

УДК 669.1

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ CR, FE, ЦВЕТНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХРОМИТСОДЕРЖАЩИХ ШЛАХАХ ОБОГАЩЕНИЯ

¹Омарова С.А., ^{1,2}Гладышев С.В., ¹Жолдасбай Е.Е., ¹Досмухамедов Н.К.

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева», Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru, a.omarova.saltanat@gmail.com;

²АО Институт металлургии и обогащения, Алматы

В работе представлены результаты комплексных физико-химических исследований вещественного состава накопленных хромитсодержащих шламов обогащения Донского ГОК. Показано, что основным хромсодержащим минералом в составе шлама является хромпикотит с содержанием 27% Cr₂O₃. Основные породообразующие минералы в шламах представлены в виде клинохризолита, лизардита и клинохлора с содержанием 29,3% MgO. Проведены исследования по изучению формы нахождения хрома, железа, цветных и редкоземельных металлов в хромитсодержащих шламах обогащения. Установлено, что хром в основном представлен в форме хромпикотита (хромита). Исследованиями рентгенофазового анализа установлено, что содержание хромита в шламах составляет 27,5%. Высокое содержание хрома (до 19%) в шламах обогащения позволяет считать, что данный продукт вполне может служить дополнительным источником сырья для его извлечения. На основании полученных результатов физико-химических исследований рассчитан рациональный состав хромитсодержащего шлама. Высокое содержание цветных металлов и РЗМ (ΣРЗМ-0,025%) в шламах указывает на принципиальную возможность их попутного извлечения в целевые продукты. Полученные результаты использованы при организации и разработке комплексной безотходной технологии переработки накопленных хромитсодержащих шламов обогащения Донского ГОК.

Ключевые слова: хромитсодержащие шламы, обогащение, вещественный состав, формы нахождения, хром, железо, цветные и редкоземельные металлы

FORMS OF OCCURRENCE OF CR, FE, NON-FERROUS AND RARE-EARTH METALS IN CHROMIUM-CONTAINING INSULATING SLAGS

¹Omarova S.A., ^{1,2}Gladyshev S.V., ¹Zholdasbay E.E., ¹Dosmukhamedov N.K.

¹The non-commercial joint-stock company «Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev», Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru, a.omarova.saltanat@gmail.com;

²JSC Institute of metallurgy and enrichment, Almaty

The paper presents the results of complex physical and chemical studies of the material composition of the accumulated chromite-containing slurries of Donskoi GOK enrichment. It is shown that the main chromium-containing mineral in the sludge is chrompicotite with a content of 27% Cr₂O₃. The main rock-forming minerals in the slimes are represented in the form of clinochrizolite, lizardite and clinocllore with a content of 29.3% MgO. Studies have been carried out to study the shape of the presence of chromium, iron, non-ferrous and rare-earth metals in chromite-containing concentration sludge. It has been established that chromium is mainly present in the form of chrome picatite (chromite). Studies of X-ray phase analysis revealed that the content of chromite in slimes is 27.5%. The high content of chromium (up to 19%) in the enrichment sludge allows us to consider that this product may well serve as an additional source of raw materials for its recovery. Based on the results of physical and chemical studies, a rational composition of chromite-containing sludge is calculated. The high content of non-ferrous metals and REM (ΣREM-0,025%) in slimes indicate the principal possibility of their associated extraction into the target products. The obtained results were used in the organization and development of a comprehensive non-waste technology for the processing of accumulated chromite-containing slurries of enrichment at the Donskoi GOK.

Keywords: chromite-containing slimes, enrichment, material composition, forms of finding, chromium, iron, non-ferrous and rare-earth metals

Минерально-сырьевая база хромоворудной промышленности мира характеризуется высокой степенью концентрации: до 84% мировых подтвержденных запасов хромитов сосредоточено в ЮАР, Казахстане и Зимбабве, ~4% запасов приходится на Индию, Финляндию, Филиппины, Турцию и Албанию, 12% – доля остальных стран [1, 2].

Территориальная структура мировой добычи товарной хромовой руды в целом аналогична структуре минерально-сырьевой базы. Почти 90% производства в основном сосредоточено в пяти странах: ЮАР –

45,8%, Казахстане – 18%, Индии – 14,3%, Турции – 6,9% и Зимбабве – 4,4% [3].

