

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ФЕРРОФОСФОРА И ЖЕЛЕЗА В РАСПЛАВЕ ИЗ ИХ ЭВТЕКТИКИ

Проф., др. Зарлык МАЙМЕКОВ

Кыргызско-Турецкий университет «Манас», г. Бишкек

Др. Т. БАЖИРОВ, проф., др. А. ПРОТОПОПОВ, проф., др. Н. БАЖИРОВ

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, г. Шымкент

В статье проведен анализ растворения электродов в расплаве при электролизе феррофосфора из эвтектических смесей.

Плавление электродов в расплаве эвтектики при напряжениях на электродах $U = 0$ (В) и условие протекания процесса рассмотрены при следующих параметрах: растворение каждого электрода протекает отдельно; пограничные процессы имеют вид электрод-расплав, где феррофосфор (24% Р)-расплав эвтектики ($Fe_2P + \alpha Fe$) (12,5 %Р), при этом в качестве железа использованы электрод из стали Ст 08 кп, а расплав эвтектики ($Fe_2P + \alpha Fe$) (12,5 %Р).

Растворение железа в расплаве эвтектики равно 945-960 °С, что значительно ниже температуры плавления железа (1539 °С), и состоит из следующих этапов:

- диффузия фосфора через пограничный слой из расплава к поверхности раздела расплав –железо;
- насыщение фосфором поверхностного слоя электрода.

При нагреве электрода до 950-960 °С, скорость его плавления $V_{пл}$ будет определяться значением теплового потока, то есть (по аналогии плавления стали в расплаве чугуна [1]):

$$V_{пл} = \frac{\alpha(T_0 - T_s)}{\rho Q_{пл}}, \quad (1)$$

где α - коэффициент теплоотдачи; T_0 - температура поверхности электрода (950-960 °С); T_s - температура плавления эвтектики (945 °С и 1225 К); ρ - плотность железного электрода; $Q_{пл}$ - теплота плавления.

Механизм плавления можно представить следующим образом: концентрация фосфора в электроде C_1 -0,005%, концентрация фосфора в расплаве C_p -12,5%; при $\Delta C = 12,495\%$ имеет место внешний диффузионный поток фосфора из расплава к поверхности электрода. Коэффициент массопереноса (β) в условиях малой конвекции и при отсутствии перемешивания расплава составляет [2]:

$$\beta = D/\Delta, \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии фосфора в расплаве эвтектики; Δ - толщина пограничного слоя.

Диффузионный поток фосфора к поверхности электрода увеличивает концентрацию фосфора на поверхности, возникает градиент концентрации фосфора между поверхностью и внутренней частью электрода согласно по уравнению $\Delta C' = C_S - C$. Возникает внутренний диффузионный поток, но диффузия в твердой фазе происходит с меньшей скоростью, чем в жидкой фазе. В результате концентрация фосфора на поверхности электрода возрастает до значения C_S , то есть концентрации, соответствующей составу насыщенного α Fe, которое должно переходить в жидкую фазу. Уравнение баланса фосфора будет иметь вид:

$$\beta(C_P - C_L) - V_{пл} (C_L - C_S) - D_T/\Delta_T (C_S - C_0) = 0. \quad (3)$$

Решая уравнения (3) относительно скорости плавления получили:

$$V_{пл} \approx \beta \frac{C_P - C_L}{C_L - C_S} - \frac{D_T}{\Delta_T} \frac{(C_S - C_0)}{(C_L - C_S)} \quad (4)$$

при условии малой степени переохлаждения $\delta T = T_S - T_0 \approx 5^\circ$, $\delta T \ll T_0$, $5^\circ \ll 950^\circ$.

Из уравнения (4) видно, что скорость плавления пропорциональна коэффициенту массопереноса (β) в расплаве за вычетом коэффициента массопереноса в твердой фазе $\beta_T = D_T / \Delta_T$. Учитывая, что $\beta_T \ll \beta$, то вторым числом уравнения можно пренебречь, тогда

$$V_{пл} = \beta \frac{12,5 - 11}{11 - 1,7} - \beta_T \frac{1,7 - 0,005}{11 - 1,7} = 0,16\beta - 0,18\beta_T$$

скорость плавления железного электрода в расплаве метастабильной эвтектики ($Fe_2P-\alpha Fe$) будет пропорциональна $V_{пл} \approx 0,16\beta$.

