Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. А. ЕСИН и В. Н. ШИХОВ

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ОБЕСФОСФОРИВАНИЯ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА ШЛАКОМ

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

Равновесному распределению фосфора между сталью и шлаком посвящено большое число работ (1), однако кинетика и механизм этого процесса освещены далеко недостаточно. Авторы отмечают лишь большую скорость обесфосфоривания как в лабораторных (2, 3), так и в заводских (4) условиях. Это затрудняло исследование кинетики распределения.

Чтобы замедлить переход фосфора в шлак и облегчить тем самым изучение кинетики процесса, мы применили тигли с весьма малой поверхностью соприкосновения ($\sim 0{,}02$ см^2) металла со шлаком и сплавы с небольшими исходными содержаниями фосфора (0,005—0,05% P). При этом необходимая точность контроля за ходом концентрации во времени могла быть обеспечена только при помощи методики меченых атомов.

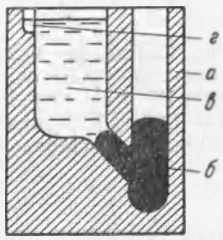


Рис. 1. Схема тигля: *а* — плавленая магнезия; *б* — металл; *в* — шлак; *г* — место взятия проб

Опыты проводились в электропечи с угольным сопротивлением при температуре около 1550° в атмосфере азота. Тигель из плавленой магнезии (см. рис. 1) состоял из двух сообщающихся отделений. В одно из них (*б*) помещалось только технически чистое железо (содержавшее 0,04% C, 0,06% Si, 0,005% S и 0,003% P), а в другое (*в*) вводился, кроме того, шлак (состоявший из 10% CaO, 69% FeO, 16% Fe_2O_3 и 5% MgO). Такая форма тигля позволяла иметь малую поверхность раздела жидких фаз и устраняла попадание добавки изотопа в шлак в момент его внесения в металл. Предварительные опыты показали, что кинетические закономерности одинаковы при использовании навесок в 50 и 4 г. Обычно навески металла составляли 4—8 г, а шлака 6—12 г.

После расплавления обеих фаз и установления требуемой температуры в металл отделения *б* вводилась присадка (не более 0,01 г) феррофосфора, меченного изотопом P^{32}. Малый вес присадки не изменял температуры металла и позволял считать момент ее введения началом изотермического процесса. Через известные промежутки времени отбирались пробы шлака (весом около 0,05 г) намораживанием на железный стержень. Общее число их не превосходило 16, что не слишком изменяло вес шлака (не более 10%). Специальная выемка *г* в тигле гарантировала взятие пробы из определенного места и с одной глубины. При этом во время отбора проб шлак практически не перемешивался.

Содержание фосфора в пробах определялось методом счета из тонких слоев на алюминиевом β-счетчике. В результаты измерений

вносились поправки на разрешающее время и эффективность работы счетчика, на фон и естественный распад изотопа. Статистическая ошибка счета не превышала 5%.

Сравнением результатов, полученных химическим анализом и радиоизмерениями, подтверждено, что изотоп P^{32} ведет себя в отношении кинетики и статики процесса так же, как и обычный, а именно дает тот же прирост скорости с концентрацией и тот же коэффициент равновесного распределения.

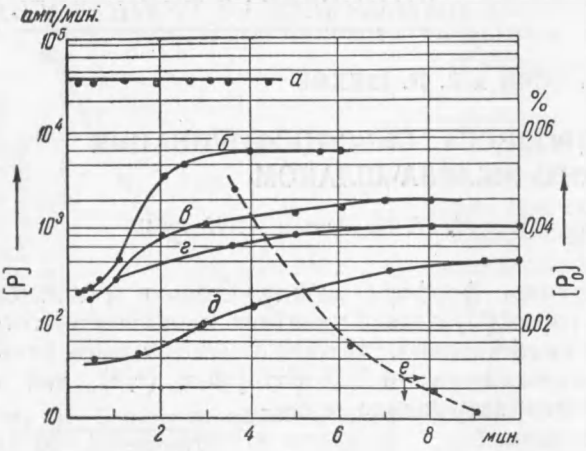


Рис. 2. Влияние исходного содержания фосфора на кинетику процесса. Исходные концентрации: *а* — 0,1% Р; *б* — 0,05% Р; *в* — 0,015% Р; *г* — 0,006% Р; *д* — 0,004% Р. Кривая *е* — зависимость времени установления равновесия от начального содержания фосфора

На рис. 2 представлены результаты опытов, проведенных с различной исходной концентрацией фосфора в металле. С ее увеличением возрастает средняя скорость перехода фосфора в шлак и падает время установления равновесия. Так, для исходного содержания 0,004% Р последнее составляло 9 мин., для 0,015% Р — 7 мин., для 0,05% Р — 4 мин., а для 0,1% Р — менее 10 сек. Это обстоятельство указывает, что процесс обесфосфоривания в выбранных условиях протекает в кинетическом режиме. Течение его лимитируется скоростью химической реакции, а не конвективной диффузией фосфора в металле или шлаке.