В мировом рынке хрома Казахстан представлен крупнейшим предприятием – АО «ТНК «Казхром», который занимает третье место по производству хромистых ферросплавов. В номенклатуру выпускаемых сплавов, помимо феррохрома всех марок, включая металлический хром, входят: высококремнистый ферросилиций, ферросиликохром, низкофосфористый силикомарганец. Ферросплавы, выпускаемые на АО «ТНК «Казхром», продаются на всех основных мировых рынках –

в США, Европе, Китае, Японии, Южной Корее и Тайване.

Основным поставщиком сырья для АО «ТНК «Казхром»» является старейший в республике Донской горно-обогатительный комбинат (Донской ГОК), запущенный в производство в 1938 г. на базе Южно-Кемпирсайских месторождений хромитовых руд. По подтвержденным запасам эти месторождения занимают второе место в мире, а по высокому качеству сырья не имеют аналогов в мире. Часть руды импортируют страны дальнего зарубежья, главным потребителем из которых является Китай. Свыше 70% товарной руды Донской ГОК поставляет на ферросплавные заводы республики, с которыми комбинат находится в единой технологической цепи в составе АО «ТНК «Казхром»».

Донской ГОК является самым крупным в мире по добыче и переработке хромового сырья. Годовой выпуск хромовой руды составляет ~20% от общего мирового уровня производства.

Наблюдаемый общий тренд интенсивного развития хромового производства испытывает острую потребность в новых видах сырья, представляющих определенный интерес для выпуска базовой конечной продукции, увеличения производственных мощностей и комплексного извлечения сопутствующих ценных металлов. В этой связи актуальным представляется вовлечение на переработку накопленных на комбинате с начала 1970-х гг. больших объемов шламовых хвостов обогащения (~15 млн тонн). Использование данного материала в качестве дополнительного источника сырья для извлечения ценных металлов требует изыскания инновационных технологий, соответствующих современным требованиям – экологической безопасности, комплексности использования сырья и ее безотходности. Важность утилизации данного материала имеет принципиальное значение и является критической проблемой из-за негативного воздействия хрома на водную флору и окружающую среду [4–6].

В научной литературе известно незначительное количество работ, посвященных решению данной проблемы [7–10]. Принципиальное решение задачи в разработанных технологиях сводилось в основном к получению исключительно одного товарного продукта – хромитового концентрата. Несмотря на высокую эффективность для известных технологий можно выделить ряд общих характерных недостатков: невысокая степень извлечения хрома, практически не рассматриваются вопросы извлечения ценных компонентов и магния, извлечение ко-

торого в магнийсодержащие товарные продукты методами обогащения затруднено. Указанные недостатки позволяют сделать вывод о том, что существующие технологии не могут рассматриваться как перспектива для переработки хромитсодержащих шламов обогащения Донского ГОК, ввиду высоких содержаний в них магния, цветных и редкоземельных металлов.

В настоящей работе представлены результаты исследований вещественного и рационального состава хромитсодержащих шламов, которые были приняты за основу при разработке комплексной рациональной технологии их переработки с целью извлечения всех ценных элементов в товарные продукты.

Материалы и методы исследования

При проведении исследования вещественного состава исходного сырья использованы методы химического, рентгенофазового и кристаллооптического анализов. В качестве объекта исследования использованы пробы хромитсодержащих шламов Донского ГОК. При проведении комплексных исследований по изучению вещественного состава были использованы современные методы анализа с применением приборов нового поколения. В частности, для определения элементного состава проб использованы атомно-абсорбционный (спектрофотометр «Hitachi»), метод оптической эмиссионной спектроскопии (Optima 2000 DV с индукционно-связанной плазмой фирмы «Perkin Elmer SCIEX»), а также гравиметрический, пламенно-фотометрический, фотометрический и химический методы анализа.

Рентгенофазовый анализ проб проводили с использованием прибора D8 Advance (Bruker AXS GmbH), α -Cu, напряжение на рентгеновской трубке 40/40. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз осуществляли с помощью программы Search/match с использованием Базы данных карточек ASTM. Ошибка полуколичественного анализа составляла $\pm 5\%$.

Кристаллооптические анализы проб проводили с использованием растрового электронного микроскопа и микроскопов Olympus BX-51 и Leica DM2500.

Расчет рационального состава хромитсодержащих шламов обогащения проводился на основании результатов комплексных (минералогический, рентгенофазовый) методов исследований с использованием современных методов металлургических расчетов.

