

## КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕФОСФОРАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

*Краснянская И.А., инженер-программист (iakrasnyanskaya@gmail.com)*

*Подгородецкий Г.С., к.т.н., зав. каф. «Экстракция и рециклинг черных металлов»*

*Падерин С.Н., д.т.н., профессор-консультант кафедры «Экстракции и рециклинга черных металлов»,  
советник ген. директора по науке*

**Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** Проведено экспериментальное исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ . Для определения факторов, влияющих на степень удаления оксида фосфора из оксидного расплава в газовую фазу, были проведены серии экспериментов с различной основностью ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) и продувкой с разным соотношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Установлено, что максимальная степень удаления фосфора в газовую фазу достигается при основности расплава, равной 0,5. При большей основности газовая дефосфорация затруднена по термодинамическим причинам, при меньшей ей препятствует высокая вязкость расплава. Полученная в ходе кинетических расчетов величина кажущейся энергии активации процесса  $E = 140 \pm 56$  кДж/моль позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

**Ключевые слова:** оксидный расплав, лимитирующая стадия процесса, кинетическое уравнение, уравнение Аррениуса, кажущаяся энергия активации, диффузия в жидкой фазе, дефосфорация кислых шлаков.

В предыдущей работе авторы провели исследование поведения фосфора в оксидных расплавах системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  [1]. Было показано, что степень удаления фосфора главным образом зависит от основности: чем выше основность, тем меньше степень удаления фосфора. В настоящей работе поставлена цель изучить кинетику дефосфорации оксидного расплава системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ .

Эксперименты проводились в печи Таммана. В качестве исходного материала использовали доменный шлак предприятия ОАО «Тулачермет», в котором мало оксида фосфора, а концентрация оксида железа не превышает 0,34 %.

Для того, чтобы определить, возможен ли переход фосфора в газ в процессе нагрева материалов до образования расплава, провели эксперимент без добавления оксида кремния, т. е. на исходной основности шлака, и без продувки. Шлак высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч. Затем добавляли фосфорный ангидрид до достижения массового содержания фосфора в смеси 1 % (в пересчете на фосфор). Полученную смесь перемешивали и засыпали в алундовый тигель. Тигель с приготовленной смесью ставили в печь Таммана и нагревали вместе с печью до температуры 1723 К в течение примерно 5 ч. После полного расплавления материалов тигель с расплавом выдерживали при данной температуре в течение 30 мин. Затем тигель вынимали из печи и расплав выливали в стальную изложницу. После остывания пробу измельчали, истирали в агатовой ступке и проводили химический анализ [спектральный атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП)]. По результатам химического анализа содержание

фосфора в пробе осталось на уровне 1,0 % (ошибка  $\pm 5$  % отн.). Таким образом, был сделан вывод, что испарение оксида фосфора при нагревании материалов не происходит и он целиком переходит в расплав.

Для дальнейших экспериментов по дефосфорации оксидных расплавов в жидкофазных процессах в состав шихтовых материалов ввели оксид фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) до достижения в конечной шихте, % (по массе): 2,3  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; до 55,8  $\text{SiO}_2$  (в зависимости от требуемой основности) (табл. 1).

Эксперименты проводили при температурах, К: 1673, 1723, 1773. После полного расплавления материала в тигле начинали продувку через фурмы, изготовленные из алундовых трубок и погружаемых в расплав. Расплавленный шлак продували в течение 15 – 20 мин смесью  $\text{CO} + \text{CO}_2$  в различном соотношении при общем количестве подаваемого в расплав дутья 10 л/мин, что достаточно для осуществления барботажа.

Равновесие в газовой фазе, содержащей  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , описывается реакцией [2]



$$\Delta G^0 = -280,687 + 0,085T, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

При температуре 1773 К найдем  $K_p = 6,78 \cdot 10^3$ . Таким образом, в условиях проведенных экспериментов

