

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

**О РАСТВОРИМОСТИ СЕРНИСТОГО ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ***(Представлена академиком Д. С. Белянкиным 30 VIII 1947)*

Растворимость сернистого железа в железистых силикатных расплавах имеет большое петрографическое значение, так как с этим связан вопрос о генезисе многих сульфидных рудных месторождений. Не менее важно знание взаимоотношений между силикатами и сульфидами железа для многих металлургических процессов. В литературе по этому вопросу имеются следующие экспериментальные данные. По Фогту (1), растворимость FeS при 1300°C колеблется от 1,5 до 4,5% в зависимости от основности силикатного расплава. Увеличение основности повышает растворимость. Яндер (2) считает, что большая часть серы, обнаруживаемой в силикатном расплаве, связана не с растворенным, а со взвешенным сульфидом. Растворимость FeS, по его данным, не превышает нескольких сотых долей процента. Эндрю и Мэддокс (3) построили диаграмму плавкостей FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, из которой следует, что компоненты образуют простую эвтектику и смешиваются таким образом в жидком состоянии во всех отношениях. Это заключение сделано только на основании термограмм, которые, как авторы сами указывают, не были воспроизводимы.

Б. П. Селиванов, А. С. Гинзберг и С. И. Никольский (4) на основании своих термографических и микроскопических наблюдений построили диаграмму той же системы. Согласно этой диаграмме компоненты образуют разрыв смесимости в жидком состоянии от 45 до 55% FeS при 970°C. Расслоение на две жидкости наблюдалось после прогрева смеси, содержащей 53% FeS, до 1200°C при быстром охлаждении тигля погружением в воду. Расслоение не всегда удавалось заметить, потому что, по мнению авторов, две жидкости при низких температурах чрезвычайно быстро реагировали между собой и затвердевание системы заканчивалось в эвтектической точке.

Таким образом, литературные данные столь противоречивы, что невозможно сделать вывод даже о порядке величин растворимости FeS. Эту противоречивость можно объяснить тем, что разные авторы фактически имели дело с системами различного химического состава. Отклонения в химическом составе иногда были известны заранее (но, повидимому, считались несущественными) и всегда возникали сами собой в результате воздействия изучаемой системы на материал тигля. Все обычно применяемые тигли ни в коем случае не могут считаться инертными по отношению к расплавленной смеси FeS с железистыми силикатами. Керамические тигли вызывают изменения в силикатной части расплава, давая в то же время возможность работать с чистым FeS; металлические взаимодействуют с сульфидом, но в случае применения железного тигля позволяют работать с железистыми силикатами желаемого состава. У экспериментатора, следовательно,

нет возможности произвольно выбирать химический состав обоих компонентов.

В настоящем исследовании решено было остановиться на работе в железных тиглях. Это позволяло иметь силикат желаемого состава, но исключало возможность экспериментировать с чистым  $\text{FeS}$  в качестве отдельной фазы при температурах выше  $985^\circ\text{C}$ , с которой начинается эвтектическое плавление в системе  $\text{Fe} - \text{S}$  (см. систему у Хансен (5)). Таким образом, было известно заранее, что наша работа не сможет дать прямого количественного ответа на вопрос о растворимости чистого  $\text{FeS}$ , так как в железном тигле будет наблюдаться только равновесие между силикатным и сульфидно-металлическим расплавами, или, другими словами, распределение  $\text{FeS}$  между силикатной и металлической фазами. Те же ограничения фактически имели место и в других работах, что, к сожалению, не учитывалось авторами. Принимая во внимание отсутствие достоверных данных хотя бы о порядке величин растворимости  $\text{FeS}$ , такое исследование, благодаря надежной воспроизводимости и определенности условий экспериментирования в железном тигле, обещало дать полезные сведения.

Работа велась следующим образом. Синтезированные из химически чистых реактивов сульфид железа и силикат сплавлялись в тигле из железа армо и длительное время выдерживались при постоянной температуре. Плавки велись в герметически закрытой фарфоровой трубке, через которую пропускался медленный ток очищенного азота. После выдерживания в печи тигель мог быть быстро перемещен в специальный охладитель без нарушения герметичности. Охлажденный тигель распиливался, силикатный слой отделялся от сульфидного и анализировался. Отделение силикатного слоя обычно удавалось легко и чисто. Для плавки смесей, содержащих  $\text{FeS}$ , железные тигли обычной формы непригодны. Расплавленный сульфид хорошо смачивает стенки и вытекает через верхний край тигля. Течение по железной поверхности происходит и в том случае, когда над слоем сульфида находится слой расплавленного силиката. Вытекание сульфида идет так быстро, что длительные плавки оказались невозможными. Устранить вытекание удалось, применяя тигли-пробирки такой длины, чтобы их верхний край находился в более холодной части печи при температуре ниже эвтектической для системы  $\text{Fe} - \text{S}$  ( $985^\circ\text{C}$ ). Тогда жидкостная пленка затвердевала, и течение прекращалось.

