

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ ИЗ СУЛЬФАТОВ УГЛЕРОДОМ ЧУГУНА

И.В. Бакин^{1, 2}, Г.Г. Михайлов¹, И.В. Рябчиков²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия,

² ООО НПП Технология, г. Челябинск, Россия

Известно, что поведение бария и стронция в жидких железоуглеродистых сплавах требует дополнительного изучения. Эти элементы практически не образуют растворов с железом и достаточно быстро выводятся из расплава. Раскисляющая и десульфуряющая способность сплавов бария и стронция невысока ввиду большой атомной массы этих элементов. Тем не менее известно, что барий и стронций оказывают существенное влияние на свойства расплава, его структуру, количество и форму неметаллических включений. Происходит это, по всей видимости, из-за способности бария и стронция влиять на величину межфазного натяжения в случае попадания на границу фаз.

Наиболее доступным видом барий-стронцийсодержащего сырья являются сульфаты щелочноземельных металлов. Так, сульфаты бария-стронция широко используются при получении модификаторов и ферросплавов. При использовании сульфатного сырья для производства барий-стронцийсодержащих сплавов одним из наиболее важных вопросов является поведение серы.

В литературе приводятся сведения по термодинамике и кинетике реакций, протекающих при восстановительном обжиге сульфатов кальция, стронция и бария. Приводится также термодинамический анализ реакций в системе $\text{MeSO}_4\text{--C}$ (Me--Sr, Ba). Спрогнозирована вероятность протекания тех или иных реакций в зависимости от температуры.

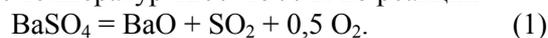
Целью данной работы было изучение особенностей поведения сульфатов бария и стронция в жидком чугуна. Проведены опытные работы по обработке жидкого чугуна сульфатами бария и стронция в различных условиях.

Полученные опытные данные позволяют рассчитать коэффициенты перехода серы из сульфатов в жидкий чугун и проследить корреляцию с термодинамическими данными, полученными для твердофазных процессов.

Ключевые слова: сульфат бария, сульфат стронция, чугун, десульфуряция, углерод, кремний.

Несмотря на широкое применение барий- и стронцийсодержащих сплавов [1–8] для обработки сталей и чугунов, поведение этих элементов в железоуглеродистых расплавах требует дополнительного изучения. Эти элементы практически не образуют растворов с железом и достаточно быстро выводятся из расплава. Раскисляющая и десульфуряющая способность сплавов бария и стронция невысока ввиду большой атомной массы этих элементов. Тем не менее, известно, что барий и стронций оказывают существенное влияние на свойства расплава, его структуру, количество и форму неметаллических включений. В данной работе исследовалось поведение сульфатов бария и стронция в жидком чугуна. Сульфаты ЩЗМ являются наиболее доступным видом барий-стронцийсодержащего сырья и широко используются при получении модификаторов и ферросплавов.

В качестве барийсодержащего материала в данной работе был использован барит (BaSO_4). Согласно литературным данным [9], считается, что в нейтральных условиях реакция диссоциации сульфата бария начинается при температуре 1239 К и проходит в интервале температур 1200–1500 К по реакции



В качестве стронцийсодержащего минерала использовали целестин (SrSO_4). При использовании сульфатного сырья для производства барий-стронцийсодержащих сплавов одним из наиболее важных вопросов является поведение серы. Согласно лабораторным исследованиям [10–13] в присутствии твердого углерода сульфаты щелочноземельных металлов превращаются в сульфиды при сравнительно низких температурах (973–1073 К). Сульфиды ЩЗМ при дальнейшем повышении температуры остаются стабильными, что

снижает извлечение ведущего элемента при выплавке барий-стронцийсодержащих сплавов [14]. Содержание серы в шлаке от производства ферросиликобария или силикостронция невысоко, что может свидетельствовать о преимущественном переходе ее в газовую фазу.