**Химический состав исходной шихтовой смеси**

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Основность, <i>B</i> = 0,7							
Концентрация, % (по массе)	0,29	20,00	26,31	3,90	39,68	3,47	2,29
Мольная доля, <i>x<sub>i</sub></i>	0,0029	0,0884	0,3322	0,0689	0,4677	0,0285	0,0114
Основность, <i>B</i> = 0,5							
Концентрация, % (по массе)	0,24	20,00	21,53	3,19	46,59	2,84	2,29
Мольная доля, <i>x<sub>i</sub></i>	0,0024	0,0881	0,2711	0,0562	0,5476	0,0233	0,0114
Основность, <i>B</i> = 0,3							
Концентрация, % (по массе)	0,17	20,00	15,12	2,24	55,86	1,99	2,29
Мольная доля, <i>x<sub>i</sub></i>	0,0016	0,0878	0,1896	0,0393	0,6540	0,0163	0,0113

(при изменении содержания СО в газовой смеси от 10 до 50 %) величина *p*<sub>О<sub>2</sub></sub> составила 1,8·10<sup>-6</sup> – 1,8·10<sup>-8</sup>.

По ходу продувки отбирали пробы стальным пробоотборником. В результате экспериментов были получены зависимости степени удаления фосфора от основности шлака (CaO/SiO<sub>2</sub>) и температуры (табл. 2, рис. 1 – 3).

Из рис. 1 – 3 видно, что при очень низкой основности (0,3) степень удаления фосфора меньше, чем при основностях 0,5 и 0,7. Это можно объяснить большей вязкостью кислого шлакового расплава по сравнению с расплавом, имеющим более высокую основность. Перемешивание барботажным газом и взаимодействие компонентов в таком расплаве затруднены.

Для определения лимитирующей стадии процесса для условий экспериментов оценим кажущуюся энергию активации [3]. Данные, используемые в расчете, представлены в табл. 3.

Эксперименты показали, что концентрация оксида фосфора уменьшается прямолинейно со временем процесса. Скорость процесса не зависит от концентрации оксида фосфора в шлаке. Процесс дефосфорации можно описать кинетическим уравнением нулевого порядка [4] по концентрации оксида фосфора:

$$-\frac{\partial \chi_{P_2O_5}}{\partial \tau} = \alpha' \frac{S}{V} = \alpha = \text{const}, \quad (1)$$

Таблица 2

**Условия проведения экспериментов по поведению фосфора в оксидных расплавах**

Номер опыта	Основность, <i>B</i>	Температура, К	Содержание СО в газовой смеси, %
1	0,3	1673	10
2		1723	50
3		1773	10
4	0,7	1823	10

где *α'* – константа скорости процесса дефосфорации; *S/V* – относительная реакционная поверхность, м<sup>-1</sup>; *τ* – время, кс.

Величина скорости процесса *α* для основностей шлаков 0,5 и 0,7 (см. рис. 1, 2) определена по наклону отрезков в координатах *χ*<sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> и *τ*:

$$\alpha_{1673} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}; \alpha_{1723} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1};$$

$$\alpha_{1773} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ кс}^{-1}.$$

Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением Аррениуса

$$\alpha = A e^{-\frac{E}{RT}},$$

где *A* – предэкспоненциальный множитель, или

$$\ln \alpha = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Величина кажущейся энергии активации процесса *E* определена по наклону отрезка в координатах *ln α* и *1/T* (рис. 4).

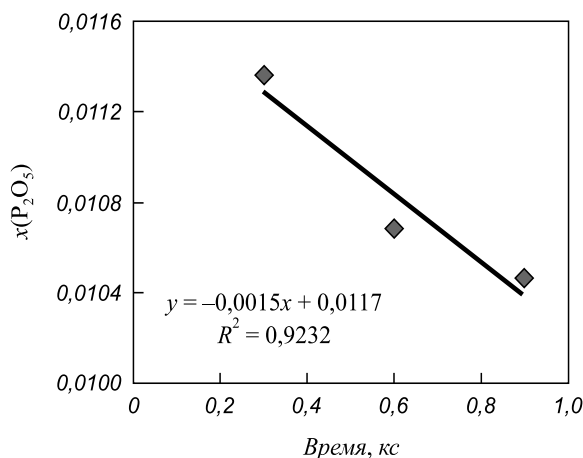


Рис. 1. Изменение мольной доли P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от времени в оксидном расплаве с основностью *B* = 0,3 при температуре *T* = 1673 К

