

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

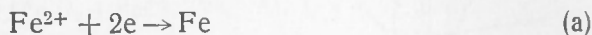
О. А. ЕСИН и П. М. ШУРЫГИН

ЭЛЕКТРОЛИЗ ЖИДКИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ШЛАКОВ

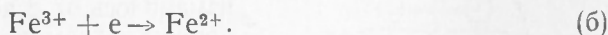
(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 XII 1953)

Литературные данные о катодном выделении железа из расплавленных шлаков (1, 2) сориентированы (3). Использование графитового анода вызывает прямое восстановление окислов железа углеродом. Применение железных анодов устраняет этот дефект, однако губчатый осадок металла с трудом извлекается и вызывает короткие замыкания.

Малый выход по току ($\sim 30\%$) обусловлен и тем, что наряду с осаждением железа



на катоде происходит восстановление трехвалентного* иона до двухвалентного:



Кроме того, имеются основания полагать, что расплавы, богатые окислами железа, обладают смешанной проводимостью (4, 5). Фишер и Энде (6) утверждают даже, что чисто железистые шлаки ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) являются такими электронными проводниками, электролиз которых невозможен. Однако М. С. Косман и Н. Н. Созина (7), занимаясь электролизом стекол, пришли к выводу, что в смешанных проводниках возможно выполнение закона Фарадея. Поэтому для разработки электрохимической теории взаимодействия металла со шлаком представляет особый интерес определение максимально возможных выходов по току при электролизе железистых расплавов.

Чтобы избежать коротких замыканий и потерь мелких дендритов железа, в качестве катода применялось жидкое золото, хорошо растворяющее Fe. Для ограничения реакции (б) принимались меры, затрудняющие регенерацию ионов Fe^{3+} (удаление анода, ток азота).

Электролизером служил тигель из плавленной магнезии (см. рис. 1). В одно из его отделений вводился угольный анод 1 и безжелезистый шлак, составленный из CaO , MgO , Al_2O_3 и SiO_2 . На дне анодной ячейки 5 и среднего пространства 6 находилась диафрагма из молотого магнетита. Она затрудняла проникновение окислов железа к аноду. В третьем, наиболее отделении, заполненном исследуемым шлаком, помещались золотые катод 8 и «свидетель» 17, весом от 2 до 4 г каждый. Свидетель контролировал количество железа, растворенное золотом помимо электрического тока.

Подвод последнего к катоду осуществлялся молибденовой проволокой 10. Пространство между ней и стенками отверстия плотно заполнялось

* Формы существования его в расплаве здесь не обсуждаются.

магнезитовым порошком 9. Молибденовый ввод сочленялся при помощи железной трубки 12 с нихромовой проволокой 16. Последняя и весь токопровод находились в фарфоровых трубках 13, 15. Место сочленения одной из них с тиглем покрывалось магнезитовым порошком 11 и высокоогнеупорной глиной 14. Большинство опытов проводилось в криптолово-вой печи при температурах 1300—1400°. Для чисто железистых шлаков применялась вакуумная печь с угольным сопротивлением. Технический азот подвергался осушке и очистке от кислорода. Он подавался в печь со скоростью 5—7 л/мин. Количество пропущенного электричества определялось медным кулонометром. Величина тока составляла 2—4 а, а плотность 0,2—0,5 а/см².

До и после проведения электролиза брались намораживанием пробы шлака. После опыта печь охлаждалась до 700—800°, а тигель закаливался в струе воды для подавления распада FeO. Электроды и свидетель промывали в соляной кислоте, взвешивали и анализировали на содержание Fe. Полученные результаты представлены на рис. 2 зависимостями выходов по току железа (в процентах) от степени окисленности шлака

$$\left(\frac{\% \text{Fe}^{3+}}{\% \text{FeO}} \cdot 100 \right).$$

Кривая 1 относится к расплавам FeO — Fe₂O₃ — SiO₂, содержание SiO₂ в которых изменялось от 8 до 34%. Параллельно росту процента кремнезема падала степень окисленности шлака. Она оказывала исключительно сильное влияние на выход по току. Повышение окисленности с 6 до 30% снижало выход в 10 раз (с 82,6 до 8,3%).

Кривая 2 получена для чисто железистых шлаков (FeO + Fe₂O₃). Здесь выходы по току не превышали 33%. Они в 2,5 раза ниже, чем в предыдущих расплавах. Все же эти опыты свидетельствуют, в противоположность заключению Фишера и Энде, о возможности электролиза жидких окислов железа.

Кривые 3, 4 и 5 характеризуют шлаки системы FeO — Fe₂O₃ — SiO₂ — CaO. Кривые 3 и 5 относятся к расплаву, где часть FeO заменена CaO. Концентрация окислов железа в них меньше, чем в шлаках без CaO. Кривая 4 дана для расплава, у которого не FeO, а часть SiO₂ заменена CaO. Во всех этих случаях выходы по току были больше, чем соответствующие кривой 1.

Кривая 6 получена для расплавов FeO — Fe₂O₃ — Al₂O₃ — SiO₂, у которых часть FeO замещена не на CaO, а на Al₂O₃. Хотя окисленность расплавов была здесь наибольшей, однако выходы по току железа оставались достаточно высокими (22—60%).

