

## ДИФфуЗИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ХРОМОВЫХ РУДАХ МАССИВА РАЙ-ИЗ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

*И.Ю. Пашкеев, И.М. Гатауллина, Ю.Р. Гайнуллина*

## DIFFUSION OF ELEMENTS IN CHROMIC ORES OF THE RAI-IZ MASSIF AT OXIDIZING ROASTING

*I.Y. Pashkeev, I.M. Gataullina, Y.R. Gainullina*

Исследована диффузия оксидов железа, магния, алюминия из хромшпинелида во вмещающую породу магниевого силиката в условиях окислительного обжига при температурах 1000, 1100 и 1200 °С. Экспериментально установлено образование оливина и форстерита в исходном магниевом силикате хромовой руды. Разработан метод расчета коэффициентов диффузии элементов в многокомпонентных оксидных системах.

*Ключевые слова:* хромовые руды, диффузия, окислительный обжиг.

The diffusion of iron, magnesium and aluminum oxides from chromium spinellide into magnesium silicate of enclosing rock at temperature 1000, 1100 and 1200 °C was investigated. The generation of the olivine and forsterite in initial magnesium silicate of chromic ore was experimentally established. The method of calculation factor of diffusion element in multi-components oxidizing systems is developed.

*Keywords:* chromic ores, diffusion, oxidation roasting.

Экспериментально установлено, что в результате окислительного обжига в хромовой руде массива Рай-Из Полярного Урала при 1000–1200 °С параллельно протекают различные диффузионные процессы: диффузия катионов железа из зерна хромшпинелида к межфазной границе «хромшпинелид – магниевый силикат» и далее в магниевый силикат, диффузия катионов магния и алюминия из хромшпинелида в магниевый силикат вмещающей породы. Эти процессы протекают с различными скоростями и заметно изменяют составы хромшпинелида и вмещающей породы в интервале температур 1000–1200 °С.

В образцах после обжига в окислительной атмосфере наблюдается увеличение концентрации оксида железа ( $Fe^{3+}$ ) в хромшпинелиде, сопряженным с магниевым силикатом вмещающей породы. Образование фазы  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  при окислительном нагреве хромшпинелида руд Кемпирсайского массива описано по оптическим признакам и результатам рентгенофазового анализа в работе Л.И. Карякина и П.Д. Пятикопа [1]. Авторы впервые наблюдали в оптическом микроскопе с нагревателем выделение фазы  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  при 300 °С и образование магнетита при 1000 °С. Диффузия катионов железа протекает быстро, и по достижении температуры обжига концентрация железа на границе с магниевым силикатом заметно увеличивается. Данный факт для руд массива Рай-Из подтверждает микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), выпол-

ненный на электронном микроскопе [2, 3]. Авторами настоящей работы при исследовании руд массива Рай-Из дополнительно установлено, что кроме общих характеристик (структуры, содержания хрома и железа, состава вмещающей породы) руды этого массива значительно отличаются от руд других месторождений содержанием никеля. По внешнему виду руды с повышенным содержанием никеля 0,45–0,55 мас. % имеют серо-голубой цвет вмещающей породы и легко отличимы от руд с обычным содержанием никеля 0,15–0,20 мас. % с характерным белым цветом магниевого силиката. Составы и макроструктуры исследованных типичных представителей этих руд приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Никель в рудах присутствует в двух формах – оксидной и сульфидной. На рис. 2 показано распределение никеля в магниевом силикате вмещающей породы.

По составу (табл. 2) оксидные включения никеля наиболее соответствуют ревиндскому  $(Ni,Mg)_6[Si_4O_{10}][OH]_8$ . Сульфидные включения никеля показаны на рис. 3, анализ их соответствует хизлевудиту с формулой соединения  $Ni_3S_2$  (73,3 % Ni, 26,7 % S).

