

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. М. ШУРЫГИН и О. А. ЕСИН

О РАСТВОРИМОСТИ ЖЕЛЕЗА В ЖИДКИХ ШЛАКАХ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 8 II 1954)

При исследовании свойств жидких шлаков авторы столкнулись со следующим явлением: капля золота, помещенная на магнетитовую подкладку, находящуюся на дне железного тигля, наполненного расплавом $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, сильно обогащалась металлическим железом. По прошествии 12 мин. образовывался сплав $\text{Au} - \text{Fe}$, содержащий более 60% Fe.

Оказалось далее, что переход железа в золото имеет место и в тиглях из плавленной магнезии. Однако в этом случае быстро достигается предельная концентрация Fe, величина которой сравнительно мала ($\approx 2\%$). Рис. 1 иллюстрирует сказанное; на нем изображены данные, полученные для шлака, близкого по составу к Fe_2SiO_4 . При температуре 1250° в четыре отделения магнезимального тигля опускались через известные промежутки времени кусочки золота; после охлаждения тигля они извлекались, отмывались в соляной кислоте, взвешивались и анализировались.

Подобный же переход железа из расплавленного Fe_2SiO_4 происходит и в жидкую медь. Так, в магнезимальном тигле при 1300° через 15 мин. в меди оказалось около 0,6% Fe. Напротив, в железном тигле за меньшее время (5 мин.) из шлака, содержащего $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, в медь перешло в 10 раз большее количество железа (6,5% Fe).

Причиной наблюдаемого явления вряд ли является распад FeO на Fe_3O_4 и Fe при температурах ниже 572° . Дело в том, что тигель охлаждался в печи лишь до 700° , а затем быстро закаливался в струе воды. Кроме того, такое предположение не в состоянии объяснить резкое различие концентраций железа в золоте в случае железных и магнезимальных тиглей.

Существенно отметить, что источником железа может служить расплавленный шлак. Об этом свидетельствуют опыты с расплавом $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, который ни в процессе приготовления, ни в условиях опыта не находился в контакте с металлическим железом. Несмотря на это, капля золота, помещенная в такой шлак, обогащалась железом примерно в тех же размерах.

Таким образом, следует признать, что в жидких шлаках присутствует железо. В главной своей массе оно вряд ли находится в коллоидальном состоянии. В этом случае вторая и третья капли золота должны были бы содержать заметно меньшие концентрации железа, однако из опытов следует обратное. По всей видимости, железо образует с жидким шлаком

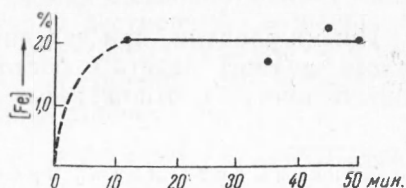
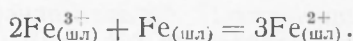


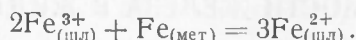
Рис. 1. Насыщение золота железом из расплавленного $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ в магнезимальных тиглях

истинный раствор. Это обстоятельство совершенно аналогично давно известному явлению металлического тумана в расплавленных солях ⁽¹⁾. Здесь ультрамикроскопические наблюдения ⁽²⁾, а также измерения электродвижущих сил ^(3, 4) указывают на истинную растворимость металлов в расплавах.

Нужно думать, что в железистых шлаках имеет место гомогенное равновесие:



Оно является следствием непрерывного обмена электронами между атомным железом и ионами Fe^{3+} , а также между катионами Fe^{2+} . Его не обнаруживали до сих пор, вероятно, потому, что в присутствии металлического железа оно переходит в широко известное гетерогенное равновесие:



Концентрация атомного железа, распространенного в шлаке, определяется, очевидно, константой равновесия

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}^3 a_{\text{Fe}}},$$

а переход его в золото или в медь регулируется законом распределения

$$L = \frac{[a_{\text{Fe}}]}{(a_{\text{Fe}})}.$$

Отсюда

$$[a_{\text{Fe}}] = KL \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^3}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^3}$$

или в первом приближении

$$[\% \text{Fe}] = K' \frac{(\% \text{Fe}^{2+})^3}{(\% \text{Fe}^{3+})^3} = K' B.$$

Иными словами, при заданной температуре концентрация железа в золоте должна падать с ростом окисленности расплава, точнее, возрастать вместе с отношением B .