В приведенных опытах отношение равновесных концентраций фосфора в шлаке и в металле было постоянно (7—9). Поэтому время достижения равновесия совпадало со временем перехода некоторой доли фосфора из металла в шлак. Оно оказалось (см. кривую *е* рис. 2) обратно пропорциональным примерно 1-й степени начальной концентрации фосфора. Это отвечает второму порядку реакции.

Наряду с этим сравнивались скорости процесса $v_{1/2}$ для момента времени, когда содержание фосфора в шлаке составляет $^1/_2$ от равновесного. Как видно из рис. 3, прямая *а* в координатах $\lg v_{1/2} - \lg [P_0]$ имеет тангенс наклона, близкий к 2, что также подтверждает 2-й порядок лимитирующей стадии реакции обесфосфоривания.

Строго говоря, примененные методы определения порядка справедливы тогда, когда скоростью обратной реакции можно пренебречь или когда порядок реакции одинаков для прямого и обратного направлений. Например, если

$$v = k_1 (a - x)^2 - k_2 x^2,$$

то

$$v_{1/2} = \left[\frac{k_1^2 + 3k_1 k_2 + 4k_1 \sqrt{k_1} \sqrt{k_2}}{4 (\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})} \right] a^2 = \text{const} \cdot a^2.$$

Последнее относится к нашему случаю.

Для проверки этого были поставлены опыты по изучению кинетики обратного процесса, т. е. по исследованию влияния начального содержания фосфора в шлаке на скорость перехода его в металл. Результаты их в виде нисходящих кривых приведены на рис. 4. По полу-

ченным данным построена прямая *б* рис. 3. Тангенс наклона ее также близок к 2, что еще раз подтверждает 2-й порядок прямой и обратной реакций.

Следует отметить интересную особенность форм кинетических кривых. На рис. 2, где они представляют зависимость от времени концентрации продуктов реакции, на кривых имеется перегиб, отвечающий максимальной скорости процесса. Напротив, перегиб отсутствует на кривых рис. 4, которые строились по концентрациям исходных веществ.

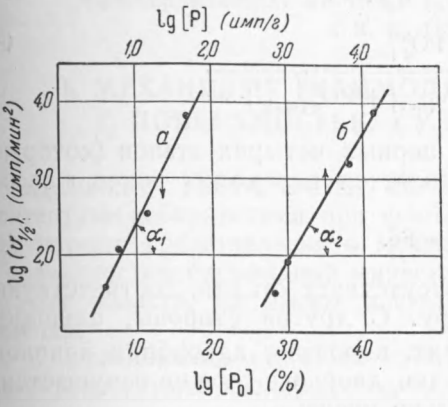


Рис. 3. Графическое определение порядка реакции. *а* — для перехода фосфора из металла в шлак; *б* — для обратного процесса. $\operatorname{tg}\alpha_1 \approx 2$; $\operatorname{tg}\alpha_2 \approx 1{,}7$

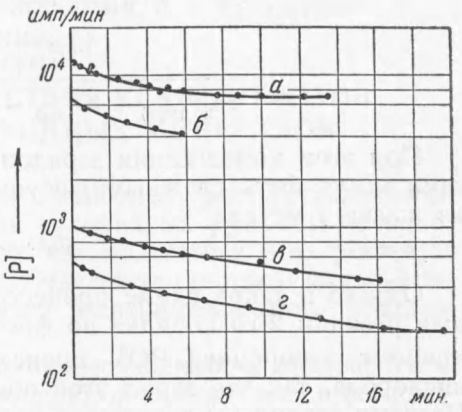


Рис. 4. Влияние исходной концентрации фосфора в шлаке на кинетику перехода его в металл. Кривые *а*, *б*, *в*, *г* получены при введении шлака, меченного P^{32}, в обычный шлак: *а* — 0,55 г; *б* — 0,25 г; *в* — 0,05 г; *г* — 0,03 г