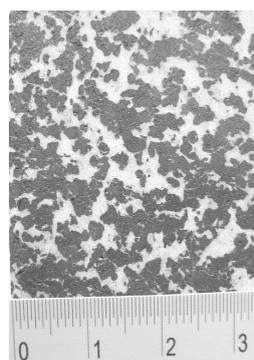
На рис. 4 представлены результаты линейного сканирования образцов исходной руды. Распределение железа по линии сканирования в хромшпинелиде равномерное, без участков повышенной концентрации. На рис. 5 представлены результаты

Таблица 1

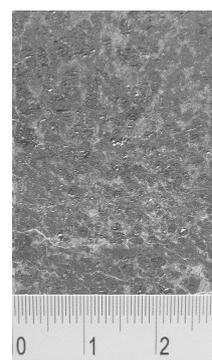
**Химический состав исследованных проб  
хромовой руды массива Рай-Из месторождения «Центральное», мас. %**

Проба	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	NiO
РИ-Ц1	36,42	8,73	2,68	6,62	26,57	12,25	но
РИ-Ц2	41,94	9,55	3,30	7,58	23,55	10,26	но
РИ-Ц3	49,68	10,95	2,99	7,00	20,38	7,06	но
РИ-Ц4	40,23	12,64	но*	7,69	25,00	10,77	0,18
РИ-Ц5	46,00	12,24	но	10,67	18,76	11,92	0,45

\* но – состав не определялся.

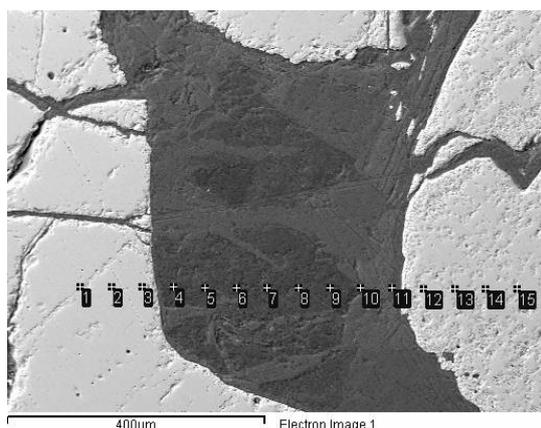


а)



б)

**Рис. 1. Макроструктура хромовой руды массива Рай-Из:  
а – руды с обычным содержанием никеля; б – руды с высоким содержанием никеля**



**Рис. 2. Распределение никеля в слое (350–400 мкм)  
магниевого силиката вмещающей породы хромовой  
руды. Цифры у точек соответствуют номерам спектров  
табл. 2**

Таблица 2

**Элементный состав хромовой руды, мас. %**

Спектр	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
1	23,1	10,67	7,04			46,61	12,58	
2	22,81	9,85	6,72			47,74	12,88	
3	22,5	10,04	6,85			47,44	13,17	
4	40,73	51,27				0,73	6,0	1,27
5	39,34	50,17		0,53		0,4	7,14	2,43
6	39,35	48,68		0,8	0,52		8,92	1,73
7	42,88	50,2					5,27	1,66
8	42,85	51,76					4,5	0,89
9	43,73	45,41		5,41			4,09	1,35
10	42,4	47,54		1,24		0,4	6,91	1,51
11	42,69	30,51		25,15		0,73	0,92	
12	17,04	8,49	5,41			54,38	14,68	
13	22,14	10,24	6,93			47,92	12,77	
14	22,75	10,02	6,84			47,62	12,77	
15	23,38	10,1	6,76			47,19	12,57	

