

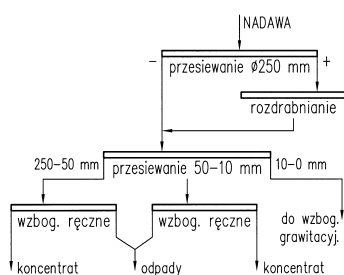
Chrom (łac. *chromium* – Cr) – pierwiastek przejściowy rozpoczynający dodatkową rodzinę 6a (chromowce). Jest to pierwiastek dość rzadko spotykany (rozpowszechnienie 0,037% wag.). Kopalinami chromu są spinele chromowe (tab. 1).

Tabela 1. Chrom – kopaliny

Nazwa	Wzór chemiczny	Teor. zaw. Cr [%]	Ukł. kryst..	Twardość	Gęstość
Spinele chromowe:					
Magnesiochromit	$MgCr_2O_4$		reg.	5,5	4,2
Chromit	$FeCr_2O_4$	67,91% Cr_2O_3	reg.	5,5	4,5–4,8
Chromohercynit	$Fe(Al, Cr)^2O_4$		reg.		
Picotyt	$(Fe, Mg)(Al, Cr, Fe)_2O_4$		reg.		
Chromiany:					
Krokoit	$Pb[CrO_4]$	30,95% Cr_2O_3	jedn.	2,5–3	5,9–6,0

Znaczenie przemysłowe mają dwa spinele chromowe: chromit i magnesio-chromit. Tworzą one szereg izomorficzny $FeCr_2O_4$ – $MgCr_2O_4$, w którym Cr^{3+} może być podstawiony przez Fe^{3+} w ilości do 25,6%, Al^{3+} do 24,6%, Zn^{3+} do 5,8%.

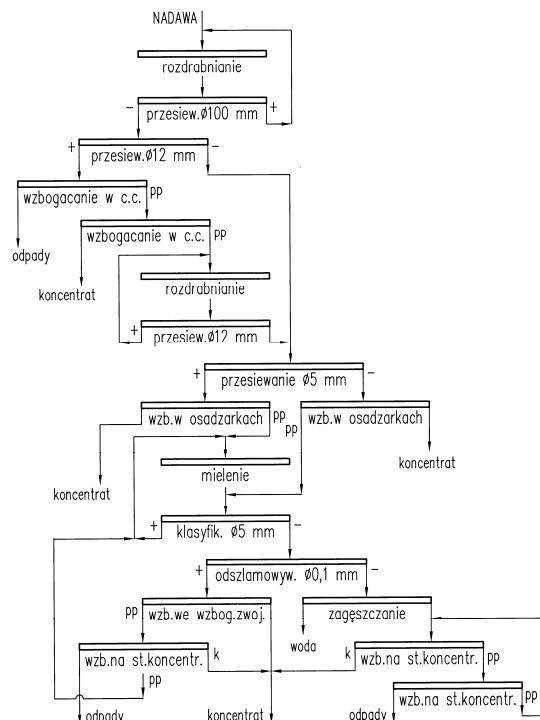
Rudy chromu wzbogaca się metodami grawitacyjnymi, magnetycznymi, elektrostatycznymi i flotacyjnymi. Ich dobór zależy od składu i wielkości wprysnięć. Niektóre z nich wzbogaca się ręcznie, wybierając ziarna skały płonnej po rozdzielaniu na węższe klasy ziarnowe. Schemat tego typu zakładu pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat ręcznego wzbogacania rud chromu

Wzbogacanie grawitacyjne jest najczęściej stosowaną metodą przeróbki rud chromu, zwłaszcza w przypadku grubo i średnio wprysniętych minerałów chromu. Rudy wzbogaca się w cieczach ciężkich, w osadzkach, na stołach koncentracyjnych i we wzbogalnikach zwojowych. Gęstość chromitów około $4,5 \text{ g/cm}^3$ w większości rud jest wystarczająca do ich rozdzielenia od skały płonnej. Trudność wzbogacania wzrasta, gdy w rudach znajduje się oliwin ($3,4 \text{ g/cm}^3$). Rozwiązanie układów wzbogacania grawitacyjnego zależy od wielkości wprysnięć minerałów chromu. Rudy grubo wprysnięte wzbogaca się