Результаты исследования и их обсуждение

Для исследования были отобраны пробы хромитсодержащих шламов обогащения, полученных в результате обогащения хромитсодержащих руд Донского ГОК.

Результаты химического анализа проб на содержание в них хрома, железа и тяжелых цветных металлов (Ni, Co, Zn) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа хромитсодержащих шламов обогащения

Элементы	Cr	Fe	Ni	Co	Zn	Si	Al	ΣРЗМ
Содержание, %	18,5	6,879	0,271	0,014	0,014	11,197	1,393	0,025

Таблица 2

Содержание РЗМ в хромитсодержащих шламах обогащения

Элемент	La	Lu	Nd	Yb	Ce	Tm	Dy	Gd	Sc	Tb	Y
Содержание, ppm	21	1,9	26	1,6	54	1,1	6,3	59	66	3,0	8,2

Таблица 3

Фазовый состав хромитсодержащих шламов обогащения

Наименование	Формула	%
Хромит	$(\text{Fe}_{0,3031}\text{Mg}_{0,8996})(\text{Cr}_{0,656}\text{Al}_{0,28})_2\text{O}_4$	50,6
Клинохризолит	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	38,2
Лизардит – 1Т	$(\text{Mg},\text{Al})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	8,6
Клинохлор	$\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{1,65}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	2,6

Содержание редкоземельных металлов (РЗМ) в хромитсодержащих шламах обогащения определяли с помощью современного атомно-эмиссионного оптического спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 DV. Результаты анализа на РЗМ приведены в табл. 2.

В результате рентгенофазового анализа проб на приборе D8 Advance установлен фазовый состав хромитсодержащих шламов обогащения, который представлен в табл. 3 и на рис. 1.

Минералогические исследования проб проводились под растровым микроскопом и под микроскопом OLYMPUS с различным увеличением. При увеличении 100х под микроскопом OLYMPUS были сняты дополнительные фотоснимки пробы в проходящем свете в иммерсионной среде.

На рис. 2 приведен общий вид хромитсодержащих шламов обогащения в режиме COMPO в иммерсионной среде.

Установлено, что в исследуемой пробе основным хромсодержащим минералом является хромпикотит (хромит), минерал группы хромшпинелидов. Минерал группы кубической и гексоктаэдрической сингонии, цвет черный, в шлифе полупрозрачный, просвечивает густо-красным или коричнево-красным цветом. Установленный состав элементов в минерале варьирует в пределах (%): Cr – 38,37÷46,58; Fe – 10,2÷12,89; Mg – 6,17÷7,18; Al – 3,69÷4,64; O – 31,91÷39,6.

Из породобразующих минералов в пробе преобладают клинохризолит и лизардит (табл. 2). Минералы относятся к группе серпентина, сингония ромбическая и гексагональная. Цвет зеленый разной интенсивности. Показатели преломления непостоянные. В иммерсионном препарате минералы анизотропные. Элементный состав обнаруженных минералов в основном представлен следующими элементами, %:

Fe – 1,67÷8,63; Mg – 19,75÷27,72;

O – 46,37÷54,48; Si – 15,28÷19,14.

Полученные результаты минералогических исследований хорошо согласуются с данными рентгенофазового метода анализа. Наряду с установленными минералами в исследованных пробах шламов обнаружены ярко выраженные фазы металлического железа, которые нетрудно видеть на фотографиях шлифов проб и на EDS-спектрах, представленных на рис. 3.

При увеличении 500х в исследованных пробах обнаружены металлические включения железа с хромом (феррохром) и кремнием (ферросилиций), а также оксид железа, которые показаны на рис. 4.

При увеличении 1000х в исследованных пробах в фазе хромпикотита обнаружены включения металлической меди (рис. 5).

Цветные металлы в пробах представлены в виде единичных зерен сплава свинца с цинком и медью.