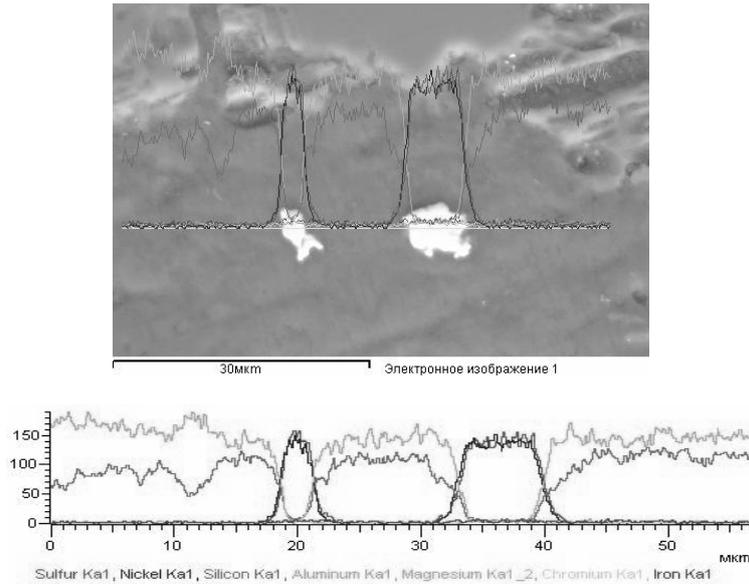


Рис. 3. Включения сульфида никеля в магниевом силикате хромовой руды:  
Ni – 74,74 %; Fe – 0,72 %; S – 24,54 %