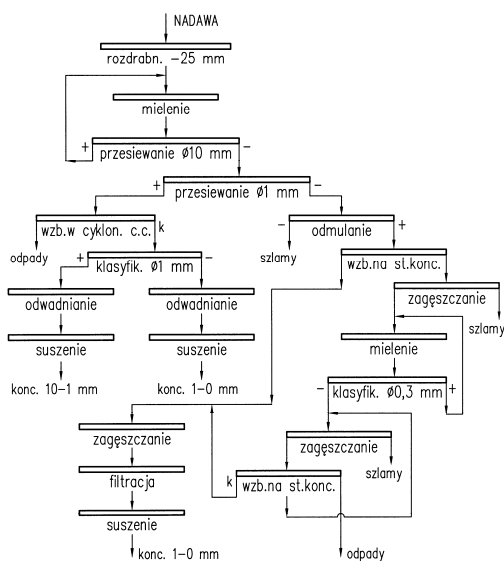
według schematu przedstawionego na rys. 2. Nadawę po rozdrobnieniu i rozdziale na klasy ziarnowe wzbogaca się różnymi metodami grawitacyjnymi. W cieczach ciężkich wzbogaca się klasy ziarnowe 150–3, 100–12 lub 80–10 mm. Stosuje się dwa warianty wzbogacania: wydzielanie ostatecznych odpadów przy



Rys. 2. Schemat wzbogacania grawitacyjnego grubo wprysniętych rud chromu

gęstości cieczy $2,7 \text{ g/cm}^3$ w pierwszym etapie, a następnie wydzielenie koncentratu chromu przy gęstości cieczy $3,5 \text{ g/cm}^3$ lub wydzielenie w pierwszym etapie koncentratu przy gęstości $3,42 \text{ g/cm}^3$, a następnie odpadów przy gęstości cieczy $2,7 \text{ g/cm}^3$. W obu przypadkach wydziela się frakcje pośrednie, które po rozdrobnieniu kieruje się do dalszej przeróbki. Produkt taki rozdziela się na klasy ziarnowe, np. 12–5 i 5–0 mm i wzbogaca oddzielnie w osadzarkach, wydzielając koncentraty chromu i produkty przejściowe. Te ostatnie po domieleniu klasyfikuje się według ziarna podziałowego 0,1 mm, a następnie wzbogaca we wzbogacalnikach zwojowych i na stołach koncentracyjnych. Z nadawy zawierającej około 45% Cr_2O_3 otrzymuje się koncentraty o zawartości 55–57,5% Cr_2O_3 przy uzysku 88–90% i odpady o zawartości 18–21% Cr_2O_3 .

Rudy drobno wpryśnięte wzbogaca się wg schematu przedstawionego na rys. 3. Nadawę zawierającą przykładowo 60–80% chromitów i serpentynu oraz 20–40% chlorytów, talku i węglanów przy wpryśnięciach minerałów chromu 0,3–0,5 mm, rozdrabnia się poniżej 10 mm. Produkt ten rozdziela się na klasy ziarnowe 10–1 i 1–0 mm. Klasę 10–1 mm wzbogaca się w cyklonach z cieczą ciężką, przy czym obciążnikiem jest mieszanina żelazokrzemu i magnetytu, natomiast klasę 1–0 mm wzbogaca się na stołach



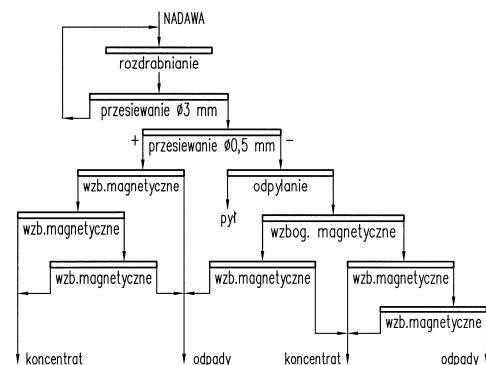
Rys. 3. Schemat wzbogacania grawitacyjnego drobno wpryśniętych rud chromu

koncentracyjnych z domieleniem produktów przejściowych. W wyniku wzbogacania nadawy, zawierającej 33,7% Cr_2O_3 , 0,97% CaO i 9,8% SiO_2 , uzyskuje się koncentrat o wychodzie 61,3% i zawartości 40% Cr_2O_3 , 0,6% CaO i 4,1% SiO_2 . Uzysk Cr_2O_3 wynosi 72,8%.