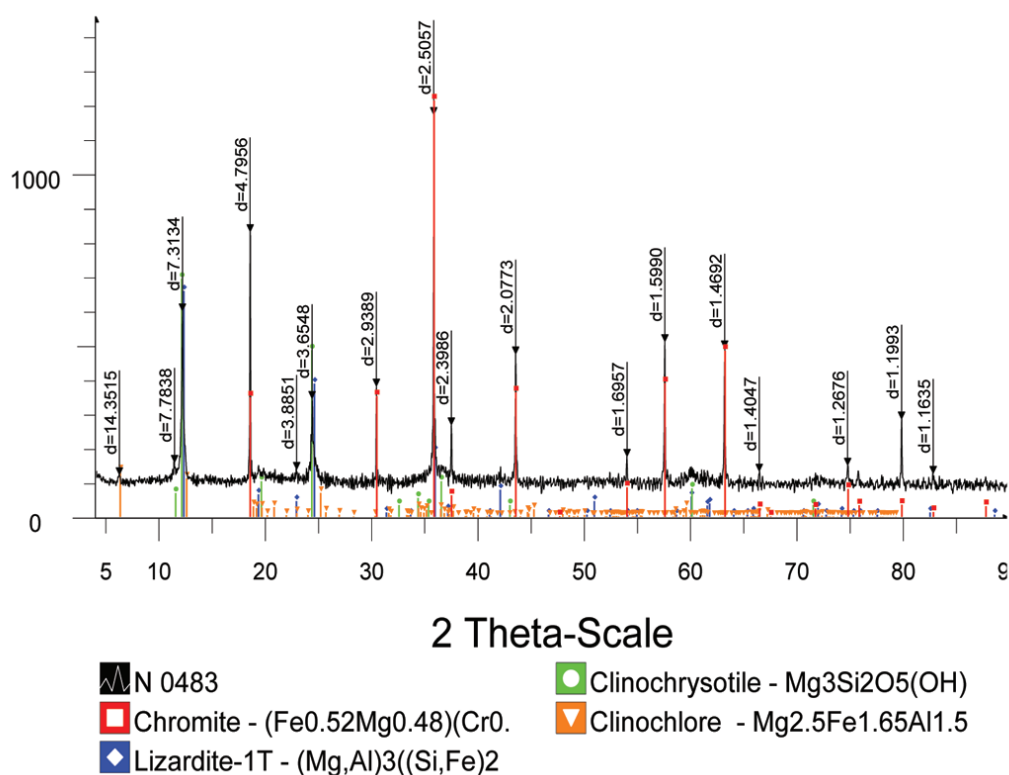


Рис. 1. Рентгенограмма хромитсодержащих шламов обогащения

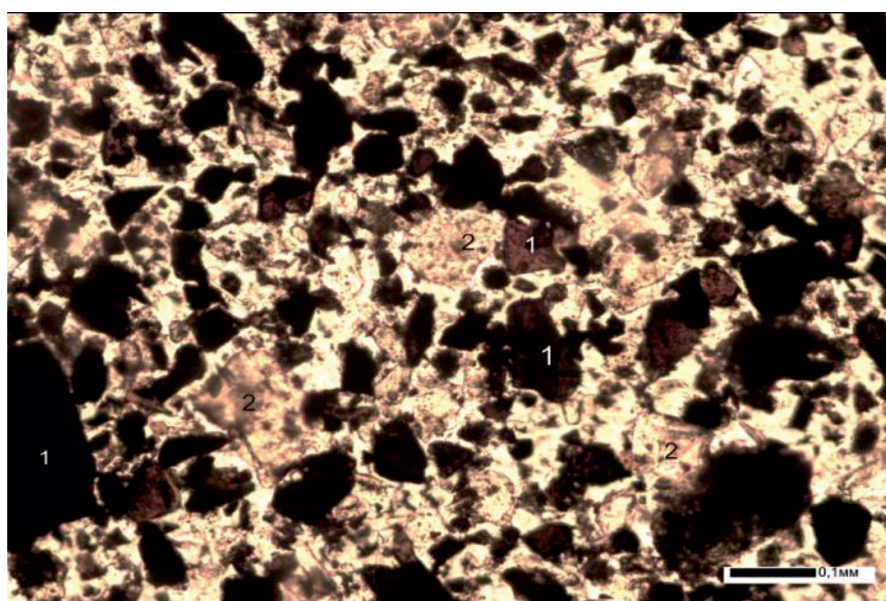
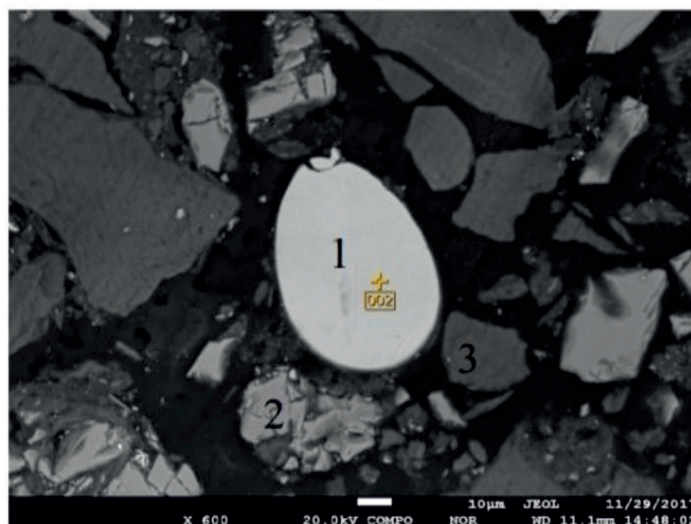