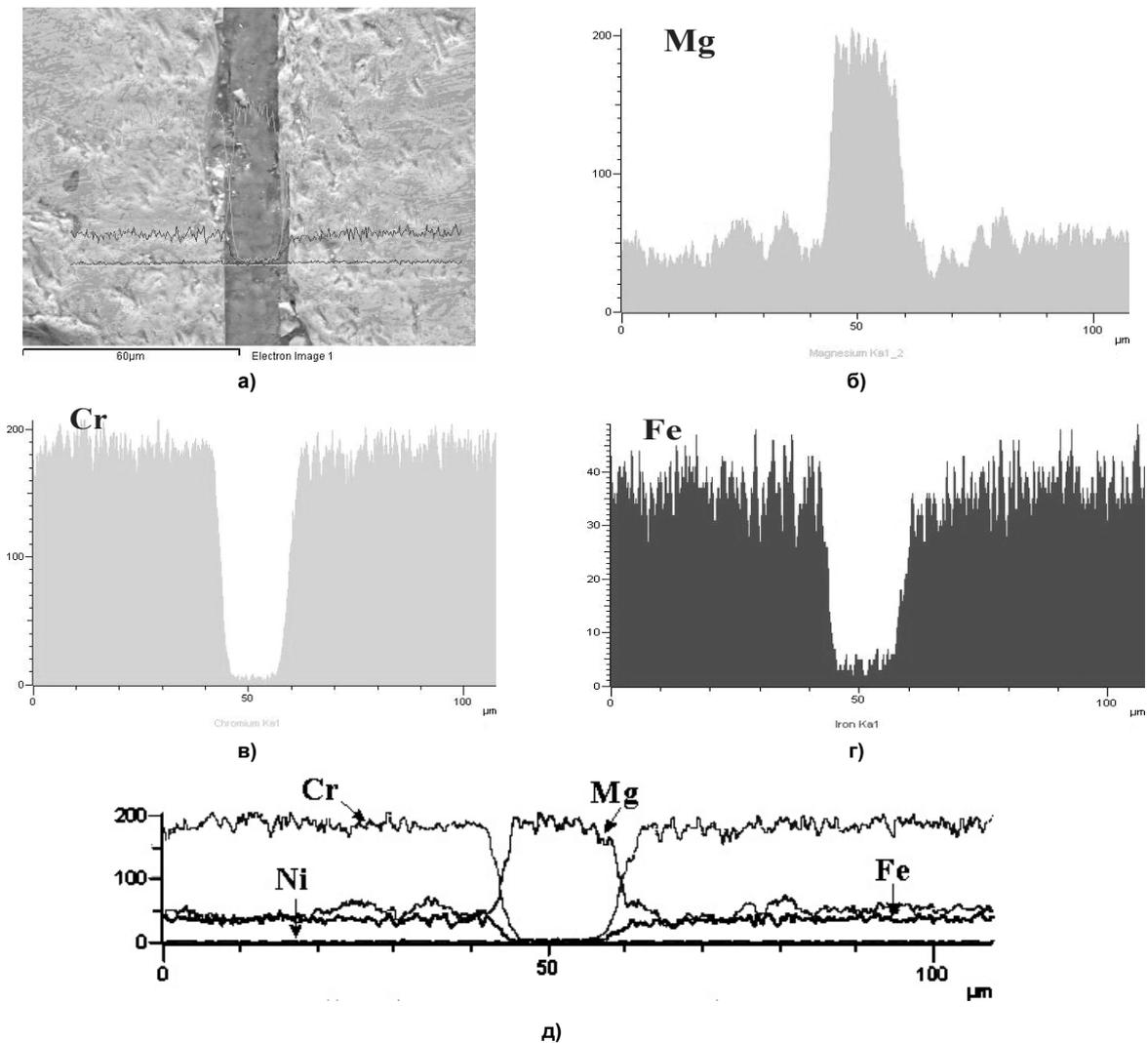
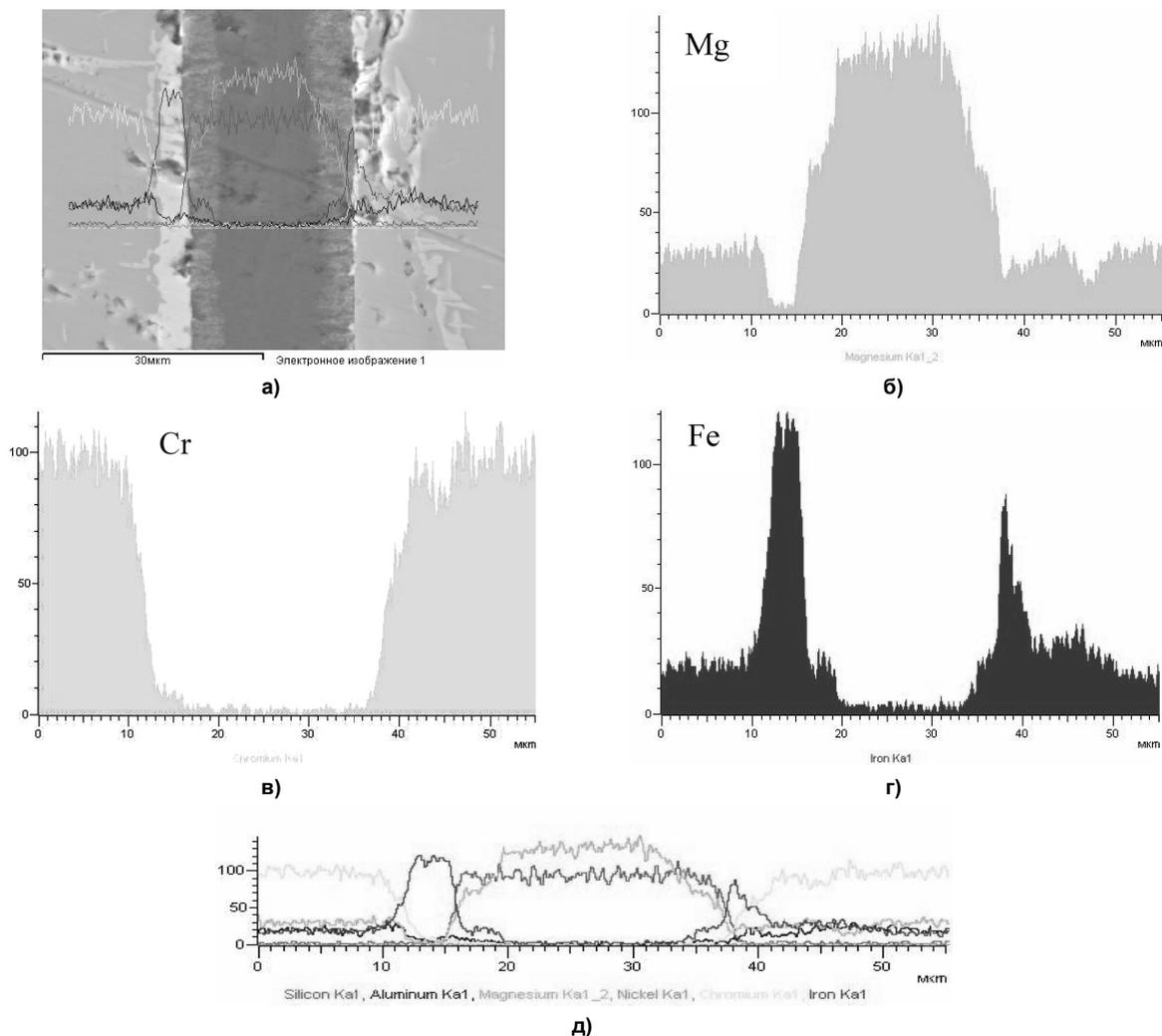