Согласно теории консекутивных реакций, подобный характер кривых свидетельствует о том, что процесс обесфосфоривания протекает в несколько стадий и лимитирующим этапом его является распад промежуточного продукта. Эта стадия распада не может протекать в объеме шлаковой фазы, так как радиоактивный фосфор регистрируется измерительной аппаратурой независимо от формы нахождения его в шлаке. Также мало вероятно, что распад промежуточного вещества протекает в объеме металла ([1]). В этом случае скорость процесса не зависела бы от величины поверхности раздела металл — шлак. Однако специально поставленные нами опыты показали, что увеличение поверхности раздела в 4,5 раза (с 0,02 по 0,9 см²) повышает примерно в 5 раз среднюю скорость обесфосфоривания.

Сказанное позволяет считать, что этапы образования и распада промежуточного продукта осуществляются на поверхности раздела фаз. В пользу этого говорит также и поверхностная активность фосфора ([5]). Повышенные концентрации атомов P, а может быть, и атомов O в поверхностном слое должны способствовать образованию здесь фосфоркислородных анионов.

Таким образом, лимитирующая стадия представляет собой распад промежуточного комплекса (в частности десорбцию), происходящий на границе металл — шлак и подчиняющийся кинетическому уравнению реакции 2-го порядка по фосфору. Так как тримолекулярные реакции мало вероятны, то этапы взаимодействия атомов фосфора с атомами кислорода не могут определять скорость обесфосфоривания.

Повидимому, реакцию обесфосфоривания, т. е. образования сложного аниона PO_4^{3-}, можно рассматривать в первом приближении со-

стоящей из следующих этапов последовательного окисления фосфора на поверхности раздела фаз:

$$Fe_2P_{(мет)} + O^{2-}_{(шл)} = PO_{(адс)} + 2Fe_{(мет)} + 2e \quad (1)$$

$$PO_{(адс)} + O^{2-}_{(шл)} = PO^{-}_{2\,(адс)} + e \quad (2)$$

$$PO^{-}_{2\,(адс)} + O^{2-}_{(шл)} = PO^{2-}_{3\,(адс)} + e \quad (3)$$

$$PO^{2-}_{3\,(адс)} + O^{2-}_{(шл)} = PO^{3-}_{4\,(адс)} + e \quad (4)$$

$$PO^{3-}_{4\,(адс)} = PO^{3-}_{4\,(шл)} \quad (5)$$

$$Fe_2P_{(мет)} + 4O^{2-}_{(шл)} = 2Fe_{(мет)} + PO^{3-}_{4\,(шл)} + 5e$$

При этом компенсация зарядов у первых четырех этапов (которые сами могут быть сложными) осуществляется переходом ионов железа из шлака в металл

$$Fe^{2+} + 2e = Fe.$$

Однако в такой схеме процесса отсутствует стадия, соответствующая реакции 2-го порядка по фосфору. С другой стороны, одновременно с десорбцией PO^{3-}_4 происходит, вероятно, адсорбция анионов кислорода, так что заряд этой обкладки двойного слоя не нарушается. Поэтому стадия (5) запишется несколько иначе:

$$\begin{aligned} 2PO^{3-}_{4\,(адс)} &= 2PO^{3-}_{4\,(шл)}, \\ 3O^{2-}_{(шл)} &= 3O^{2-}_{(адс)}. \end{aligned} \quad (5а)$$

В такой форме она удовлетворяет всем требованиям, предъявленным выше к лимитирующему процессу. Что касается адсорбированных ионов кислорода, то они расходуются далее в этапах (1)—(4) (вместо $O^{2-}_{(шл)}$) на последовательное окисление фосфора. Нужно также отметить, что дробный коэффициент α_i, обычно снижающий порядок электрохимической реакции по сравнению с ее молекулярностью ([6]), здесь отсутствует, так как десорбция аниона связана с преодолением не полного скачка электрического потенциала φ, а только части его ψ_1.

Авторы признательны С. К. Чучмареву 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] О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II, 1954. [2] T. Winkler, J. Chipman, Metals Technology, **13** (1946). [3] Л. А. Шварцман, П. Л. Грузин, Проблемы металловедения и физики металлов, сборн. 3, 1952, стр. 327. [4] В. А. Каменский, Е. Д. Абросимов, Тр. Московск. инст. стали, сборн. 12, 1939, стр. 167. [5] Ю. П. Никитин, О. А. Есин, С. И. Попель, ДАН **87**, 813 (1952). [6] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952.