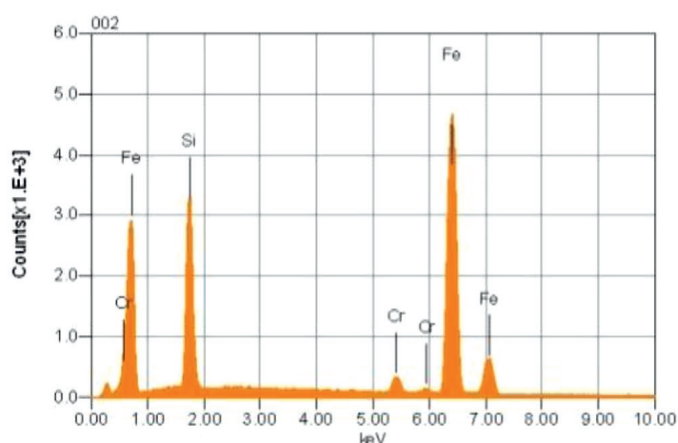
Рис. 2. Хромитсодержащий шлам обогащения 100х: 1 – породообразующие минералы; 2 – хромпикотит. Иммерсионная среда, без анализатора

002



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 600
Date : 2017/11/29
Pixel : 1280 x 960

A)



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 20.00 kV
Current : 6.00 nA
Process Time : T1
Live time : 20.00 sec.
Real Time : 22.40 sec.
DeadTime : 12.00 %
Count Rate : 12500.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Si	12.36	21.86	0.22	777231	0.0599789	K
Cr	2.59	2.48	0.40	123043	0.0244326	K
Fe	85.05	75.67	0.60	2550455	0.6806480	K
Total	100.00	100.00				

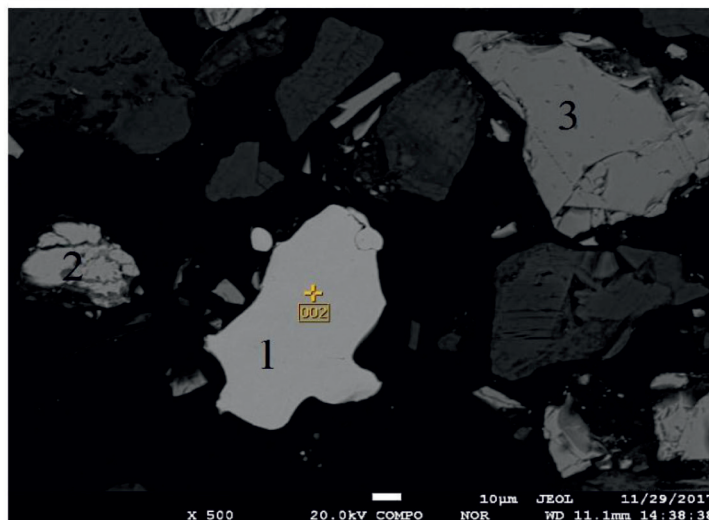
B)

Рис. 3. (А) – Хромитсодержащий шлак обогащения, 600х: 1 – железо металлическое; 2 – хромпикотит; 3 – лизардит. Б) – EDS-спектры

Таким образом, полученные результаты минералогических исследований и рентгенофазового анализа показывают, что хром, железо, а также присутствующие в хромитсодержащих шлаках обогащения цветные и редкоземельные

