Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. А. ЕСИН и В. Н. ШИХОВ

КИНЕТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ МЕЖДУ ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ И ШЛАКОМ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 9 XII 1954)

В большинстве работ по изучению кинетики обессеривания металла шлаком рассматривается процесс удаления серы не из стали, а из чугуна. При этом ряд авторов ([1],[2]) отмечает заметное влияние вязкости на скорость распределения, что указывает, повидимому, на диффузионный режим процесса. Напротив, опытные данные других исследователей ([2],[4]) позволяют предположить ([5]), что и собственно химический акт перехода серы из чугуна в шлак может лимитировать скорость всего процесса. Отсутствие необходимых кинетических данных для малоуглеродистого металла, а также неясности в режиме и механизме процесса побудили нас предпринять исследование скоростей обессеривания жидкого железа шлаками различной основности.

Таблица 1

Шлак	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO
Основной .	48,4	21,9	15,2	12,7
Нейтральный . . .	44,1	31,0	17,2	6,0
Кислый . .	20,0	61,2	17,4	—

Опыты проводились при температурах 1550—1700° в печи с угольным сопротивлением в атмосфере азота. Металлом служило технически чистое железо, содержавшее 0,05% C; 0,06% Si; 0,003% P и 0,005% S. Применялось три шлака различной основности, состав которых (в %) указан в табл. 1.

Тигель из плавленых кварца (кислый шлак) или магнезии (основной и нейтральный шлаки) состоял из двух сообщающихся отделений. В одном из них находился только металл, а во втором, кроме того, и шлак. После установления необходимой температуры в металл первого отделения вводилась небольшая присадка (не более 0,02 г) сернистого железа, меченного изотопом S^{35}. По ходу опыта отбирались пробы намораживанием на железный стержень. Содержание серы в них определялось на торцевом счетчике методом счета из толстых слоев. В результаты вносились поправки на разрешающее время и эффективность работы счетчика, на фон и естественный распад изотопа. Статистическая ошибка счета не превышала 5%.

Прежде всего было констатировано, что при увеличении поверхности раздела металла со шлаком в 7—8 раз примерно во столько же раз возрастает и скорость обессеривания, что согласуется с данными, полученными ([1],[4]) для чугунов.

Далее, было установлено, что увеличение исходной концентрации серы в металле (от 0,005 до 0,1% S) по-разному ускоряет переход ее в шлак. Некоторые из кинетических кривых (1580°) для основного и кислого шлаков представлены на рис. 1 и 2. Из них видно, что в то время как в первом случае скорость процесса изменяется с концент-

рацией серы в шлаке по закону прямой, во втором случае изменение имеет криволинейный характер. В соответствии с этим переход серы в основной и нейтральный шлак подчиняется уравнению скорости 1-го порядка (см. рис. 3, *а* и *б*), а для перехода в кислый шлак порядок реакции равен 0,75 (прямая *в*) (последняя величина найдена по изменению начальной скорости процесса с исходной концентрацией серы в металле).

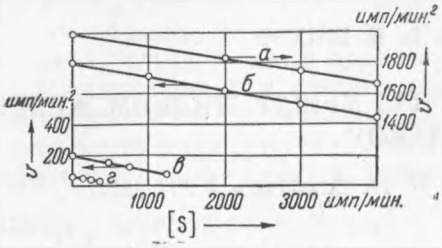


Рис. 1. Зависимость скорости обессеривания жидкого железа основным шлаком от концентрации серы в шлаке. *а* — для исходного содержания серы в металле 0,1% S; *б* — 0,05% S; *в* — 0,01% S; *г* — 0,005% S

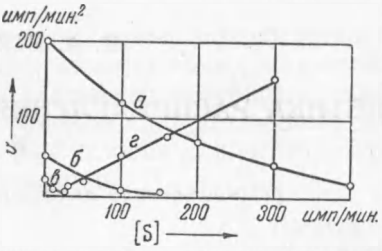


Рис. 2. Зависимость скорости обессеривания жидкого железа кислым шлаком от концентрации серы в шлаке. *а*, *б*, *в* — для перехода серы из металла в шлак; *г* — переход из шлака в металл. *а* — для исходного содержания серы в металле 0,1% S; *б* — 0,05% S; *в* — 0,01% S

По-разному сказывается на скорости перехода серы из металла в основной и кислый шлаки также и температура. Так, при одинаковом увеличении температуры (с 1580 до 1680°) средняя скорость обессеривания кислым шлаком возрастает значительно (в 8 раз); для основного или нейтрального шлака это изменение заметно меньше (1,5 раза). Различно влияет и высота шлакового слоя: увеличение ее в 2 раза (при сохранении прежнего объема шлака) практически не отражается на скорости обессеривания кислым шлаком, напротив, переход серы в верхние горизонты основного или нейтрального шлака существенно замедляется. Сказанное позволяет сделать вывод, что скорость обессеривания железа основным и нейтральным шлаками лимитируется, вероятно, конвективной диффузией, а в кислых шлаках — собственно химическим актом.