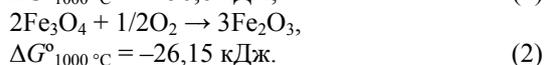
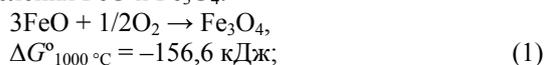
Рис. 4. Результаты линейного сканирования образцов исходной хромовой руды Рай-Из: а – структура образца по плоскости разреза; б, в, г – распределение Mg, Cr, Fe соответственно; д – суммарное распределение элементов по линии сканирования



**Рис. 5.** Результаты линейного сканирования образцов хромовой руды Рай-Из, нагретой до 1100 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 4 ч: а – структура образца; б, в, г – распределение Mg, Cr, Fe соответственно; д – суммарное распределение элементов по линии сканирования

линейного сканирования образцов этой же хромовой руды после обжига при 1100 °С и изотермической выдержки в течение 4 часов. На линии сканирования появляются концентрационные пики железа, что свидетельствует о диффузии катионов железа из решетки хромшпинелида к межфазной границе. С увеличением времени обжига концентрационные пики увеличиваются, так как увеличивается содержание железа на границе с магниевым силикатом при одновременном понижении его в хромшпинелиде.

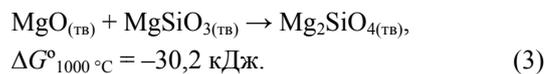
В хромшпинелиде, граничащем с магниевым силикатом, протекают последовательно реакции окисления FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:



Результаты диффузии катионов железа из хромшпинелида в магниевый силикат вмещающей породы с образованием оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] приведены на рис. 5. На фотографии структуры

хорошо виден слой железистого магниевого силиката толщиной около 3 мкм в структуре первичного магниевого силиката.

Параллельно с диффузией катионов железа из хромшпинелида в магниевый силикат протекает диффузия катионов магния из хромшпинелида в магниевый силикат вмещающей породы с образованием форстерита:



На рис. 4 в исходной руде по линии сканирования магний распределяется равномерно, никаких «концентрационных» провалов не наблюдается. Но после 4-часовой выдержки в окислительных условиях при 1100 °С наблюдается понижение концентрации магния в слое хромшпинелида, сопряженном с магниевым силикатом, практически до нуля. В магниевом силикате вмещающей породы содержание оксида магния увеличивается на 5–6 % (см. рис. 5).

В процессе окислительного обжига хромовой

руды массива Рай-Из экспериментально установлена также диффузия катионов алюминия из зерна хромшпинелида. Диффузия алюминия наблюдается при более высоких температурах обжига и времени изотермической выдержки. В процессе окислительного обжига при 1200 °С происходит концентрирование оксида алюминия на границе раздела «хромшпинелид – магниевый силикат». На линии сканирования, на межфазной границе появились пики, что соответствует увеличению концентрации алюминия (рис. 6, б), аналогичный процесс концентрирования железа протекает быстрее при более низких температурах.