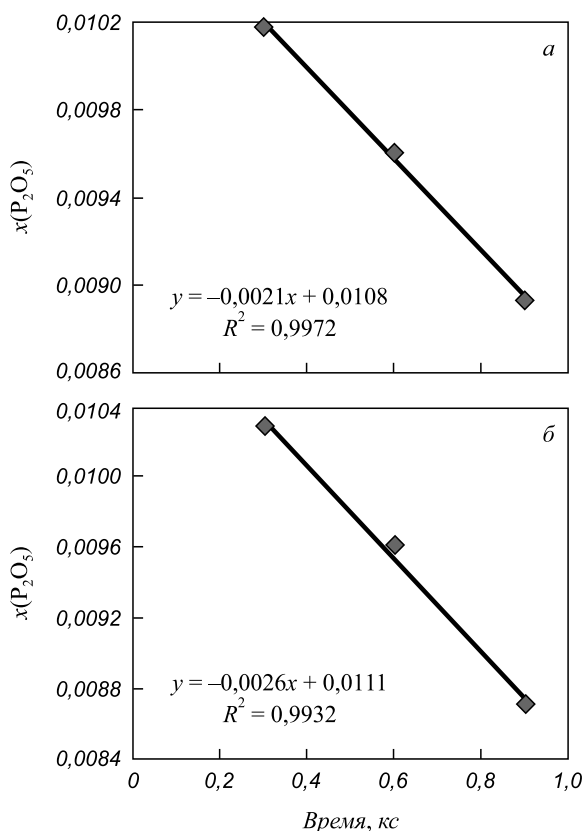


Рис. 2. Изменение мольной доли  $P_2O_5$  от времени в окисдном расплаве с основностью  $B = 0,5$  при температуре  $T$ , К: а – 1723; б – 1773

Тангенс угла наклона  $\operatorname{tg}\varphi = 1,684 \cdot 10^4$ . Величина кажущейся энергии активации  $E = R \operatorname{tg}\varphi = 8,314 \cdot 1,684 \cdot 10^4 = 140\,000$  Дж/моль или 140 кДж/моль. По величине кажущейся энергии активации можно предположить, что лимитирующей стадией процесса может быть диффузионный массоперенос оксидов фосфора в жидкой фазе. При очень большой вязкости шлака (при основности  $B = 0,3$ ) диффузия затруднена [5 – 7], и степень удаления фосфора меньше, хотя термодинамические условия способствуют удалению оксида фосфора. При повышенной основности вязкость шлака уменьшается и скорость удаления оксида фосфора увеличивается. При высокой основности ( $B > 0,7$ ) дефосфорация шлака уменьшается по термодинамическим причинам [1]. Таким образом, наиболее эффективная газовая дефосфо-

Таблица 3

**Экспериментальные данные, используемые в расчете константы скорости и энергии активации процесса**

Время, кс	Мольная доля $P_2O_5$		
	$T = 1673$ К	$T = 1723$ К	$T = 1773$ К
0,3	0,0114	0,0102	0,0103
0,6	0,0107	0,0096	0,0097
0,9	0,0105	0,0089	0,0087

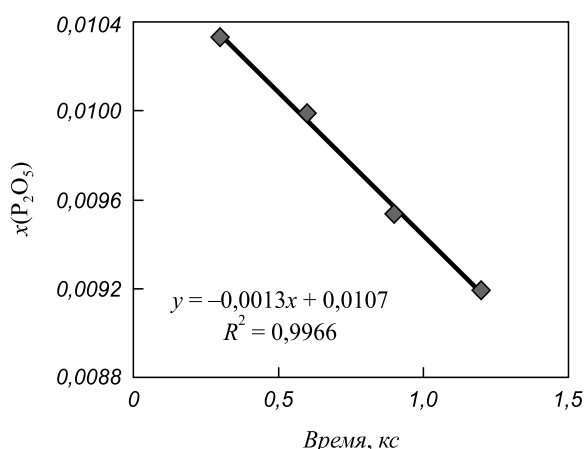


Рис. 3. Изменение мольной доли  $P_2O_5$  от времени в окисдном расплаве с основностью  $B = 0,7$  при температуре  $T = 1773$  К