Приведенные результаты могут быть пояснены следующим образом. Сильное влияние степени окисленности указывает на большую роль ре-

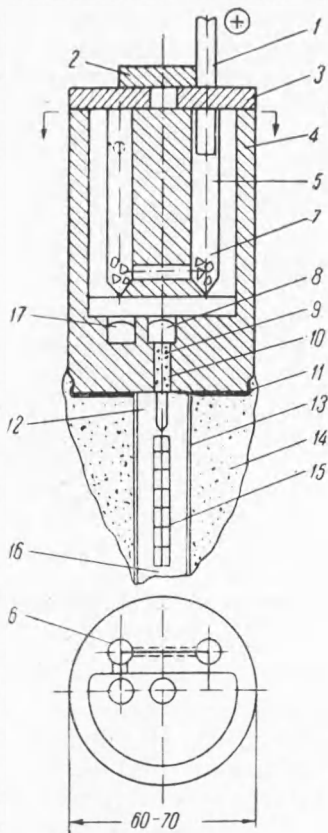


Рис. 1. Электролизер. 1—угольный анод, 2, 3—магнезитовые крышки, 4—тигель из плавленной магнезии, 5—анодная ячейка, 6—среднее пространство, 7—магнезитовая диафрагма, 8—золотой катод, 9—заделка токоподводов, 10—молибденовый токоподвод, 11—магнезитовая обмазка, 12—сочленение молибденовой и нихромовой проволоки, 13, 15—фарфоровые трубки, 14—обмазка из огнеупорной глины, 16—нихромовая проволока, 17—свидетель

акции (б), расходующей заметную часть тока. Это подтверждается, в частности, тем, что содержание Fe_2O_3 в катодите было неравномерным. Оно оказывалось всегда меньше в пробах, взятых вблизи катода. К сожалению, нам не удалось поставить опыты так, чтобы можно было надежно определять количество ионов Fe^{3+} , восстановленных током до Fe^{2+} .

Различное расположение кривых обязано, повидимому, влиянию вязкости расплава η на выход по току. При наименьшем значении вязко-

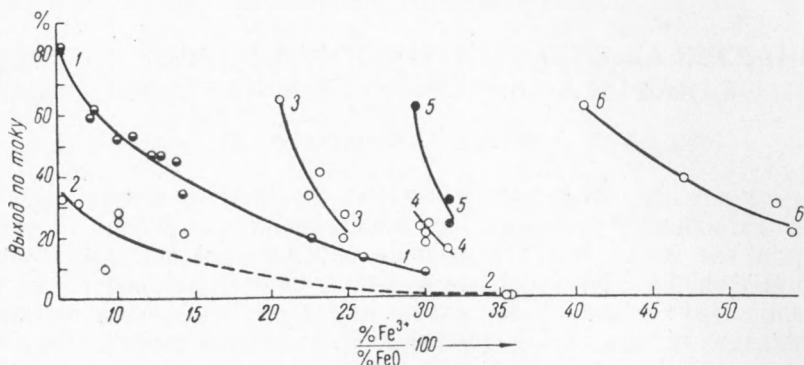


Рис. 2. Зависимость выхода по току от степени окисленности расплава. 1 — шлаки $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; 2 — шлаки $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$; 3 — шлаки 45% ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 20% CaO и 35% SiO_2 ; 4 — шлаки 6% ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 15% CaO и 20% SiO_2 ; 5 — шлаки 40% ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 3% CaO и 30% SiO_2 ; 6 — шлаки 40% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), 20% Al_2O_3 и 40% SiO_2

сти, т. е. у расплавов $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, регенерация ионов Fe^{3+} атмосферой печи происходит быстрее, так как конвективная и молекулярная диффузия в этом случае осуществляется быстрее.

Добавки сперва SiO_2 , затем CaO и, наконец, Al_2O_3 ведут к последовательному увеличению вязкости, т. е. к торможению диффузионного подвода ионов Fe^{3+} от зеркала шлака к катоду, что способствует росту выходов по току железа.

Однако, наряду с вязкостью, нужно считаться с тем, что железистые шлаки обладают не только ионной, но и электронной проводимостью. Поэтому разбавление окислов железа введением в расплав SiO_2 , CaO и Al_2O_3 должно способствовать снижению доли электронной проводимости и повышать выходы по току.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
25 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Sauerwald, G. Neuendorf, Zs. Elektrochem., 31, 643 (1925); 34, 199 (1928); 38, 76 (1932). ² W. Geller, *ibid.*, 46, 277 (1940). ³ О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946. ⁴ A. Weinarth, Trans. Am. Electrochem. Soc., 65, 117 (1934); 66, 329 (1935). ⁵ Я. Ольшанский, ДАН, 71, № 4, 701 (1950). ⁶ W. A. Fischer, H. vom Ende, Arch. Eisenhüttenwes., 21, 7/8, 227 (1950); 22, 11/21, 417 (1951). ⁷ М. С. Косман, Н. Н. Созина, ЖЭТФ, 17, 341 (1947).