Теперь рассмотрим плавление второго электрода - феррофосфора. Учитывая, что феррофосфор содержит 24-25% P (примем 24%P), а для его перехода в расплав при $950^\circ C$ необходимо 12,5% P, то в начале происходит обесфосфоризация поверхностного слоя. Коэффициент массопереноса равен $\beta'_T = D'_T / \Delta'$. В результате обесфосфоризации поверхностного слоя (до 12,5%) происходит плавление P в расплаве эвтектики. В таком случае по аналогии с предыдущим электродом можно получить уравнение:

$$V_{пл} = \alpha'(T'_0 - T'_S) / \rho' Q'_{пл},$$

где α' - коэффициент теплоотдачи от расплава электроду-феррофосфору; T'_S - температура поверхности электрода; T'_0 - температура плавления феррофосфора; ρ' - плотность феррофосфора; $Q'_{пл}$ - температура плавления.

Электрoхимическое растворение феррофосфора и железа в расплаве из их эвтектики

Уравнение баланса фосфора на электроде из феррофосфора будет иметь вид

$$\beta'_T(C_0 - C_P) - \beta(C_0 - C_P) - V_{пл}(C_L - C_P) = 0;$$

отсюда скорость плавления феррофосфора в расплаве метастабильной эвтектики:

$$V_{пл} = \frac{\beta'_T(C_0 - C_P) - \beta(C_0 - C_P)}{C_L - C_P} = \frac{(C_0 - C_P)(\beta'_T - \beta)}{C_L - C_P};$$

$$V_{пл} \approx \frac{11,5 - (\beta'_T)}{13 - 12,5} = 23(\beta'_T - \beta).$$

Учитывая, что кинетика процесса определяется скоростью самой медленной стадии в системе, то есть диффузией фосфора в приграничную зону, то можно записать:

$$V_{пл} \approx 23 \beta'_T.$$

Для процессов протекающих в одной системе (на электроде из стали –Fe) имеем скорость плавления

$$V_{пл} \approx 0,16\beta,$$

где β - коэффициент массопередачи в расплаве эвтектики, а процесс на электроде из феррофосфора имеет скорость:

$$V'_{пл} \approx 23 \beta'_T,$$

где β'_T -коэффициент массопередачи в твердом феррофосфоре, $\beta = D/\Delta$, то есть, здесь определяющим является коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии фосфора в железе равен $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ при 900° C , а коэффициент диффузии фосфора в расплаве $\sim 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ [3]:

$$V_{\Sigma} = V_{пл} + V'_{пл} = 0,16\beta + 23\beta'_T, V_{\Sigma} = 0,16 \cdot 10^{-2} + 23 \cdot 10^{-3} \approx 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$$

учитывая, что $\rho_{Fe} = 7,8 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{фф} = 6,0 \text{ г/см}^3$ имеем:

$$G'_{плFe} = V_{пл} \rho_{Fe} = 0,16 \cdot 10^{-2} \cdot 7,8 = 1,248 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \text{ с)}$$

$$G'_{плфф} = V'_{пл} \rho_{фф} = 23 \cdot 10^{-3} \cdot 6,0 = 13,8 \cdot 10^{-2} \text{ г/(см}^2 \text{ с)}$$

$$G'_{\Sigma} \approx 15 \cdot 10^{-2} \approx 0,15 \text{ г/(см}^2 \text{ с)}.$$

Растворение электродов при электролизе зависит от влияния электрического поля на состояние электродов в расплаве метастабильной эвтектики и поведение самой эвтектики. Проведенный ранее анализ не учитывал строения эвтектического расплава и его роль в процессе плавления электродов. Учитывая, что

эвтектический расплав содержит комплексные молекулы $Fe_2[Fe_3P]$, которые при температуре 945-950 °С мало полимеризованы и имеют низкую вязкость, то следует принять, что в таких условиях молекулы ориентированы самым различным образом [4]. При подключении к электродам постоянного напряжения ($U_{эл.}$) происходит их ориентация вдоль силовых линий и замечено увеличение электрического тока при неизменяющемся $U_{эл.}$, что свидетельствует об увеличении электропроводности. Отмечено, что данное явление происходит благодаря упорядочению строения расплава и наличию электронов проводимости у атомов железа. Наличие у электродных зон бурных процессов газовой выделению и растворения самого электрода свидетельствует о том, что в этих местах упорядочения структуры нет, поэтому наступает «насыщения», т.е. достижения максимального значения тока электролиза при заданном электродном потенциале. Для проверки гипотезы об упорядочении расплава в объеме поместили мешалку с винтом из кварцевого стекла. Наблюдаемое изменение тока приведено на рис.1, где видно, что перемешивание увеличивает электросопротивление расплава. Следовательно, при разрушении установившейся структуры расплава, ее электропроводность уменьшается, а такое может наблюдаться только при электронном типе проводимости. Остается объяснить приэлектродные процессы и массоперенос ионов фосфора к катоду, или ионов железа к аноду.