В работе [15] выполнен термодинамический анализ реакций системы $MeSO_4-C$ ($Me-Sr, Ba$), а также обсужден возможный химизм образования сульфидов и оксидов магния и щелочноземельных металлов. Необходимые термохимические константы взяты из справочника [16]. Результаты расчетов показали, что в присутствии углерода в зависимости от температуры сульфаты щелочноземельных металлов могут взаимодействовать с углеродом с образованием как оксидов, так и сульфидов. При относительно низкой температуре процесс проходит преимущественно с образованием сульфидов. С повышением температуры термодинамические преимущества имеют реакции, протекающие с образованием оксидов. Образование оксидов или сульфидов в системах $SrSO_4-C$ и $BaSO_4-C$ равновероятно при температурах соответственно 1470 и 1540 К.

Результаты термодинамических расчетов для уравнений (2) и (3) представлены на рис. 1.

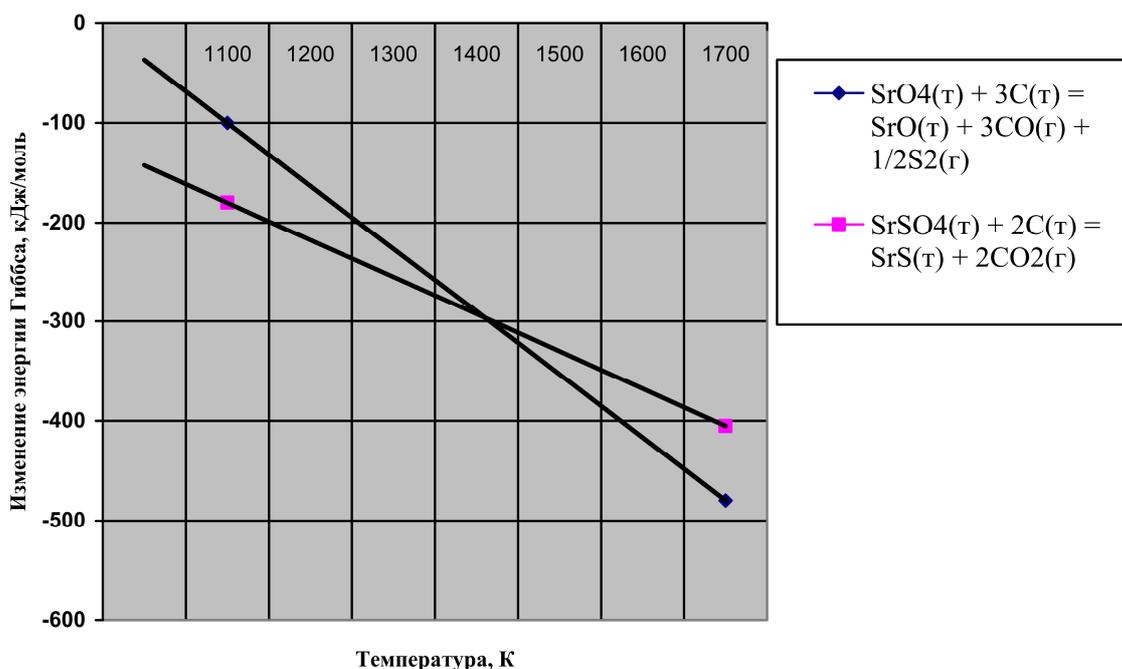
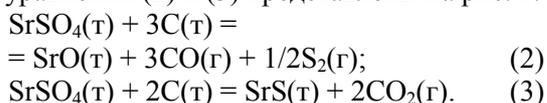
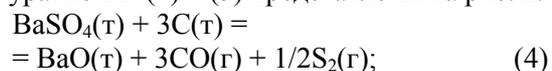


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для реакций (2) и (3)

На рис. 1 можно видеть, что до температуры 1470 К значения ΔG ниже для реакции (3). При повышении температуры выше 1470 К термодинамические условия делают более вероятным протекание процесса по реакции (2).

Результаты термодинамических расчетов для уравнений (4) и (5) представлены на рис. 2.



На рис. 2 представлены результаты термодинамических расчетов, показывающие, что до температуры 1540 К значения ΔG ниже для реакции (5). При превышении этой температуры более вероятным становится протекание реакции (4).

Взаимодействие сульфатов ЩЗМ с углеродом жидкого чугуна будет проходить по аналогичным механизмам. Оценить преобладающий тип реакции разложения сульфата можно по коэффициенту перехода серы в чугун.