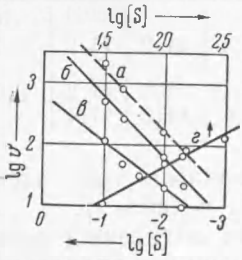


Рис. 3. Порядок реакции обессеривания железа основными (*а*), нейтральными (*б*) и кислыми (*в*) шлаками; *г* — переход серы из кислого шлака в металл

При помощи введения в металл изотопов S^{35} и Fe^{59} удалось выявить (см. рис. 4), что обессеривание железа кислым шлаком (при 1580°) сопровождается одновременным переходом в шлак серы и железа (одновременный подъем кривых *а*, *б*). Напротив, переход значительно бо́льших количеств серы в основной или нейтральный шлак (кривые *в*, *г*) не сопровождается (при 1560°) увеличением содержания в нем железа (прямая *г*). Таким образом, взаимодействие железа с основным и нейтральным шлаком протекает, повидимому, по одной схеме:

$$S_{(мет)} + O^{2-}_{(шл)} = S^{2-}_{(шл)} + O_{(мет)}, \qquad (а)$$

а при удалении серы кислым шлаком — по другой:

$$S_{(мет)} + Fe_{(мет)} = S^{2-}_{(шл)} + Fe^{2+}_{(шл)}. \qquad (б)$$

Дробный порядок в последнем случае может быть вызван двумя обстоятельствами. С одной стороны, можно считать, что сера в металле поверхностно-активна по отношению к границе металл-шлак. Ее концентрация в адсорбционном слое связана с объемной известным уравнением изотермы с дробным показателем. Однако этот вариант ненадежен, так как примененные нами концентрации серы малы, и величина показателя должна быть близка к единице. С другой стороны, дробный порядок реакции может быть объяснен, если положить, что лимитирующим является собственно электрохимический акт перехода серы через границу металл — шлак. Действительно, схема (б) разбивается на два этапа:

$$S_{(мет)} + 2e \rightleftarrows S^{2-}_{(шл)} \qquad (1б)$$

и

$$Fe_{(мет)} - 2e \rightleftarrows Fe^{2+}_{(шл)}. \qquad (2б)$$

Отсутствие ионов железа и серы в начале опыта и значительное отклонение реакции от равновесия позволяют пренебречь скоростями этапов (1б и 2б) в обратном направлении. Тогда ([6]):

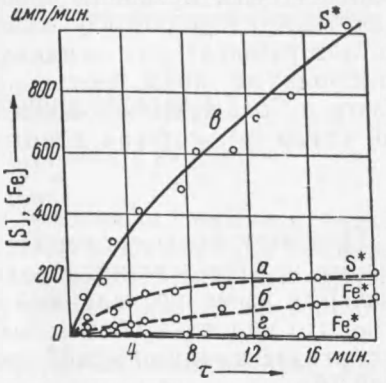


Рис. 4. Изменение концентраций серы и железа по ходу процесса обессеривания. *а*, *б* — для кислого шлака; *в*, *г* — для нейтрального

$$v = v_{(1б)} = v_{(2б)} = k_1 [S] e^{-\alpha_1 \varphi F/2RT} = k_2 [Fe] e^{\beta_2 \varphi F/2RT}, \qquad (3)$$

где k_i — коэффициент пропорциональности; φ — стационарный потенциал; F — константа Фарадея, α_i и β_i — правильные положительные дроби.

Находя из уравнения (3) величину φ и подставляя ее в выражение для v, получим:

$$v = k_3 [S]^{\frac{\beta_2}{\alpha_1+\beta_2}} [Fe]^{\frac{\alpha_1}{\alpha_1+\beta_2}}. \qquad (4)$$

Так как концентрация железа в металле практически неизменна, то отсюда легко получаем выражение для скорости с дробным показателем:

$$v = k_4 [S]^{\frac{\beta_2}{\alpha_1+\beta_2}}.$$

Напротив, если мы рассмотрим обратный процесс, т. е. переход ионов железа и серы из кислого шлака в железо, то аналогичные выкладки дадут:

$$\overleftarrow{v} = k (S^{2-})^{\frac{\alpha_2}{\alpha_2+\beta_1}} (Fe^{2+})^{\frac{\beta_1}{\alpha_2+\beta_1}}. \qquad (5)$$

В том случае, когда исходные концентрации ионов равны, т. е.

$$(S^{2-}) = (Fe^{2+}),$$

скорость реакции окажется прямо пропорциональной не дробной, а 1-й степени концентрации серы в шлаке:

$$v = k (S^{2-}).$$

Экспериментальные данные подтверждают это последнее обстоятельство. На рис. 2 прямая *г* представляет зависимость скорости перехода серы из кислого шлака (содержащего приблизительно равные концентрации Fe^{2+} и S^{2-}) в металл. Кинетическая кривая в этом случае подчиняется уравнению 1-го порядка (см. прямую *г* рис. 3).

Несмотря на большое сходство наших кинетических кривых для кислых шлаков (рис. 2) с кривыми, полученными в [3] для обессеривания чугуна, механизм процессов различен. Схема (б), справедливая для малоуглеродистого железа, не может иметь сколько-нибудь заметное развитие для жидких чугунов, так как большие содержания углерода не позволяют ионам железа переходить в шлак. В опытах Чанга и Гольдмана [3], вопреки их мнению, была реализована, вероятно, схема (а), которая дополнялась реакцией

$$C_{(мет)} + O_{(мет)} = CO_{(газ)}. \qquad (в)$$

При этом ионы кислорода получались здесь в результате диссоциации кремнеалюмокислородных комплексов шлака. Таким образом, учитывая ранее проведенный анализ [5] этих данных [3], можно полагать, что кинетика обессеривания кислыми шлаками чугунов лимитируется электрохимической реакцией (а), а жидкого железа — реакцией (б).

Авторы признательны Е. П. Дариенко за консультации по методике радиоизмерений и С. М. Дмитриевой за проведение химических анализов.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
14 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. П. Семик, Сталь, № 3, 203 (1947). [2] В. Г. Воскобойников, Сталь, № 7—8, 243 (1945). [3] L. Chang, K. Goldman, Metals Technology, **15**, 4 (1948). [4] G. Derge, W. Philbrook, K. Goldman, J. of Metals, **118**, 1111 (1950). [5] О. А. Есин, А. И. Окунев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1472 (1952). [6] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 292.