Основная серия экспериментов была проведена при  $1290^\circ\text{C}$ . При плавках мы исходили либо из тщательно перемешанной смеси сульфида и силиката, либо в тигле сначала наплавлялся слой сульфида, а на него уже помещался силикат. Совпадение результатов при обоих способах плавки подтверждало, что получаемые концентрации близки к равновесным. Выдержка в печи при плавках продолжалась от 2 до 6 час. Во всех случаях в силикатной фазе, отвечающей по составу железным тиглем происходит быстро: при плавках с сульфидом, содержащим на 7—8% S больше, чем соответствует равновесной концентрации в системе  $\text{Fe} - \text{S}$ , тигель разъедался. Поэтому исходный сульфид всегда брался с избытком Fe.

Несмотря на довольно хорошее совпадение результатов различных плавок, оставалось сомнение в том, достигалось ли равновесное состояние, т. е. действительно ли образовывался истинный раствор, а не взвесь  $\text{FeS}$  в силикатном расплаве. При решении вопроса о растворимости на основании только химического анализа такое сомнение обычно полностью никогда не устраняется. Для данной системы это удалось, однако, сделать, используя поверхностное течение сульфидного расплава по железу, описанное выше.

В железный тигель-пробирку, в котором предварительно наплавлялся слой сульфида, вставлялся второй малый железный тигелек, снабженный железной ножкой так, что уровень дна у второго тигелька был выше, чем зеркало сульфидного расплава в первом тигле. Во второй тигель помещался фаялит. Вся система выдерживалась при 1290° С в течение 3—4 час. Анализ силиката в малом тигле дал содержание FeS такое же, как и в других опытах — 15%. При таких плавках жидкий сульфид не соприкасался непосредственно с силикатом. Прозикновение во второй тигель происходило благодаря поверхностному течению и сопровождалось поднятием сульфида с более низкого уровня на более высокий, что по термодинамическим соображениям могло иметь место только при образовании истинного раствора.

Концентрация FeS в силикатной фазе значительно возрастает с повышением основности расплава. В табл. 1 приводим результат для 1290° С.

Таблица 1

Исходный состав силиката,				
вес. % FeO . . . . .	61	71	80	85
SiO <sub>2</sub> . . . . .	39	21	10	15
Концентрация FeS в силикатной фазе, вес. % . . . . .	12	15	28	40

Полученные нами концентрации FeS отвечают равновесию силиката с сульфидным расплавом, насыщенным металлическим железом при 1290° С, т. е. с расплавом, содержащим 60,2% FeS и 39,8% Fe. Образование двух жидких слоев в описанных экспериментах представляет общеизвестное расслоение в системе металл — силикат — сульфид и ничего еще не говорит о существовании ликвации в системе силикат — сульфид. Равновесные концентрации для чистого FeS (т. е. растворимость FeS), которые мы не могли измерить (так же как и другие авторы, хотя они это и не замечали), должны быть значительно выше. Возможно, что имеет место полная смесимость в жидком состоянии. Действительно, активность S при прибавлении к FeS избыточного Fe резко падает. По данным А. Н. Вольского (11), упругость паров серы при 1200° С составляет 10<sup>-2,7</sup> атм. для FeS и 10<sup>-6,1</sup> атм. для расплава 74% FeS + 26% Fe, откуда получаем снижение активности более чем в  $\sqrt[3]{1000}$  раз.

Основываясь на приведенных данных, можно объяснить некоторые результаты других авторов. Яндер получил небольшую «растворимость» FeS потому, что добавлял к сульфиду большой избыток (85%) Fe и тем самым доводил активность FeS в сульфидном расплаве до ничтожной величины. Автор при этом предполагал, что он только увеличивает удельный вес сульфида. Сульфиды, с которыми работал Фогт, имели состав 36—53% Fe, 40—20% Cu и 24—27% S. По содержанию S эти сульфиды близки к нашим. Разница в концентрации FeS в силикатном расплаве между нашими значениями (12—40%) и значениями Фогта (1,5—4,5%) объясняется тем, что присутствие Cu<sub>2</sub>S в сульфидном расплаве снижает активность FeS. Нами были проведены опыты с сульфидами, содержащими 30—35% Cu. В этом случае в силикатной фазе, отвечающей фаялиту, было найдено 4,5% FeS, что достаточно хорошо согласуется с данными Фогта.