В связи с этим было изучено поведение сульфатов бария и стронция в жидком чугуне, определены коэффициенты перехода серы в сплав. Также ставилась задача оценки взаимного влияния сульфатов стронция и бария при их совместном введении в чугун.

Для решения поставленной задачи были проведены опытные плавки в печи Таммана. В состав шихты входили следующие материалы: чугунная стружка (фракции «менее 3 мм»),

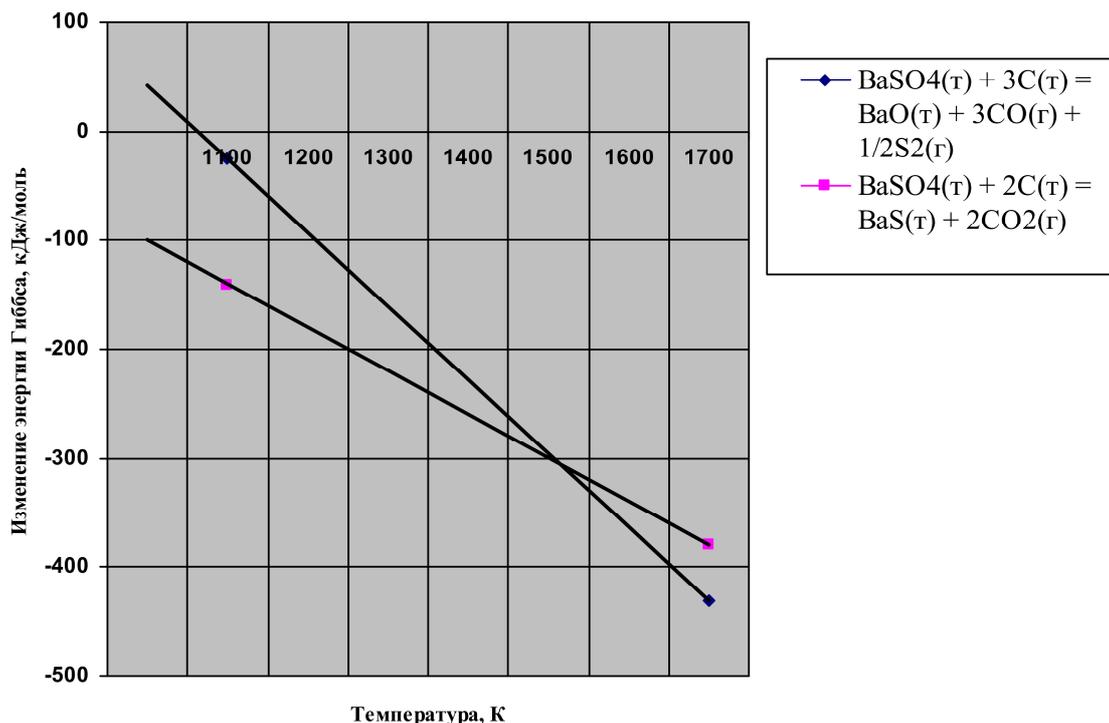


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса для реакций (4) и (5)

сульфат бария (фракция «менее 1 мм»), сульфат стронция (фракция «менее 1 мм»). Несколько завышенное содержание серы в изучаемой системе связано с необходимостью возможно более четкого проявления механизмов восстановления сульфатов стронция и бария углеродом чугуна.

Составы шихт приведены в табл. 1.

Компоненты шихты взвешивались на лабораторных весах. Шихта была тщательно перемешана методом многократного пересыпания и загружена в графитовый тигель.

Тигель с шихтой помещался в печь Таммана, разогретую до температуры 1400 °С.

Расплавление компонентов шихты протекало без особенностей. Жидкотекучесть шлака на поверхности расплава контролировали кварцевой трубкой. Самый вязкий шлак сформировался при использовании шихты № 2

(с сульфатом стронция), что можно объяснить более высокой температурой плавления. Запахов, характерных для газообразных соединений серы (SO₂, SO₃, H₂S), не отмечено. После окончательного формирования расплава тигель извлекали из печи, расплав кристаллизовался на воздухе.

Металл был отделен от шлака и разрезан по вертикали для получения шлифа. Визуально шлиф металла выглядел плотным, однородным, без крупных неметаллических включений. При подготовке сверленной пробы на содержание серы отмечено, что пробы № 1, 2 и 3 отличались повышенной твердостью по сравнению с нулевой пробой.