Wzbogacanie magnetyczne rud chromu nie odznacza się dużą efektywnością rozdzielania. Wynika to z podobnych właściwości magnetycznych spineli chromowych i serpentynu. Stosowanie tej metody wymaga dużej ilości operacji czyszczących. Różnice właściwości magnetycznych serpentynu i chromitów można zwiększyć, stosując prażenie rudy w temperaturze 1 250–1 300°C z dodatkiem tlenków żelaza. Jest to jednak metoda droga. Umożliwia ona uzyskanie z rudy 35–43% Cr_2O_3 koncentratu 50,7–52,2% Cr_2O_3 , przy uzysku 77%.

Wzbogacanie magnetyczne bywa stosowane dla osiągnięcia parametrów jakościowych produktów przeznaczonych do wyrobów chromitowo-magnetytowych, gdzie dopuszczalne zawartości wynoszą: SiO_2 8% i CaO 1,5% oraz do wyrobów magnetytowo-chromitowych SiO_2 1% i CaO 1%. Aby zapewnić takie parametry, rudę można wzbogacać według schematu przedstawionego na rys. 4. Nadawę po rozdrobnieniu do 3 mm rozdziela się na klasy 3–0,5 i 0,5–0 mm, a następnie wzbogaca na sucho w separatorach magnetycznych przy natężeniu pola magnetycznego 5 000 i 1 000 Oe. W wyniku wzbogacania otrzymuje się pewną poprawę parametrów jakościowych koncentratu (tabela 2).

Wzbogacanie elektrostatyczne stosowane jest dla rud złóż pierwotnych i okruchowych. Dokładność



Rys. 4. Schemat wzbogacania magnetycznego rud chromu

Tabela 2. Parametry jakościowe produktów wzbogacania magnetycznego rud chromu

Produkt	Wychód, %	Zawartość, %						Uzysk Cr_2O_3 , %
		SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
Nadawa	100,0	6,1		51,7		1,3		100,0
Koncentrat	82,8	2,5	8,2	55,6	11,1	0,7	14,3	89,5
Odpady	8,7	14,7	4,2	22,7	25,0	2,8	13,0	3,7
Pył	8,5			40,1				6,1

rozdziłu zależy od składu mineralnego nadawy, który jest szczególnie zróżnicowany w przypadku piasków nadmorskich. Z tego też powodu rudy wzbogacane są w I etapie metodami grawitacyjnymi, a koncentraty minerałów ciężkich kierowane są do wzbogacania elektrostatycznego. Tą metodą łatwo oddziela się chromit od ilmenitu, cyrkonu i granatów, a także chromit od magnetytu. Wzbogacanie prowadzi się w separatorach bębnowych z elektrodą koronującą, np. typu Lurgi, a także w separatorach indukcyjnych Jings'a. Przykładowe wyniki wzbogacania ubogich rud chromitowych metodą elektrostatyczną przedstawiono w tabeli 3. Wzbogaceniui poddawany jest w tym przypadku koncentrat grawitacyjny. Uzyskanie takich wyników rozdziłu wyłączenie na drodze grawitacyjnej byłoby niemożliwe.

Tabela 3. Parametry jakościowe produktów wzbogacania elektrostatycznego rud chromu

Produkt	Wychód, %	Zawartość Cr ₂ O ₃ , %	Uzysk Cr ₂ O ₃ , %
Nadawa	100,0	39,8	100,0
Koncentrat	75,7	50,3	95,6
Odpady	24,3	7,2	4,4

Wzbogacanie ubogich koncentratów grawitacyjnych z piasków nadmorskich można także prowadzić według kombinowanego sposobu magnetyczno-elektrostatycznego w separatorze typu Reitera. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry jakościowe produktów wzbogacania magnetyczno-elektrostatycznego rud chromu

Produkt	Wychód, %	Zawartość Cr ₂ O ₃ , %	Uzysk Cr ₂ O ₃ , %
Nadawa	100,0	34,9	100,0
Koncentrat	48,8	46,4	64,3
Odpady	51,2	23,8	35,7