Оксид и сульфид никеля также претерпевают изменения: первый теряет кристаллизационную воду, а во втором происходит окисление серы:



При дальнейшем обжиге никель совместно с железом входит в образовавшуюся структуру оливина в магниевом силикате вмещающей породы.

Экспериментальное исследование диффузии элементов в сложных керамических материалах сопряжены с техническими трудностями в определении концентрации диффундирующих элементов по глубине образцов. Разработанные методики исследования диффузионных процессов в металлах непригодны для решения аналогичных задач в керамических или рудных материалах. Известны немногочисленные данные о диффузии элементов в простые оксиды, собранные в справочнике «Фи-

зико-химические свойства окислов». Коэффициент диффузии  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 900 °С равен  $3,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$  [6].

Разработанная методика определения коэффициента диффузии железа в рудных материалах основана на измерении концентрации железа по глубине слоя в образцах микрорентгеноспектральным методом (МРСА).

Для проведения МРСА исследуемая поверхность шлифа покрывается тонким слоем платины. Эта методика универсальна и пригодна также для исследования диффузии элементов в металлах, при этом не требуется снятие с образцов микрослоев стружки для послойного химического анализа.

Для расчета коэффициента диффузии железа  $\text{Fe}^{2+}$ , учитывая нестационарность процесса, применяли второй закон диффузии Фика:

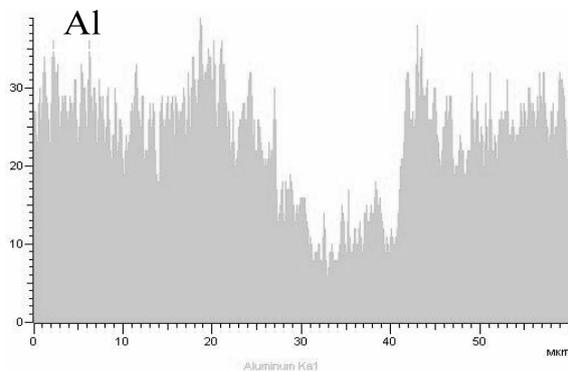
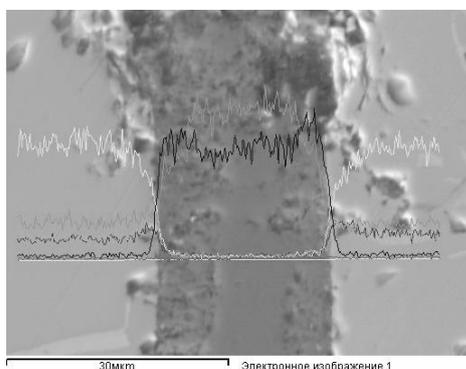
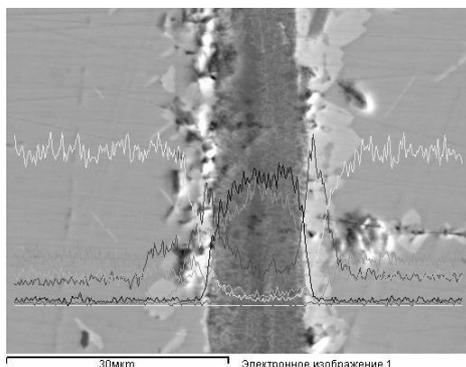
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (5)$$

В частном случае, для линейной диффузии, при условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего элемента уравнение (5) принимает вид