Содержание серы определяли методом сжигания под флюсом с последующим титрованием йодным раствором. Химический анализ показал существенное снижение содержа-

Таблица 1

Составы шихт опытных плавков

Компоненты шихты	№ плавки			
	0	1	2	3
Чугунная дробь, г	200	200	200	200
Барит BaSO ₄ , г	0	35	0	23
Целестин SrSO ₄ , г	0	0	35	12
S в сульфате, г на навеску	–	4,80	6,10	5,25
S в по отношению к массе металла, %	–	2,40	3,05	2,62

Таблица 2

Результаты опытных плавов

Контролируемый параметр	№ плавки			
	0	1	2	3
Вес шихты фактический, г	200	235	235	235
Вес металла фактический, г	188,00	186,85	184,85	188,10
Содержание углерода, %	4,5	3,07	2,8	2,0
Содержание кремния, %	1,14	0,87	0,52	0,69
Содержание серы, %	0,040	0,590	2,290	1,050
Содержание серы в металле, внесенной сульфатами, %	–	0,550	2,250	1,010
Коэффициент перехода серы в чугун	–	0,229	0,738	0,385

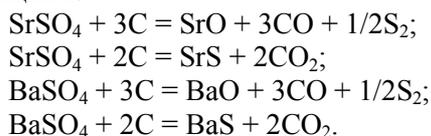
ния углерода и кремния в пробах № 1, 2 и 3 по сравнению с нулевым образцом.

Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Выводы

Коэффициент перехода серы в металл из сульфата стронция – 0,738, что существенно выше, чем из сульфата бария – 0,229. Разложение сульфата стронция в условиях эксперимента проходит преимущественно по «оксидному механизму», а разложение сульфата бария по «сульфидному». В случае использования смеси сульфатов, значение коэффициента перехода серы изменяется в соответствии с соотношением $BaSO_4/SrSO_4$.

Снижение содержания углерода в чугуне может означать, что часть сульфатов стронция и бария восстанавливается углеродом по реакциям:



Это свидетельствует о том, что реакции взаимодействия сульфатов стронция и бария с твердым углеродом и углеродом жидкого чугуна осуществляются по аналогичному химизму: при более низких температурах по «сульфидному», при повышенных температурах – по «оксидному» варианту.

Полученные данные позволяют предположить, что обеспечение высокой скорости нагрева сульфатов бария и стронция в жидком металле может обеспечить протекание реакции разложения по «оксидной» схеме, что дает возможность управлять процессом восстановления сульфатов щелочноземельных элементов и создавать условия для реализации «сульфидного» или «оксидного» механизма в

зависимости от поставленной задачи. Так, при выплавке барий-стронцийсодержащих модификаторов протекание процесса восстановления сульфатов по «оксидному» варианту позволит повысить извлечение ведущего элемента в металл.

Литература

- Куликов, И.С. Раскисление железа щелочноземельными металлами / И.С. Куликов // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 6. – С. 9–15.
- Агеев, Ю.А. Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе / Ю.А. Агеев, С.А. Арчугов // Журнал физической химии. – 1985. – Т. LIX, № 4. – С. 838–841.
- Михайлов, Г.Г. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроев, Д.А. Выдрин // Вестник ЮУрГУ. Металлургия. – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 45–50.
- Михайлов, Г.Г. Термодинамика процессов рафинирования и модифицирования стали сплавами с барием и церием / Г.Г. Михайлов, Л.Е. Дресвянкина, Л.А. Макроев // Сталь. – 2014. – № 6. – С. 20–24.
- Experimental Study on Deoxidization of Barium and Barium Alloy / Yufang Shi, Boping Chen, Jie Fu, Tarek Ei Gammal // Journal of Materials Science & Technology. – 1999. – Vol. 15, no. 5. – P. 400–404.
- Голубцов, В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи / В.А. Голубцов. – Челябинск, 2006. – 423 с.
- Эффективность применения барийсодержащих комплексных ферросплавов при выплавке стали / В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, К.И. Яровой и др. // Сталь. – 2013, № 8. – С. 32–35.

8. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, Н.П. Лякишев, А.С. Дубровин. – М.: Металлургия, 1983. – 271 с.

