд); своеобразной разновидностью являются нодулярные текстуры.

- Месторождения хромовых руд разрабатываются открытым (карьеры) и подземным (штольни, шахты) способами. Рыхлые и мелковалунчатые руды могут отрабатываться способом скважинной гидродобычи (СГД). Диаметр добычных скважин (320–420 мм) должен в 3 раза превышать размер валунов (обломков) руды. Опытные работы и технико-экономические расчеты показали, что способ СГД имеет преимущество перед открытым и подземными способами, начиная с глубины 25 м и больше.
- Промышленное значение руды имеют при содержании в них триоксида хрома не ниже 25 - 30%.

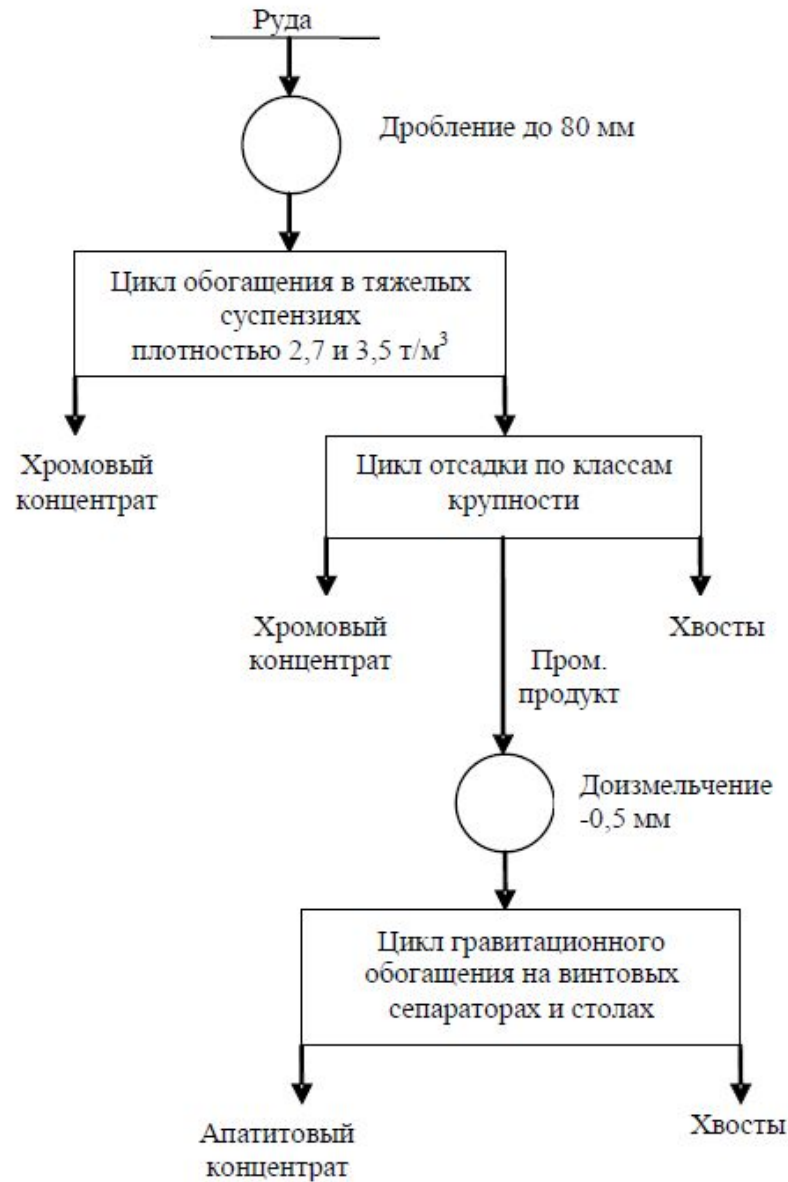
- Богатые хромовые руды с содержанием триоксида хрома более 45% и содержанием пустой породы менее 5% подпадают лишь под дробления и сортировки. Богатые хромовые руды и концентраты используют для производства ферросплавов и огнеупоров.

- Бедные руды поступают на обогащение.