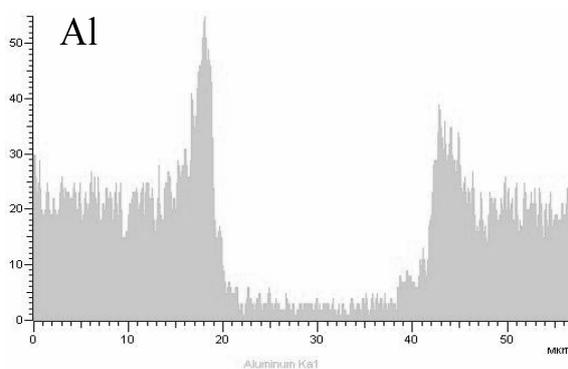
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Дифференциальное уравнение второго закона диффузии после интегрирования дает зависимость

$$c = f(x, \tau),$$



а)



б)

Рис. 6. Концентрирование алюминия в хромовой руде массива Рай-Из при окислительном обжиге: а – при температуре 1100 °С с выдержкой 5 ч; б – при температуре 1200 °С с выдержкой 5 ч

где  $c$  – текущая концентрация вещества на расстоянии  $x$  от плоскости отсчета;  $c_0$  – предельная концентрация вещества при  $x = 0$ .

При условии, что  $D$  не зависит от концентрации диффундирующего элемента и его концентрация в растворе ( $c$ ) всегда меньше предельной растворимости ( $c_0$ ) в веществе-растворителе через  $\tau$  секунд после начала диффузии распределение диффундирующего элемента по глубине  $x$  тела растворителя определяется уравнением

$$c(x, \tau) = c_0 [1 - \Phi(\omega)], \quad (7)$$

где  $\Phi(\omega) = f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)$  – трансцендентная функция Крампа.

Уравнение (7) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{c(x, \tau)}{c_0} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right), \quad (8)$$

где  $c$  – текущая концентрация вещества на расстоянии  $x$  от плоскости отсчета;  $c_0$  – предельная концентрация вещества при  $x = 0$ .

Очевидно, что при заданных условиях опыта (длительность процесса диффузии  $\tau$  и определенное значение коэффициента диффузии) аргумент функции прямо пропорционален расстоянию  $x$  от рассматриваемого слоя с концентрацией  $c_0$ . Таким образом, зависимость  $\frac{c}{c_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)$  для нашей задачи представляет по существу распределение  $\text{Fe}^{2+}$  по толщине диффузионного слоя.

Толщину диффузионного слоя  $x$ , концентрации  $c$  и  $c_0$  определяли из экспериментальных результатов. Зависимость  $\frac{c}{c_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)$ , представленная на рис. 7, взята из источника [4]. Подробное решение подобных задач для металлов приведено в работах Я.С. Уманского [4, 5].

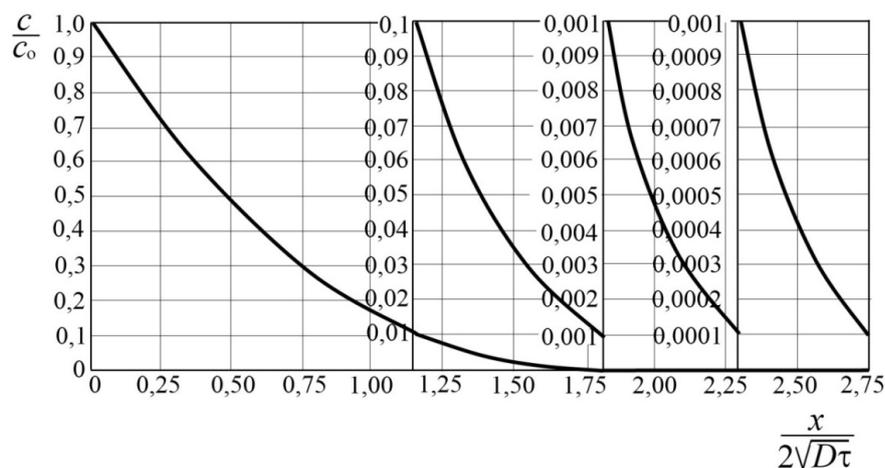


Рис. 7. Зависимость  $\frac{c}{c_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)$ . К расчету коэффициента диффузии [4]