Образование двух жидких фаз в системе FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, наблюдавшееся Б. П. Селивановым, А. С. Гинзбергом и С. И. Никольским для смеси, содержавшей 53% FeS, должно было произойти вследствие воздействия расплава на железный тигель независимо от наличия ликвации в системе FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Тот факт, что образование двух жидких фаз не наблюдалось авторами при других концентрациях,

объясняется недостаточной длительностью плавки. Образование двух слоев при плавках в железном тигле ( $1290^{\circ}\text{C}$ ) наблюдалось нами при всех соотношениях компонентов, в которых количество FeS превышало 16%. Скорость охлаждения при этом не имела значения. Следует считать поэтому, что результат этих авторов, относящийся к непосредственному наблюдению двух жидких фаз, зависит от случайного и невоспроизводимого воздействия железа из тигля. Что же касается термографических данных, то они, как признают сами авторы, недостаточно ясны и не могут служить единственным основанием для построения диаграммы.

Необходимо отметить, что мнение о присущей всем (или почти всем) сульфидно-силикатным расплавам ликвации распространено очень широко. Образование двух жидких фаз в этих системах считается «нормальным», и всякий противоположный результат вызывает сомнение. Между тем нами не найдено ни одной работы, в которой явление ликвации в сульфидно-силикатных системах было бы установлено с полной достоверностью. Многие авторы, наблюдая ликвацию, имели дело с системой металл — сульфид — силикат вместо изучавшейся системы сульфид — силикат. Это относится и к работам, выполненным в угольных тиглях: А. С. Гинзберга (FeS — MnSiO<sub>3</sub>), А. Волоскова (6) (FeS — BaSiO<sub>3</sub>), Д. П. Григорьева (7) (полевошпатово-пироксеновый расплав и FeS). В этих работах неизбежным было образование металлического железа, присутствие которого не могло не изменить характера системы. При этом опасность обогащения сульфида металлом не устраняется и в том случае, когда исходный силикат не содержит FeO, потому что, например,  $\text{FeS} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaS} + \text{FeO}$ ;  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ , или, принимая наличие ионов в расплаве,  $\text{F}^{++} + \text{O}^{-} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ .

Часто цитируемые данные О. Глазера (8) о расслоении в системе CaS — CaSiO<sub>3</sub>, хотя и свободны от приведенных выше возражений, но также не могут считаться достоверными, так как основаны только на термических данных. Недавно А. И. Цветков и И. В. Борисевич (9) провели микроскопическое изучение этой системы, пользуясь закалочными опытами. Никакой ликвации ими обнаружено не было. Кроме того, ими было с несомненностью установлено наличие твердых растворов CaS в CaSiO<sub>3</sub> по меньшей мере до 8—10% CaS, что уже само по себе делает мало вероятным ликвацию начиная с 12% CaS, как это предполагал Глазер. Тем самым подтверждены более ранние исследования П. И. Лебедева (10), не нашедшего ликвации в этой системе.

Подчеркивая недостоверность данных, на основании которых в упомянутых работах делался вывод о наличии ликвации, автор настоящей статьи не предполагает, что ликвация отсутствует во всех сульфидно-силикатных системах.

Выражаю благодарность А. И. Цветкову за всестороннюю помощь в работе.

Институт геологических наук  
Академии Наук СССР

Поступило  
30 VIII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. H. L. Vogt, Die Sulfid-Silikat Schmelzlösungen, 1919. <sup>2</sup> W. Jander, H. Zweyr u. H. Senf, Z. ang. u. allg. Chem., **217**, 417 (1934). <sup>3</sup> J. H. Andrew and W. R. Maddox, J. Iron and Steel Inst., **126**, 351 (1932). <sup>4</sup> Б. П. Селиванов, А. С. Гинзберг и С. И. Никольский, Сообщ. Ин-та металлов, № 3/4, 74 (1931); А. С. Гинзберг, Тр. Петрограф. ин-та, в. 4, 21 (1933). <sup>5</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, **2**, 1941, стр. 692. <sup>6</sup> А. Волосков, Изв. СПб. политехн. ин-та, **15**, 421 (1911). <sup>7</sup> Д. П. Григорьев, Зап. Всеросс. мин. о-ва, **67**, 7 (1933). <sup>8</sup> O. Glaser, Zbl. f. Min., Abt. A, **81** (1926). <sup>9</sup> А. И. Цветков и И. В. Борисевич, Юбил. сб. 70-летия акад. Д. С. Белякина, 1946, стр. 498. <sup>10</sup> П. И. Лебедев, Изв. СПб. политехн. ин-та, **13**, 613 (1910). <sup>11</sup> А. Н. Вольский, Основы теории металлургич. плавки, 1943, стр. 20 и 45.