

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Из закона Фарадея следует, что скорость любого электродного процесса V (моль/см²с) связана с плотностью внешнего тока i (А/см²) соотношением:

$$V = \frac{i}{zF}, \quad (1)$$

в котором z – число электронов, участвующих в электродном процессе, F – постоянная Фарадея. При анодном окислении железа ток расходуется на образование двух видов частиц: Fe^{2+} и Fe^{3+} [1]. Для определения преобладающей формы ионов при растворении железа экспериментальные данные для расплава (масс.%) 58 Al_2O_3 , 36 CaO , 6 MgO представлены в координатах $FV - i$ (рис. 1). Как видно, скорость растворения железного электрода при $i < 0,1-0,2$ А/см² линейно зависит от плотности поляризующего тока:

$$FV = \frac{1}{2} i + FV_0, \quad (2)$$

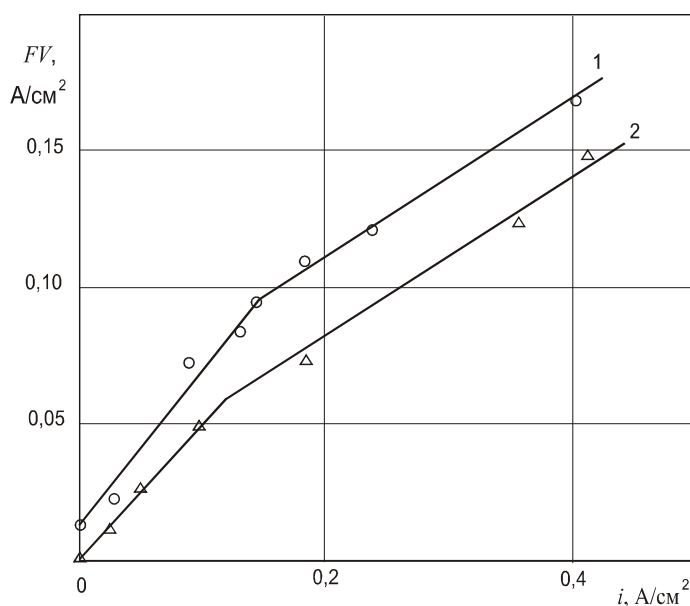
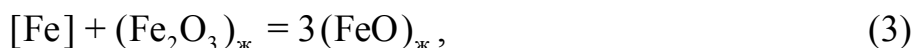


Рис. 1. Зависимость скорости анодного растворения железа от плотности поляризующего тока при температуре 1733 К.

$C_{\text{Fe}^{3+}}$ (моль/см³): $1-3,9 \cdot 10^{-4}$, $2-2,1 \cdot 10^{-4}$

где V_0 – скорость коррозионного растворения в отсутствие тока. Угловой коэффициент прямой, равный 1/2, свидетельствует о том, что при небольших перенапряжениях электрода железо растворяется в двухвалентной форме, т. е. приграничная концентрация трехвалентного железа мала по сравнению с объемной. При больших отклонениях от равновесия растворение железа в форме ионов Fe^{3+} возрастает и становится преобладающим. Тангенс угла наклона прямой, при $i > 0,2$ А/см² равен 1/3.

Представляют интерес результаты экспериментов по изучению скорости коррозионного растворения железа в отсутствие тока (V_0). Обычная схема подобного растворения предполагает установление на границе с металлом следующего равновесия:



которое не может быть распространено на весь объем оксидного расплава в связи с постоянным окислением образующихся ионов Fe^{2+} кислородом воздуха по реакции:



Термодинамический анализ реакции (3) затруднен в связи с отсутствием в литературе температурной зависимости теплоемкости $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{\text{ж}}$. Оценим константу равновесия реакции (3), используя следующие допущения: $\Delta S_{\text{пл}}^T \approx \Delta S_{\text{пл}}^{T_{\text{пл}}}$; $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \approx \Delta H_{\text{пл}}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta H_{\text{пл}}^{\text{FeO}}$ и данные [2] о стандартном изменении энергии Гиббса (ΔG^0) для реакции:



при температуре 1733 К.

Тогда для реакции (3) имеем:

$$\Delta G_{(3)}^0 = \Delta G_{(5)}^0 - \Delta G_{\text{плFe}_2\text{O}_3}^0 \approx \Delta G_{(5)}^0 - \Delta H_{\text{пл}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{пл}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right) = -71 \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Отсюда $K_{(3)} \approx 140$, т. е. в равновесии с железом расплав практически не содержит оксидов трехвалентного железа. Заметим также, что согласно стехиометрии процесса (3), отношение $(\%\text{FeO})/(\%\text{Fe}_2\text{O}_3)$ возрастает с уменьшением содержания FeO в расплаве. Напротив, в объеме расплава ионы Fe^{3+} , образующиеся на границе расплава с воздухом по реакции (4), должны присутствовать в значительных количествах. Этот факт доказан экспериментально и согласуется с термодинамическим и кинетическим анализом процесса [3].