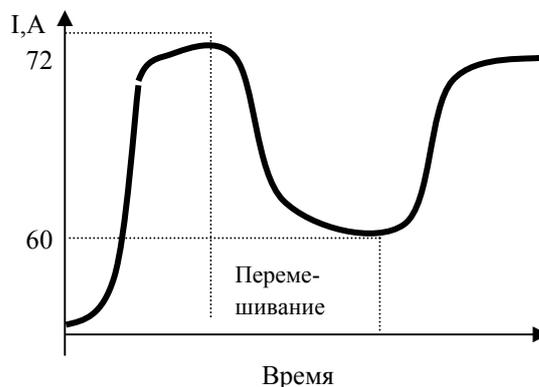


Рис.1. Изменение тока (I) при включении механической мешалки в расплаве электролита.

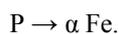
Рассмотрим анодный процесс. Считаем, что от катода электроны перемещаются по полимерным цепочкам, составленным комплексом $Fe[Fe_3P]$ [3]. Электроны, попадая на анод, разрушают межатомные связи в поверхностном слое анода; ионы железа и фосфора, получая электроны, переходят в электролит. В электролите железо и фосфор образует комплекс $Fe[Fe_3P]$. Катодный процесс включает диффузии части ионов избыточного фосфора под действием электрического поля. Диффузия протекает, по-видимому, следующим образом: ионы фосфора, получая электроны, адсорбируются на катоде, диффундируют в

Электрoхимическое растворение феррофосфора и железа в расплаве из их эвтектики

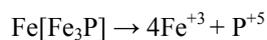
катод, насыщая его до концентрации α Fe насыщенного, то есть до 1,7%P. Насыщенный α Fe растворяется в электролите по схеме:



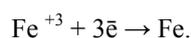
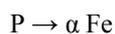
адсорбция



Вероятнее всего на катоде, под действием электрического поля разрушается $Fe[Fe_3P]$, освободившийся фосфор адсорбируется α Fe по схеме:



адсорбция



На катоде протекают массообменные процессы типа: адсорбция фосфора из расплава; осаждение железа; растворение насыщенного α Fe в расплаве.

Освободившееся от фосфора железо (ионы железа из разрушенного комплекса $Fe[Fe_3P]$) взаимодействует с фосфором растворенным на аноде, образуя вновь комплекс типа $Fe[Fe_3P]$; при отсутствии фосфора железо осаждается на катоде. Важно отметить, что растворяются оба электрода (анод и катод), но анод растворяется в электролите во много раз быстрее; результаты гравиметрических измерений изменения массы электродов приведены на рис.2.

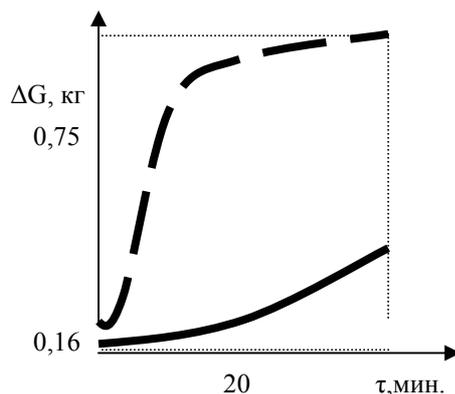


Рис. 2. Изменение массы растворенного анода и катода при постоянном электродном потенциале.

Таким образом, проведенные исследования позволили подтвердить гипотезу о строении эвтектического расплава железо-фосфор в виде комплекса, установить механизм растворения электродов в расплаве при протекании процесса электролиза и показать наличия электронного типа проводимости в полимеризованной структуре расплава $\text{Fe}[\text{Fe}_3\text{P}]$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокштейн А. С. *Диффузия в металлах*. - М.: Металлургия, 1978. 248 с.
2. Бронштейн Б.И., Фишбейн Г.А., *Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах*. - Л.: Химия, 1977. 378 с.
3. Протопопов А.В. *Новые представления о структуре эвтектического расплава $\text{Fe}_2\text{P}-\text{Fe}$* // Тр. республ. научно-практической конференции «Теория и практика интенсификации ресурсо-энергосбережения в химической технологии и металлургии» - Шымкент, 2000. Т.1. С. 39-43.