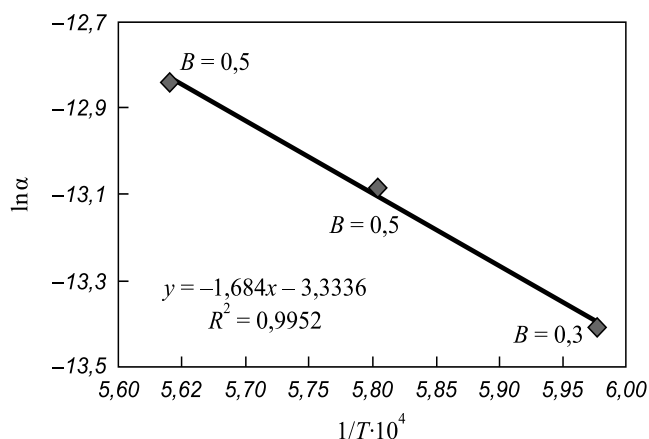


Рис. 4. Зависимость  $\ln \alpha$  от  $1/T$

рация окисдного расплава наблюдается при основности шлака  $B = 0,5$ .

После интегрирования кинетического уравнения (1):

$$\begin{aligned}
 -dx &= \alpha d\tau; \int_{x_0}^x dx = \alpha \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau; \\
 -(x - x_0) &= \alpha(\tau - \tau_0); \alpha = \frac{x_0 - x}{\tau - \tau_0}; \\
 \ln \alpha &= \ln(x_0 - x) - \ln(\tau - \tau_0)
 \end{aligned}$$

систематическая ошибка скорости примет вид:

$$\begin{aligned}
 \delta a &= \frac{\Delta a}{a} = \sum \frac{\partial \ln a}{\partial y_i} \Delta y_i = \frac{\partial \ln(x_0 - x)}{\partial x} \Delta x + \\
 &+ \frac{\partial \ln(\tau_0 - \tau)}{\partial \tau} \Delta \tau = \frac{\Delta x}{x_0 - x} + \frac{\Delta \tau}{\tau_0 - \tau}.
 \end{aligned}$$

Для каждой из констант выберем значения  $x_0$  равными мольной доле оксида фосфора в расплаве в начальный момент времени;  $x_{P_2O_5}$  – конечное значение мольной доли оксида фосфора;  $\Delta x_{P_2O_5}$  примем равным 1 % от максимальной величины  $x_{P_2O_5}$ ;  $\Delta \tau = 5$  с.

$$\delta\alpha_{1673\text{K}} = \frac{1}{0,0114 - 0,0105} \cdot 10^{-4} + \frac{5}{(15 - 5) \cdot 60} = 0,12 \text{ с}^{-1};$$

$$\delta\alpha_{1773\text{K}} = \frac{1}{0,0103 - 0,0087} \cdot 10^{-4} + \frac{5}{(15 - 5) \cdot 60} = 0,09 \text{ с}^{-1}.$$

Для определения систематической ошибки кажущейся энергии активации  $E$  запишем выражение для ее определения. Для  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln\alpha_1 = \ln\alpha_0 - \frac{E}{RT_1}; \quad \ln\alpha_2 = \ln\alpha_0 - \frac{E}{RT_2}.$$

Отсюда

$$E = \frac{R \ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}};$$

$$\ln E = \ln R + \ln \left[ \ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right) \right] - \ln[T_2 - T_1] + \ln T_1 T_2.$$

Тогда

$$\delta E = \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} + \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{T_1 \Delta T_2}{T_2(T_2 - T_1)} + \frac{T_2 \Delta T_1}{T_1(T_2 - T_1)}.$$

После преобразований получим

$$\delta E = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)} \left( \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} + \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} \right) + \frac{T_1^2 + T_2^2}{(T_2 - T_1)T_1 T_2} \Delta T.$$

Для  $T_1 = 1673 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1773 \text{ K}$  и  $\Delta T = 1$ :

$$\delta E = 0,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta E = 140 \cdot 0,4 = 56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Тогда  $E = 140 \pm 56 \text{ кДж/моль}$ .

Кажущаяся энергия активации порядка  $100 \text{ кДж/моль}$  характерна для диффузионного массопереноса компонента в жидкой фазе. Кажущаяся энергия активации процесса в газовой фазе находится в пределах  $10 - 20 \text{ кДж/моль}$ ,

химической реакции –  $300 - 500 \text{ кДж/моль}$  [8, 9]. Таким образом, по величине кажущейся энергии активации можно предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

**Выводы.** Экспериментально определены скорости процесса дефосфорации шлаковых расплавов при различных температурах  $1673, 1723, 1773 \text{ K}$  и разных основностях шлака ( $0,3; 0,5$  и  $0,7$ ). Парциальное давление кислорода в условиях эксперимента, рассчитанное по равновесию газовой фазы, состоящей из смеси  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , составляло порядка  $1,8 \cdot 10^{-6} - 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$ .