Подтверждением сказанному служат результаты экспериментов по изучению равновесий (3) и (4), выполненных нами методом закалки проб шлака. Данный метод является одним из наиболее простых и достоверных методов, позволяющих оценить концентрацию различных форм железа в жидких оксидных расплавах. Результаты экспериментов для алюмокальциевого расплава показали, что ионный расплав в равновесии с железом практически не содержит ионов Fe^{3+} , а в равновесии с воздухом – Fe^{2+} . Заметим также, что металлического железа образуется намного меньше, чем по стехиометрии реакции (3). Данный факт позволяет считать, что трехвалентное железо появляется и без образования металлического.

Таким образом, взаимодействие компонентов по реакциям (3) и (4) приводит к тому, что система оказывается неравновесной еще до наложения внешнего электрического тока.

Рассмотрим подробнее кинетические закономерности растворения металла при $i = 0$. Для этого воспользуемся выражением, связывающим плотность диффузионного потока частиц через межфазную границу (j) с их коэффициентами диффузии (D) и градиентом концентраций ($\frac{\partial c}{\partial x}$):

$$j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \beta D^{2/3} (c^\omega - c^V), \quad (7)$$

где β – конвективная постоянная, c^ω и c^V – концентрации (моль/см³) частиц у межфазной границы и в объеме фазы. Скорость анодного растворения железа можно выразить через плотности диффузионных потоков ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} :

$$V = j_{\text{Fe}^{2+}} + j_{\text{Fe}^{3+}} = \beta D_{\text{Fe}^{2+}}^{2/3} (c_{\text{Fe}^{2+}}^\omega - c_{\text{Fe}^{2+}}^V) + \beta D_{\text{Fe}^{3+}}^{2/3} (c_{\text{Fe}^{3+}}^\omega - c_{\text{Fe}^{3+}}^V), \quad (8)$$

В отсутствие внешнего тока, в соответствии со стехиометрией реакции (3), должно выполняться следующее соотношение:

$$2(j_{\text{Fe}^{2+}})_{i=0} = -3(j_{\text{Fe}^{3+}})_{i=0}. \quad (9)$$

Учтем, что на границе металл – шлак концентрация Fe^{3+} пренебрежимо мала по сравнению с объемной. Тогда из равенства (9) следует:

$$(c_{\text{Fe}^{2+}}^\omega)_{i=0} = \frac{3}{2} \left(\frac{D_{\text{Fe}^{3+}}}{D_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^{2/3} c_{\text{Fe}^{3+}}^V + c_{\text{Fe}^{2+}}^V. \quad (10)$$

С помощью (8) и (10) нетрудно получить выражение для скорости коррозионного растворения железа:

$$V_0 = \frac{1}{2} \beta D_{\text{Fe}^{3+}}^{2/3} c_{\text{Fe}^{3+}}^V = \frac{1}{2} j_{\text{Fe}^{3+}}^n, \quad (11)$$

где $j_{\text{Fe}^{3+}}^n$ – предельный диффузионный поток ионов Fe^{3+} .

Таким образом, если роль фоновых процессов мала, а основное

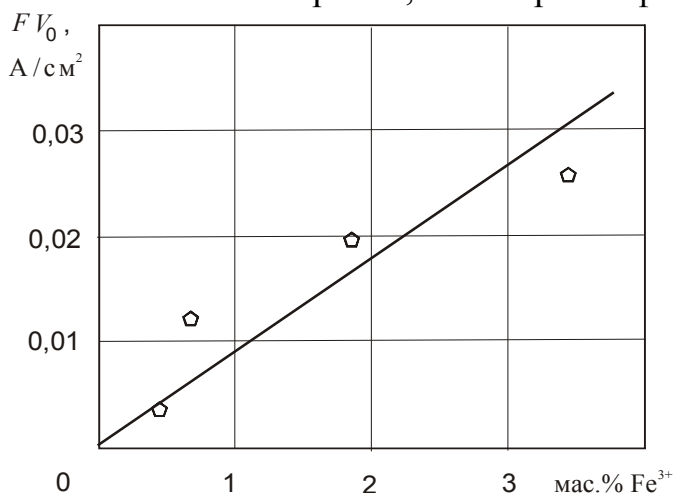


Рис. 2. Зависимость скорости коррозионного растворения железа от содержания Fe^{3+} в расплаве при 1733 К

влияние на скорость коррозии оказывает реакция (3), в опыте должен наблюдаться рост величины V_0 с увеличением концентрации оксидов трехвалентного железа в шлаке.

Результаты подобных экспериментов приведены на рис. 2. Они свидетельствуют о несущественном влиянии фона и следов растворенной воды на скорость коррозионного растворения железа в отсутствие тока.

Список использованных источников

1. Анодное растворение железа в расплаве силикатного стекла / Булер П.И., Есин О.А., Топорищев Г.А. [и др.] // Электрохимия. 1977. 13. № 7. С. 1039–1043.
2. *Эллиот Д., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. М., 1969.
3. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Изд-е 2-е, перераб. и доп. М., 1966. Ч. 2. 703 с.