Для определения  $D_{\text{Fe}^{2+}}$  в хромшпинелиде по результатам МРСА в образцах после обжига определяли толщину слоя концентрирования железа ( $x$ ), содержание железа в пограничном слое ( $c_0$ ), прилегающему к магниевому силикату, и в хромшпинелиде ( $c$ ). Далее по величине отношения  $\frac{c}{c_0}$  на-

ходили графоаналитическим методом [4] численное значение  $f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)$  (см. рис. 7) и, подставляя

значения  $x$  и  $\tau$ , вычисляли  $D_{\text{Fe}^{2+}}$ . При этом за величину  $c_0$  брали предельное содержание железа на границе с магниевым силикатом, а  $c$  – содержание железа в хромшпинелиде. По сути таким образом вычисляли коэффициент диффузии железа от границы хромшпинелида с магниевым силикатом в хромшпинелиде. Однако в действительности за время  $\tau$  железо диффундирует из хромшпинелида на глубину  $x$ , концентрируясь на границе с вмещающей породой. Формальный прием вычисления  $D_{\text{Fe}^{2+}}$  не противоречит теории вычисления коэффициента диффузии. В данном конкретном случае необходимо учитывать, что диффундирует ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и на границе фаз окисляется кислородом воздуха до ( $\text{Fe}^{3+}$ ), т. е. накапливается ( $\text{Fe}^{3+}$ ), а концентрация ( $\text{Fe}^{2+}$ ) на этой границе поддерживается практически равной нулю в соответствии с термодинамическими условиями  $p_{\text{O}_2} = 0,21$  атм и  $T = 1100\text{--}1200$  °С.

По результатам исследований диффузионных процессов в хромовой руде массива Рай-Из при окислительном обжиге экспериментально установлено:

– уменьшение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в хромшпинелиде и диффундирование его к межфазной границе «хромшпинелид – магниевый силикат» с окислением до  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $D_{\text{Fe}^{2+}} = (0,25\div 2,25) \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. С увеличением температуры и времени обжига – диффундирование  $\text{Fe}^{2+}$  в магниевый силикат вмещающей породы с образованием оливина,  $D_{\text{Fe}^{2+}} = (7,3\div 8,6) \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с;

– диффундирование оксида магния из хромшпинелида в магниевый силикат вмещающей породы с образованием форстерита, содержание оксида магния в магниевом силикате при этом увеличивается по сравнению с исходной рудой на 5–6 %;

– концентрирование оксида алюминия на границе раздела «хромшпинелид-магниевый силикат»;

– окисление сульфида никеля и растворение его оксидных форм диффундирующим в магниевый силикат оксидом железа.

Разработана методика расчета коэффициентов диффузии железа в рудных минералах и многокомпонентных оксидных материалах по результатам микрорентгеноспектрального анализа.

#### Литература

1. Карякин, Л.И. Изменение хромшпинелидов при нагревании / Л.И. Карякин, П.Д. Пятиков // Доклады АН СССР. – 1955. – Т. 102. – № 3. – С. 601–603.

2. Папшкеев, А.И. Кристаллохимические превращения в хромовых рудах массива Рай-Из при окислительном обжиге / А.И. Папшкеев, И.Ю. Папшкеев, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2009. – Вып. 12. – № 14 (147). – С. 6–16.

3. Изменение фазового состава и физических свойств хромовых руд массива Рай-Из при окислительном обжиге / И.Ю. Папшкеев, Г.Г. Михайлов, А.И. Папшкеев, К.И. Невраева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2011. – Вып. 16. – № 14 (65). – С. 29–35.

4. Физические основы металловедения / Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн, М.Е. Блантер и др. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 721 с.

5. Уманский, Я.С. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.

6. Физико-химические свойства окислов: справ. / Т.В. Самсонов, А.П. Борисова, Т.Т. Жидкова и др. – М.: Metallurgiya, 1978. – 472 с.

Поступила в редакцию 26 июня 2011 г.