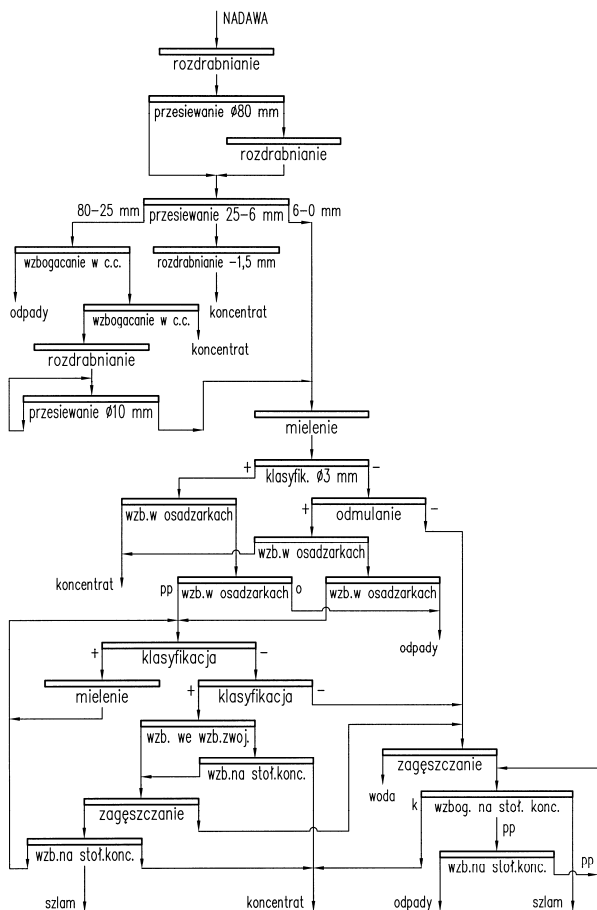
Wzbogacanie flotacyjne rud chromu jest trudne, jednak w przypadku drobno wprysniętych minerałów chromu inne metody nie są skuteczne. Do flotacji kieruje się także drobne klasy rud (-0,2 mm) oraz odpady wzbogacania grawitacyjnego. Trudność flotacji minerałów chromu, występujących w serpentynitach, spowodowana jest przechodzeniem do pulpy kationów Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, depresujących chromit. Z tego też powodu w procesie flotacji nie można stosować wód kopalnianych i wód zawracanych z zakładu przerobczego. Trudność flotacji wzrasta także w przypadku występowania szlamów. Ich usuwanie powoduje znaczne straty chromitu sięgające do 40%. Chromit flotuje się zbieraczami karboksylowymi. Minerale towarzyszące depresuje się krzemianem

sodu i sodą w mieszaninie z siarczanem żelaza lub azotanem ołowiowym. Zalecany jest dodatek polifosforanów, np. metafosforanu sodu dla depresji wapienia, bez fosforanów w pierwszej kolejności kwasem oleinowym flotuje kalcyt. Możliwa jest flotacja odwrotna, polegająca na wyflotowaniu oliwinu w słabo kwaśnym środowisku przy pomocy kwasu oleinowego lub wyflotowaniu serpentynu w środowisku pH >12 przy pomocy zbieraczy aminowych. Opracowano dwa sposoby flotacji minerałów chromu:

- flotacja w środowisku kwaśnym zbieraczami anionowymi przy depresji skały płonnej fluorkiem sodowym i fluorokrzemianem sodowym. W tym przypadku znaczne ilości tlenków wapnia i magnezu utrudniają utrzymanie pH środowiska, neutralizując dodawane regulatory (H₂SO₄, HCl).
- flotacja w środowisku zasadowym zbieraczami kationowymi przy depresji skały płonnej karboksymetylocelulozą, szkłem wodnym i ługiem siarczynu celulozy. Ten sposób wymaga usunięcia szlamów.