Экспериментально показано, что процесс дефосфорации описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$  в оксидном расплаве.

Рассчитанная кажущаяся энергия активации  $E = 140 \pm 56 \text{ кДж/моль}$  позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузионным массопереносом оксида фосфора в жидкой фазе.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Краснянская И.А., Подгородецкий Г.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 41 – 46.
2. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: Пер. с англ. – М: Металлургия, 1985. – 344 с.
3. Расчеты металлургических процессов на ЭВМ: Учеб. пособие для вузов / Д.И. Рыжонков, С.Н. Падерин, Г.В. Серов и др. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.
4. Физическая химия. В 2-х книгах Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др./ Под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
5. Monaghan V.J., Pomfret R.J., Coley K.S. // Metallurgical and material transactions B. 1998. Vol. 29B. P. 111 – 118.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От паровых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
8. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов: Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСиС, 2002. – 334 с.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: Учебник-монография. 4-е изд. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 408 с.

© 2014 г. Краснянская И.А.,  
Подгородецкий Г.С., Падерин С.Н.  
Поступила 30 мая 2014 г.

## KINETIC ANALYSIS OF DEFOSPHORATION PROCESS OF SYNTHETICAL OXIDE MELTS

**Krasnyanskaya I.A.**, Software Engineer

(iakrasnyanskaya@gmail.com)

**Podgorodetskii G.S.**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Chair  
“Extraction and recycling of ferrous metals”

**Paderin S.N.**, Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Chair “Extraction and recycling of ferrous metals”, Science Advisor of  
General Director

National Research Technological University MISIS (Leninskii pr., 4, Moscow, 119049, Russia)

**Abstract.** The distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was investigated in order to determine the ability of gaseous dephosphorization of oxide melts  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . The influence of different factors, such as basicity ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) and  $\text{CO/CO}_2$  ratio in the barbotage gas, on the distribution of phosphorus between gaseous phase and liquid oxide melt was clarified during the experiments. It was carried out, that the most effective evaporation of phosphorus is observed under condition of basicity  $B = 0,5$ . Under the higher basicity the phosphorus evaporation meets difficulties connected with thermodynamics, and when basicity is low (less than 0.5) the oxide melt is too viscous. The calculation of activation energy was carried out. It was obtained empirically as 140 kJ/mol, which corresponds with liquid phase diffusion as a limit stage of process.

**Keywords:** oxide melt, limit stage of process, Arrhenius equation, apparent activation energy, liquid phase diffusion, dephosphorization of acid slags.

## REFERENCES

1. Krasnyanskaya I.A., Podgorodetskii G.S. Experimental study of the mechanism of phosphorus removal from oxide melts system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  into the gas phase. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014. No. 5, pp. 41–46. (In Russ.).
2. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical Chemistry of high-temperature processes]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p. (In Russ.).
3. Ryzhonkov D.I., Paderin S.N., Serov G.V. etc. *Raschety metallurgicheskikh protsessov na EVM* [Computer calculations of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 231 p. (In Russ.).
4. Krasnov K.S., Vorob'ev N.K., Godnev I.N. etc. *Fizicheskaya khimiya*. Vol. 2. [Physical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 2001, 319 p. (In Russ.).
5. Monaghan B.J., Pomfret R.J., Coley K.S. The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. *Metallurgical and material transactions B*. 1998. Vol. 29B, pp. 111–118.
6. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot parovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur* [Modern Thermodynamics. From steam engines to dissipative structures]. Moscow: Mir, 2002, 461 p. (In Russ.).
7. Vanyukov A.V., Zaitsev V.Ya. *Teoriya pirometallurgicheskikh protsessov* [Theory of pyrometallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 384 p. (In Russ.).
8. Paderin S.N., Filippov V.V. *Teoriya i raschety metallurgicheskikh sistem i protsessov* [Theory and calculations of metallurgical systems and processes]. Moscow: MISIS, 2002, 334 p. (In Russ.).
9. Frank-Kamenetskii D.A. *Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoi kinetike* [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom «Intellect», 2008, 408 p. (In Russ.).

Received May 30, 2014