Т а б л и ц а 1

Зависимость между процентом Fe и Au и окисленностью шлаков

Состав шлака в вес. %						B	[% Fe]
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ³⁺	Fe ²⁺		
—	2,3	39,6	18,4	10,6	17,55	48	следы
29,6	0,4	29,8	—	7,97	20,8	141	1,04
19,4	1,6	32,22	—	8,15	25,5	248	1,04
—	—	—	—	23,7	52,6	260	2,9
15,1	1,31	17,64	—	12,3	34,6	276	4,26
10,59	1,2	34,1	—	9,54	31,9	363	4,26
—	—	7,8	—	15,6	53,9	647	7,6
—	—	—	—	7,04	71,96	7560	8,5

Опыты подтверждают сказанное. В табл. 1 приведены результаты, полученные для различных шлаков. Параллелизм между содержанием железа в золоте и величиной B иллюстрирует рис. 2. Разброс точек обусловлен ошибками измерений и применением идеального закона действующих масс.

Данные табл. 1 относятся к магнизальным тиглям. Здесь процесс распределения атомного железа между шлаком и золотом сравнительно быстро достигает равновесного состояния. Напротив, в железных тиглях он должен протекать до тех пор, пока активность Fe, растворенного в Au, не станет равной активности металлического железа*.

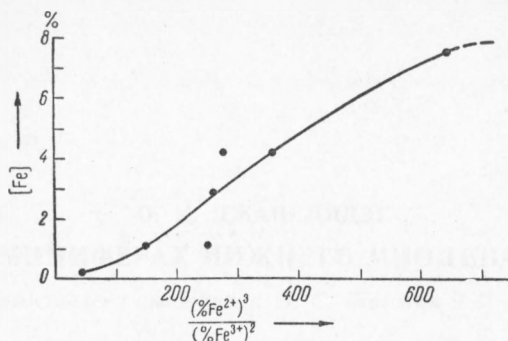


Рис. 2. Зависимость равновесного содержания железа в золоте от окисленности железистых шлаков. Параллелизм между $[\% \text{Fe}]$ и $\frac{(\% \text{Fe}^{2+})^3}{(\% \text{Fe}^{3+})^2}$

К сожалению, коэффициент распределения Fe между шлаком и золотом неизвестен. Поэтому концентрация растворенного в шлаке железа не может быть оценена.

В заключение заметим, что во время опытов наблюдалось частичное растворение золота в сплавах. Оно оказалось тем больше, чем меньше окисленность шлака (т. е. отношение $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ к $\% \text{FeO}$). Это обстоятельство говорит против ферритной гипотезы⁽⁵⁾. Сравнительно малая вязкость наших расплавов исключает и механические потери⁽⁶⁾. Измерения межфазных натяжений на границах золото — воздух (1180 эрг/см^2), Au — Fe_2SiO_4 (805 эрг/см^2) и сплава золота с железом (3% Fe) — Fe_2SiO_4 (720 эрг/см^2), проведенные совместно с Ю. П. Никитиным при 1300° методом рентгеносъемки лежащей капли^(7,8), едва ли свидетельствуют о только коллоидном растворе Au в шлаке. Возможно, что золото растворяется в железистых шлаках в атомной форме. Об этом говорит, повидимому, повышение его концентрации с ростом содержания атомного железа в шлаке.

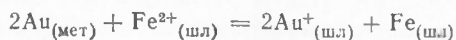
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
8 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, Л. — М., 1937.
² W. Eitel, B. Lange, Zs. anorg. allg. Chem., 171, 168 (1926); 178, 108 (1929).
³ С. Карпачев, А. Стромберг, ЖФХ, 3, 397 (1939). ⁴ С. Карпачев, Е. Иордан, ЖФХ 11, 1495 (1940). ⁵ J. Westerman, Metal u. Erz, 31, 29 (1934).
⁶ И. Н. Плаксин, Опробирование и пробирный анализ, 1947. ⁷ С. И. Попель, О. А. Есин, П. В. Гельд, ДАН, 74, 1097 (1950). ⁸ О. А. Есин, Ю. П. Никитин, С. И. Попель, ДАН, 83, 431 (1952).

* Эти факты, указывают, что процесс



не является основной причиной растворения железа в шлаке и в золоте.