Методы обогащения хромитовых руд



Схемы обогащения



Принципиальная схема обогащения хромовых руд

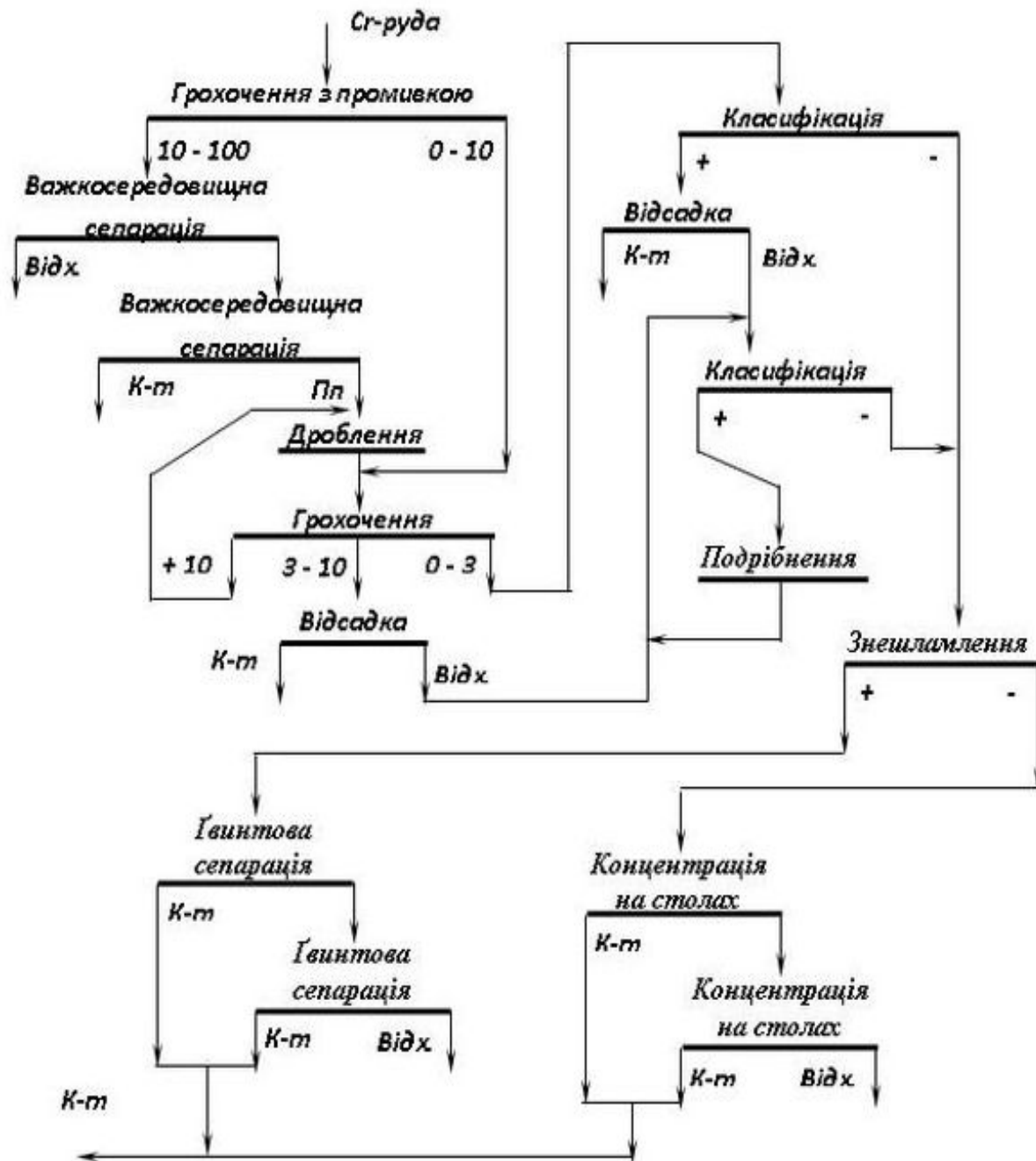


Таблица 1 – Химический состав опытных партий Побужского хромового концентрата

Материал		Номер партии	Химический состав, % масс.						
			<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Побужский концентрат	Исходный	1	24,00	24,60	0,36	4,40	0,90	7,50	12,60
		2	22,30	29,60	0,38	3,50	3,60	4,60	11,00
		3	23,86	26,80	0,38	3,40	1,40	6,20	10,80
		Сред.	23,39	27,00	0,38	3,77	1,97	6,10	11,47
	Магнитная составляющая	1	21,35	33,20	0,47	2,50	1,96	5,00	10,30
		2	20,26	31,80	0,48	3,30	1,30	6,30	8,20
		3	20,87	33,50	0,48	2,50	2,30	4,40	9,40
		Сред.	20,83	32,83	0,48	2,77	1,85	5,23	9,30
	Немагнитная составляющая	1	26,52	19,60	0,24	5,50	1,70	8,40	9,50
		2	26,72	19,90	0,25	5,70	1,40	9,40	10,30
		3	26,86	20,80	0,17	5,60	0,84	9,40	12,30
		Сред.	26,70	20,10	0,22	5,60	1,31	9,07	10,70