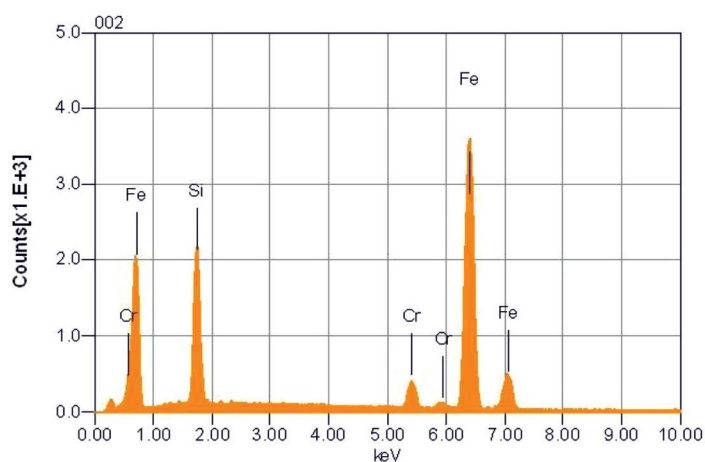
металлы в основном представлены в оксидной форме. На основании полученных результатов рассчитан рациональный состав хромитсодержащего шлака обогащения, результаты которого представлены в табл. 4.

002



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 500
Date : 2017/11/29
Pixel : 1280 x 960

A)



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 20.00 kV
Current : 5.00 nA
Process Time : T1
Live time : 20.00 sec.
Real Time : 22.19 sec.
DeadTime : 10.00 %
Count Rate : 9528.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Si	10.15	18.28	0.21	481772	0.0498370	K
Cr	4.71	4.58	0.39	169347	0.0450766	K
Fe	85.14	77.14	0.59	1937952	0.6932821	K
Total	100.00	100.00				

B)

Рис. 4. (А) – Хромитсодержащий шлам обогащения, 500х: 1 – железо металлическое с примесью Cr и Si; 2 – оксид железа (гематит); 3 – хромпикотит. Б) – EDS-спектры

Выводы

1. На основании комплексных физико-химических исследований, включающих минералогические исследования и рент-

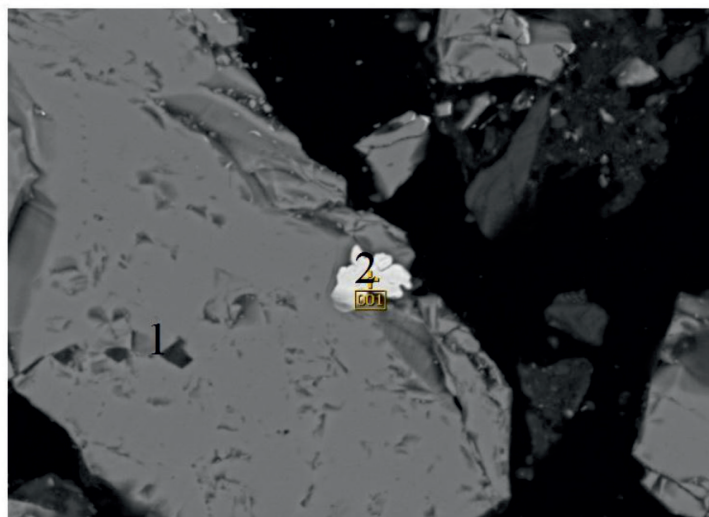
генофазовый метод анализа, изучен вещественный состав хромитсодержащих шламов, полученных в результате обогащения хромовой руды Донского ГОК. Установлено, что основным хромсодержащим мине-

ралом в составе шлама является хромпикотит с содержанием 27% Cr_2O_3 . Основные породообразующие минералы в шлаках представлены в виде минералов клинохризолита, лизардита и клинохлора с содержанием 29,3% MgO .

2. Установлены формы нахождения хрома, железа, цветных и редкоземельных ме-

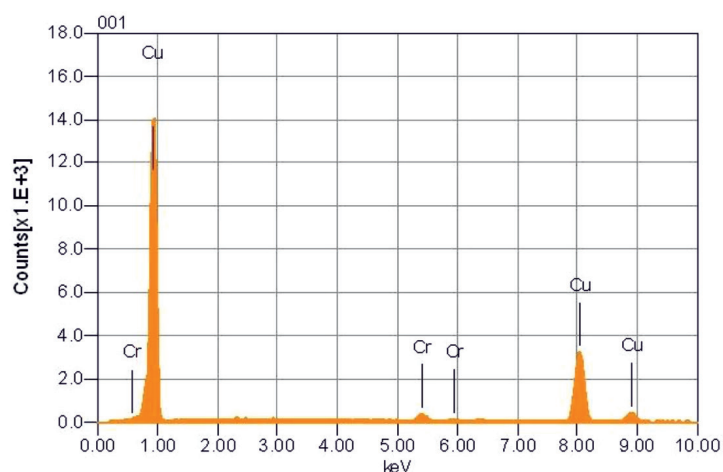
таллов в хромитсодержащих шлаках обогащения. Показано, что хром в основном представлен в форме хромпикотита (хромита). Высокое содержание хрома (18,5%) в шлаках обогащения позволяет считать, что данный продукт может служить дополнительным источником сырья для его извлечения.

