Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ХИМИЯ

И. Л. КОРКИЯ, О. А. ЕСИН и В. В. МИХАЙЛОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОБЕССЕРИВАНИЯ ЧУГУНОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 14 IX 1954)

Дерджe, Филбрук и Гольдман (1) сделали попытку экспериментально обосновать следующую схему обессеривания чугуна:

$$FeS_{м} \rightleftarrows FeS_{(ш)}; \qquad (а)$$

$$FeS_{(ш)} + CaO_{(ш)} \rightleftarrows FeO_{(ш)} + CaS_{(ш)}; \qquad (б)$$

$$FeO_{(ш)} + C_{м} \rightarrow Fe_{(м)} + CO_{(газ)}. \qquad (в)$$

По их мнению, им удалось показать, что железо появляется в шлаке вместе с серой, но не в виде корольков металла (выбрасываемых выделяющимися газами), а в форме молекул FeS.

Такая трактовка опытных данных противоречит ионной теории шлаков (2) и вызывает сомнение. Авторы сами отмечают крайнюю неустойчивость величины максимального содержания железа в шлаке и времени ее достижения. Плохая воспроизводимость данных более характерна для выброса корольков, чем для течения химической реакции.

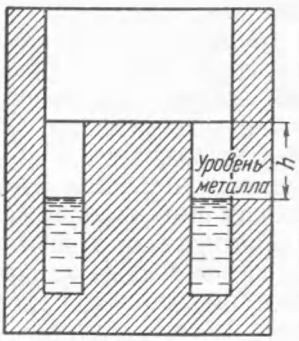


Рис. 1

Далее, не исключена возможность, что металлический сплав был двухфазным, наряду с жидким чугуном могла остаться пленка сернистого железа. Дело в том, что авторы сперва насыщали сталь углеродом, а затем вводили в нее около 1% серы в виде FeS. Известно, что процессы растворения графита и обратного вытеснения его избытка замедляются серой (3). Сернистое железо, выброшенное газами, могло временно удерживаться в шлаке в виде капелек самостоятельной фазы. Оно не удалялось целиком при отмагничивании и после обработки отдельно взятого шлака оказывалось растворенным в нем. Это поясняет ряд наблюдений авторов (1), а именно, переход серы из шлака в малосернистый чугун, выпадение корольков железа при расплавлении шлака в графитовых тиглях и отсутствие корольков в сосудах из Pt, BeO, SiO_2, CaO.

Несколько ранее Чанг и Гольдман (4) писали, что предположение о переходе молекул FeS из чугуна в шлак проверяется ими методом радиоактивных изотопов. Однако в более поздней статье (1) авторы почему-то не приводят результатов этих исследований.

Изложенное выше побудило нас поставить ряд проверочных опытов с применением радиоактивного изотопа железа Fe^{59} *.

В оба отделения графитового тигля (см. рис. 1) помещалось по 15 г сплава, приготовленного насыщением технически чистого железа

* В разработке методики эксперимента ценную помощь оказал М. В. Смирнов.

углеродом при 1600°. Синтетический шлак, содержащий 29% CaO, 43% SiO_2 и 28% Al_2O_3, образовывал сплошную ванну. Сплав в одной из ячеек наряду с обычным железом содержал некоторое количество Fe^{59}. Опыт проводился при 1600° в течение 1 часа. После охлаждения металл второго, контрольного отделения измельчался, и при помощи счетчика Гейгера и пересчетного устройства определялась его активность в импульсах.

Таблица 1

Переход железа и серы через шлак из одного сплава в другой при 1600°

Материал тигля	h, мм	Число импульсов		Колич. перешедш. (в г-ат.)	
		без серы	с серой	железа (по импульсам)	серы (по анализу)
Графит	13	13	35	10^{-5}	$4\cdot10^{-4}$
»	23	2	19	$7\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-4}$
»	27	0	4	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$
»	32	0	2	$8\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-4}$
Плавлен. магнезия	27	10	50	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$
	27	12	42	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$

Было констатировано, что при небольшой высоте перегородки h активность контрольного отделения достигает довольно больших и сильно колеблющихся значений. Это, несомненно, вызвано перебрасыванием мельчайших брызг металла, обусловленных довольно бурным газовыделением. Действительно, в быстро охлажденных тиглях легко обнаруживались при помощи лупы корольки металла. Размеры и число их зависели от условий опыта. При длительной выдержке они иногда сливались в одну большую каплю (см. рис. 2 на вклейке, к стр. 1018), находившуюся вблизи границы раздела металла со шлаком. Введение серы резко усиливало выброс корольков.

Опытным путем было установлено, что начиная с высоты перегородки h, равной 13 мм, активность металла в контрольном отделении становилась воспроизводимой и небольшой. В этих условиях в сплав, содержащий Fe^{59}, вводился сульфид железа в количестве, обеспечивающем в металле примерно 0,7% S. Наряду с определением активности сплава контрольного отделения в нем определялось химическим путем содержание серы. Некоторые из полученных результатов помещены в табл. 1.

Приведенные данные показывают, что в графитовых и магнезиальных тиглях сера переходит в контрольный сплав в значительно бо́льших количествах (на 1—2 порядка величины), чем железо. Этот факт находится в явном противоречии с приведенным в [1] механизмом. В самом деле, с указанной точки зрения в шлаке существует равновесие (б), т. е. определенные концентрации молекул FeS и FeO. При соприкосновении шлака с бессернистым чугуном возможны два процесса: один из них — переход FeS в металл (реакция (а) в обратном направлении) — дает одинаковое число атомов железа и серы; второй — восстановление FeO углеродом (реакция (в)) — обусловливает появление в чугуне большего количества железа, а не серы. Иначе говоря, рассматриваемый механизм не способен объяснить полученные нами результаты.

Это остается справедливым даже, если трактовать этап (а) с позиций ионной теории, т. е.

$$Fe^{2+}_{(ш)} + S^{2-}_{(ш)} \rightleftarrows Fe_{(м)} + S_{(м)}. \qquad (а')$$

Более того, практически полное отсутствие в сплавах растворенного кислорода исключает и другой путь перехода анионов S^{2-} из шлака в металл:

$$S^{2-}_{(ш)} + O_{(м)} \rightleftarrows O^{2-}_{(ш)} + S_{(м)}. \qquad (г)$$

Остается лишь предположить, что появление серы в чугуне в данном случае обусловлено образованием карбида кальция в шлаке:

$$S^{2-}_{(ш)} + 2C_{(м)} \rightleftarrows S_{(м)} + C^{2-}_{2\,(ш)}. \qquad (д)$$

Справедливость подобного допущения подлежит дальнейшей проверке.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дж. Дердже, У. О. Филбрук, К. М. Гольдман, Проблемы металлургии, № 5, 15 (1952); J. Metals, **188**, 1111 (1950). [2] О. А. Есин, А. И. Окунев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1472 (1952). [3] D. A. Spratt, J. A. Kitchener, J. Iron and Steel Inst., **172**, 383 (1952). [4] L. Chang, C. M. Goldman, Metals Technology, **15**, № 4 (1948).