Prowadzone są prace nad wzbogacaniem nie odszlamowywanych rud chromu zbieraczami anionowymi w środowisku zasadowym. Proces prowadzi się na rozdrobnionej rudzie, zawierającej 50% ziaren <43 μm przy dodatku sody kaustycznej (pH = 11–11,5). Pulpę dysperguje się krzemianem sodu 300 g/t, a następnie dodaje się 250 g/t karboksymetylocelulozy w celu sflokulowania ziaren skały płonnej przy równoczesnej jej depresji. Z kolei prowadzi się flotację minerałów chromu kwasami tłuszczowymi przy dużych ich dawkach, np. oleju talowego 300 g/t. Z rudy o zawartości 18,5% Cr₂O₃ otrzymuje się koncentrat o wychodzie 29%, zawierający 52% Cr₂O₃ przy uzysku 81,5% i odpady o zawartości <5% Cr₂O₃. Prowadzone są również prace nad flotacją rud chromitowych w wyniku aktywacji chromitu, wykorzystujące do tego celu powierzchniowe utlenienie minerału. Utlenienie powierzchni chromitu przez prażenie nadawy flotacyjnej w temperaturze 300°C przez 30 minut pozwoliło z rudy o zawartości 31,2% Cr₂O₃ uzyskać 48-procentowy koncentrat Cr₂O₃ przy uzysku 80%. Flotację główną prowadzi się w środowisku zasadowym, a flotację czyszczącą w środowisku kwaśnym, stosując zbieracze amfoteryczne (C₁₂H₂₅N(COOHNa)₂).

Przykładowy układ technologiczny zakładu przerobczego wzbogacającego rudy chromu, składające się z 45% Cr₂O₃, 11–12% Fe, 1,3% CaO, 0,003–0,01% P, 0,04% S, gdzie głównym minerałem jest chromit, występujący w postaci zróżnicowanych wprysnięć dochodzących do 5 mm w masie dunitowych serpentynitów, pokazano na rys. 5. Rudę po rozdrobnieniu rozdziela się na klasy 80–26, 25–6 i 6–0 mm. Klasa 80–25 mm wzbogacana jest trójproduktowo w cieczach ciężkich. Klasa



Rys. 5. Schemat technologiczny zakładu przeróbki rud chromu ze złóż pierwotnych

25–6 mm w analizowanym zakładzie jest rozdrabniana i traktowana jako końcowy produkt handlowy, gdyż zawartość Cr_2O_3 jest wystarczająca. Klasa 6–0 mm poddawana jest wzbogacaniu w osadzkach, we wzbogacalnikach zwojowych i na stołach koncentracyjnych, przy zastosowaniu domielania i wzbogacania czyszczącego produktów pośrednich. Parametry jakościowe końcowych produktów zakładu zestawiono w tabeli 5.

Przykładowy układ technologiczny zakładu przerobczego, wzbogacającego piaski składające się z chromitu, magnetytu, ilmenitu, cyrkonu, granatu i zawierające średnio 6% Cr_2O_3 , pokazano na rys. 6. Nadawę po rozdrobnieniu kieruje się do wzbogacania głównego na stołach koncentracyjnych. Wzbogacanie czyszczące produktu pośredniego prowadzi się po jego odszlamowaniu i rozdzieleniu na węższe klasy ziarnowe, również na stołach koncentracyjnych. W wyniku wzbogacania grawitacyjnego otrzymuje się odpady oraz koncentrat minerałów ciężkich. Po wysuszeniu kierowany jest on do wzbogacania magnetycznego na separatorach taśmowych w celu wydzielenia w pierwszym etapie koncentratu magnetytowo-ilmenitowego. Pozostały materiał ponownie rozdziela się na taśmowym separatorze magnetycznym, wydzielając trzy produkty:

- produkt zawierający cyrkon, który oczyszcza się

Tabela 5. Parametry jakościowe produktów wzbogacania rud chromu ze złóż pierwotnych

Produkt	Klasa ziarnowa, mm	Wychód, %	Zawartość, %		Uzysk Cr_2O_3 , %
			Cr_2O_3	SiO_2	
Nadawa	800–0	100,0	45,6	9,80	100,0
Koncentraty:					
cieczki ciężkie	80–10	31,3	54,8	4,81	37,6
osadzarki	10–3	12,4	56,3	3,17	15,3
osadzarki	3–0	15,6	57,0	2,60	19,5
wzbogacalniki zwojowe	0,5–0,1	4,2	57,0	2,60	5,2
stoły koncentracyjne piaskowe	0,5–0,1	2,3	57,0	2,60	2,9
stoły koncentracyjne szlamowe	0,1–0	6,6	57,0	2,60	8,3
Koncentrat łączny		72,4	55,9	3,59	88,8
Odpady:					
cieczki ciężkie	80–10	8,4	5,8		1,1
osadzarki	10–3	2,0	19,0		0,8
osadzarki	3–0	2,1	20,0		0,9
stoły koncentracyjne piaskowe	0,5–0,1	7,5	23,1		3,8
stoły koncentracyjne szlamowe	0,1–0	7,6	27,5		4,6
Odpady łączne		27,6	18,5	26,00	11,2