9. Рябчиков, И.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения и применение / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, В.В. Андреев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2013. – 295 с.

10. Поведение серы в углетермическом процессе выплавки ферросилиция с барием из сульфатного сырья / Ю.А. Агеев, Ю.Е. Козлов, И.В. Рябчиков, С.В. Галян // Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов. – Челябинск: Металлургия, 1999. – С. 61–66.

11. Ченцов, В.Н. Термодинамическое исследование процесса восстановительного разложения сульфата кальция / В.Н. Ченцов, Т.В. Олейникова, В.С. Епифанов // Журнал прикладной химии. – 1983. – Т. LVI, № 5. – С. 983–986.

12. Алексеев, В.И. Исследование процесса десульфурации $SrSO_4$ при восстановительном

обжиге целестиновой руды в смеси с доменным коксом / В.И. Алексеев, Э.Б. Гиттис, Л.П. Шахунюв // Журнал прикладной химии. – 1983. – Т. LVI, № 5. – С. 986–989.

13. Ахметов, Т.Г. Дифференциально-термогравиметрическое исследование процесса восстановления сульфата бария / Т.Г. Ахметов, А.З. Самиев // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 65, вып. 12. – С. 2728–2732.

14. Особенности превращений баритовой руды при нагревании и вязкость барийсодержащих силикатных расплавов / Н.Л. Жило, Ю.А. Агеев, И.В. Рябчиков, С.Ю. Груздева // Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов. – Челябинск: Металлургия, 1999. – С. 33–40.

15. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов / И.В. Рябчиков. – М.: Экомет, 2008. – 399 с.

16. Кубашевский, О. Металлургическая термехимия: пер с англ. / О. Кубашевский, К.Б. Олжкок, – М.: Металлургия, 1982 – 392 с.

Бакин Игорь Валерьевич, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет; начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП Технология, г. Челябинск; igor.npp.bakin@gmail.com.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ru.

Рябчиков Иван Васильевич, д-р техн. наук, профессор, научный консультант, ООО НПП Технология, г. Челябинск; npp@npp.ru.

Поступила в редакцию 15 апреля 2018 г.

DOI: 10.14529/met180202

REDUCTION OF BARIUM AND STRONTIUM FROM SULFATES BY CARBON CAST IRON

I.V. Bakin^{1,2}, igor.npp.bakin@gmail.com,

G.G. Mikhailov¹, mikhailovgg@susu.ru,

I.V. Ryabchikov², npp@npp.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² LLC NPP Group, Chelyabinsk, Russian Federation

It is known that the behavior of barium and strontium in liquid iron-carbon alloys requires further study. These elements practically do not form solutions with iron and are quickly removed from the melt. The deoxidizing and desulfurizing ability of the alloys of barium and strontium is low

because of the large atomic mass of these elements. Nevertheless, it is known that barium and strontium have a significant effect on the properties of the melt, its structure, the number and shape of nonmetallic inclusions. This is, apparently, due to the ability of barium and strontium to affect the magnitude of interfacial tension in the event of contact with the phase boundary.

The most accessible type of barium strontium-containing raw materials are alkaline earth metal sulfates. Thus, strontium barium sulfates are widely used in the production of modifiers and ferroalloys. When using sulfate raw materials for the production of barium strontium-containing alloys, one of the most important issues is the behavior of sulfur.

In the literature, information is given on the thermodynamics and kinetics of reactions occurring during the re-firing of calcium, strontium and barium sulfates. Thermodynamic analysis of the reactions in the $MeSO_4 - C$ ($Me - Sr, Ba$) system is also given. The probability of occurrence of these or those reactions depending on temperature is predicted.

The purpose of this work was to study the behavior of sulfates of barium and strontium in liquid iron. Experimental work was carried out on the processing of molten iron by sulfates of barium and strontium under various conditions.

The obtained experimental data make it possible to calculate the coefficients of sulfur transfer from sulfates to liquid iron and to trace the correlation with the thermodynamic data obtained for solid-phase processes.

Keywords: barium sulfate, strontium sulfate, cast iron, desulphurization, carbon, silicon.