001



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 1,000
Date : 2017/11/29
Pixel : 1280 x 960

А)



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 20.00 kV
Current : 6.00 nA
Process Time : T1
Live time : 20.00 sec.
Real Time : 23.05 sec.
DeadTime : 13.00 %
Count Rate : 16655.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Cr	3.37	4.09	1.06	162581	0.0320656	K
Cu	96.63	95.91	2.86	2000005	0.8655437	K
Total	100.00	100.00				

Б)

Рис. 5. (А) – Хромитсодержащий шлам обогащения, 1000х: 1 – хромпикотит; 2 – включение металлической меди. Б) – EDS-спектры

Таблица 4

Рациональный состав хромитсодержащего шлама обогащения

Соединения	Элементы, %										
	Cr	Fe	Mg	Si	Al	Ni	Co	Zn	ΣРЗЭ	O ₂	Проч.
Cr ₂ O ₃	18,5									8,54	
Fe ₂ O ₃		5,64								2,42	
FeO		1,24								0,35	
MgO			17,6							11,73	
SiO ₂				11,2						12,80	
Al ₂ O ₃					1,39					1,24	
NiO						0,27				0,07	
CoO							0,01			0,004	
ZnO								0,01		0,003	
ΣРЗЭ									0,025		
Проч.											6,95
Всего:	18,5	6,88	17,6	11,2	1,39	0,27	0,01	0,01	0,025	37,157	6,95
											100

3. На основании полученных результатов по изучению вещественного состава рассчитан рациональный состав хромитсодержащего шлама. Установленные высокие содержания магния, цветных металлов и РЗМ в шламах указывают на принципиальную возможность и целесообразность их попутного извлечения в целевой продукт.

Список литературы

1. Колесова О.В., Островский С.В., Басов В.Н. Поисковые исследования по извлечению соединений хрома из шламов хроматного производства // Вестник ПНИПУ. – 2014. – № 4. – С. 76–90.
2. Алексеев Ю. Природное сырье – перспективы добычи // Мысль. – 2003. – № 10. – С. 43–45.
3. Каренов Р.С. Проблемы становления рынка черных металлов в Казахстане // Вестник КарГУ. Сер. Экономика. – 2007. – № 4 (48). – С. 9–25.
4. Haruna A., Uzairu A. Harrison GFS (2011) Chemical fractionation of trace metals in sewage water-irrigated soils // International Journal of Environmental Research 5: 733–744.
5. Serbaji M.M., Azri C., Medhioub K. Anthropogenic Contributions to Heavy Metal Distributions in the Surface and Sub-surface Sediments of the Northern Coast of Sfax, Tunisia // Int. J. Environ Res 6. – 2012. – P. 613–626.
6. Manfe M.M., Attar S.J., Parande M., Topare N.S. Treatment Of Cr (Vi) Contaminated waste water Using Biosorbent Prunus Amygdalus (Almond) Nut Shell Carbon // Int. J. of Chemical Sciences 10. – 2012. – P. 609–618.
7. Akar Sen G. Application of full factorial experimental design and response surface methodology for chromite beneficiation by Knelson concentrator // Minerals. – 2016. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 5.
8. Kumar C.R., Tripathy S.K., Rao D.S. Characterisation and pre-concentration of chromite values from plant tailings using floatex density separator // J. Miner. Mater. Charact. Eng. – 2009. – Vol. 8, Iss. 5. – P. 367–378.
9. Tripathy S.K., Ramamurthy Y., Singh V. Recovery of chromite values from plant tailings by gravity concentration // J. Miner. Mater. Charact. Eng. – 2011. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 13–25.
10. Tripathy S.K., Banerjee P.K., Suresh N. Magnetic separation studies on ferruginous chromite fine to enhance Cr: Fe ratio // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2015. – Vol. 22, Iss. 3. – P. 217–224.