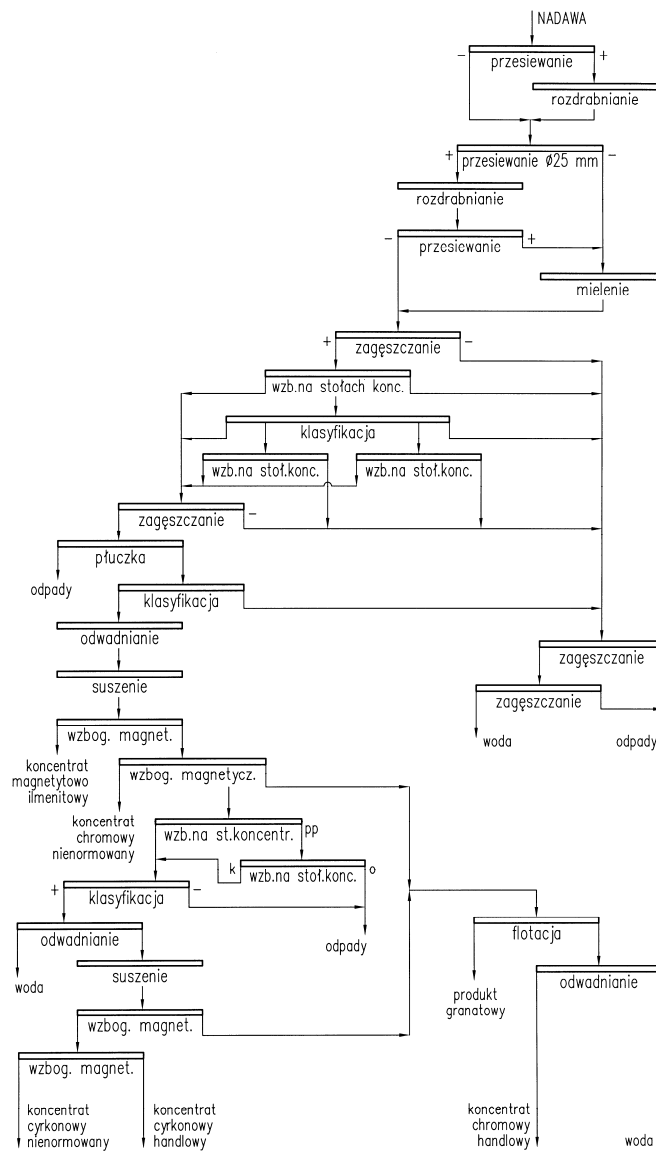
- na stołach koncentracyjnych i wzbogaca magnetycznie dla usunięcia domieszek magnetycznych.
- koncentrat chromu nie odpowiadający normom jakościowym.
- koncentrat chromu zanieczyszczony granatami, które usuwa się flotacyjnie, stosując jako odczynniki kwas krezolowy i krezol. Koncentrat zawiera 40% Cr_2O_3 , a uzysk wynosi 85%. Łączny wychód koncentratów minerałów ciężkich około 20%.

- Ze względu na wymagania odbiorców wyróżnia się:
- koncentraty metalurgiczne z zawartością $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 46\%$ i $\text{Cr}/\text{Fe} > 2$,
 - koncentraty chemiczne z zawartością Cr_2O_3 40–46% i Cr/Fe 1,5–2,
 - koncentraty ogniotrwałe z zawartością $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 60\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$.

Grudkowanie. W toku przeróbki rud chromu, a zwłaszcza ich koncentratów często powstają duże ilości ziaren drobnych. W przypadku gdy są one przydatne pod względem chemicznym dla potrzeb metalurgii, są poddawane dalszej przeróbce – grudkowaniu. Proces ten bywa prowadzony w wyższej temperaturze bez dodatków ułatwiających spiekanie.

Zdarza się jednak, że dodatki takie, których wprowadzenie obniża jakość grudek, są konieczne. Zależy to od składu mineralnego surowca grudkowanego.

Grudek (pellet) chromitu nie metalizuje się. Stawiają one surowiec równorzędny z rudami.



Rys. 6. Schemat technologiczny zakładu przeróbki rud chromu ze złóż okruchowych