References

1. Kulikov I.S. [Deoxidation of Iron by Alkaline Earth Metals]. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, 1985, no. 6, pp. 9–15. (in Russ.)
2. Ageev Yu.A., Archugov S.A. [Investigation of the Solubility of Alkaline Earth Metals in Liquid Iron and Its Alloys]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, vol. LIX, no. 4, pp. 838–841. (in Russ.)
3. Mikhaylov G.G., Makrovets L.A., Vydrin D.A. Barium as Deoxidant and Modifier of Liquid Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 45–50. (in Russ.)
4. Mikhailov G.G., Dresvyakina L.E., Makrovets L.A. [Thermodynamics of the Processes of Refining and Modifying Steel Alloys with Barium and Cerium]. *Steel*, 2014, no. 6, pp. 20–24. (in Russ.)
5. Yufang Shi, Boping Chen, Jie Fu, Tarek Ei Gammal. Experimental Study on Deoxidation of Barium and Barium Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 1999, vol. 15, no. 5, pp. 400–404.
6. Golubtsov V.A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and Practice of Introducing Additives into Steel outside the Furnace]. Chelyabinsk, 2006. 423 p.
7. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Yarovoy K.I. [Efficiency of Application of Barium-Containing Complex Ferroalloys in Steelmaking]. *Steel*, 2013, no. 8, pp. 32–35. (in Russ.)
8. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Lyakishev N.P., Dubrovin A.S. *Ferrosplavy s redko- i shchelochnozemel'nymi metallami*. [Ferroalloys with Rare and Alkaline-Earth Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983. 271 p.
9. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistyye ferro-splavy i modifikatory novogo pokoleniya i primeneniye* [Siliceous Ferroalloys and Modifiers of the New Generation and Application]. Chelyabinsk, Publishing House of Chelyabinsk State University, 2013. 295 p.
10. Ageev Yu.A., Kozlov Yu.E., Ryabchikov I.V., Galyan S.V. [The Behavior of Sulfur in the Coal-Thermal Process of Smelting Ferrosilicon with Barium from Sulfate Raw Materials]. *Sovershenstvovaniye sortamenta i tekhnologii proizvodstva ferrosplavov* [Perfection of the Assortment and Production Technology of Ferroalloys]. Chelyabinsk, Metallurgiya Publ., 1999, pp. 61–66. (in Russ.)
11. Chentsov V.N., Oleinikova T.V., Epifanov V.S. [Thermodynamic Study of the Process of Reducing Decomposition of Calcium Sulphate]. *Journal of Applied Chemistry*, 1983, vol. LVI, no. 5, pp. 983–986. (in Russ.)
12. Alekseev V.I., Gittis E.B., Shakhunov L.P. [Investigation of the Process of Desulfurization of $SrSO_4$ during the Recovery Firing of Celestite ore in a Mixture with Blast Furnace Coke]. *Journal of Applied Chemistry*, 1983, vol. LVI, no. 5, pp. 986–989. (in Russ.)

13. Akhmetov T.G., Samiev A.Z. [Differential Thermogravimetric Study of the Process of Barium Sulphate Reduction]. *Journal of Applied Chemistry*, 1972, vol. 65, no. 12, pp. 2728–2732. (in Russ.)

14. Zhilo N.L., Ageev Yu.A., Ryabchikov I.V., Gruzdeva S.Yu. [Features of Barite ore Transformations during Heating and Viscosity of Barium-Containing Silicate Melts]. *Sovershenstvovaniye sortamenta i tekhnologii proizvodstva ferrosplavov* [Perfection of the Assortment and Production Technology of Ferroalloys]. Chelyabinsk, Metallurgiya Publ., 1999, pp. 33–40. (in Russ.)

15. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vnepechnoy obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and Technologies for Secondary Treatment of Iron-Carbon Alloys]. Moscow, Ecomet, 2008. 399 p.

16. Kubashevsky O., Okllok K.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya: per s angl.* [Metallurgical Thermochemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 392 p.

Received 15 April 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Бакин, И.В. Восстановление бария и стронция из сульфатов углеродом чугуна / И.В. Бакин, Г.Г. Михайлов, И.В. Рябчиков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 14–20. DOI: 10.14529/met180202

FOR CITATION

Bakin I.V., Mikhailov G.G., Ryabchikov I.V. Reduction of Barium and Strontium from Sulfates by Carbon Cast Iron. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 14–20. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180202
