

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0437-03

交流阻抗谱在炉渣电导率测定中的应用^①

鲁雄刚^{1, 2}, 李福荣¹, 李丽芬¹, 周国治¹

(1. 北京科技大学 固体电解质冶金测试技术国家专业实验室, 北京 100083;

2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

[摘 要] 利用电化学交流阻抗谱法对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 渣系的电导进行了研究。结果表明, 随着渣相中氧化亚铁浓度的增大, 温度系数逐渐减小; 三价铁离子对电导率的影响随渣相中铁氧化物浓度的增大而显著, 但当铁氧化物浓度小于 20% (摩尔分数) 时, 三价铁离子对电导率的影响较小; $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 渣系中存在电子导电, 电子电导率约为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[关键词] 炉渣; 电导率; 阻抗谱

[中图分类号] TF03; TF524

[文献标识码] A

研究炉渣电导率, 不仅有助于了解炉渣结构及其有关理论, 而且对一些冶金过程的控制也是必需的, 如电渣重熔、电弧炉炼钢等都要了解和控制炉渣电导率, 它直接关系到熔池的温度和电能消耗。一些研究^[1~4]表明, 炉渣电导率的大小还将影响金属熔体与炉渣的反应速率。本文作者用新的研究手段, 对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 渣系的电导率进行了研究。

1 实验

精确测定炉渣电导是非常困难的, 它涉及到坩埚、电极以及测试方法的选择。为消除电极的极化作用, 常选择各类交流电桥来测定炉渣电导。一些研究者使用高级安培计和伏特计测量电流和电压, 从而导出电导, 但由此计算的电阻不如电桥求出的精确。本文的研究方法为电化学阻抗谱法, 应用不可逆电极测量炉渣阻抗时, 其理想等效电路及标准阻抗谱图、典型的实测图分别示于图 1 和图 2 中。图中, R_b 为炉渣体积电阻, C_{DL} 为电极界面双电层电容, R_{CT} 为电荷在电极界面的迁移电阻(越过离子界面的迁移电阻)。实际测量过程中, 熔渣等效电路中应含有电感部分。图中感抗 Z_p 和测量频率之间的关系为 $Z_p = K_p (j\omega)^{-p}$, 公式中 K_p 和 p 与频率无关, $|p|$ 在阻抗谱上有一恒定相位角 $\varphi = p\pi/2$ 。

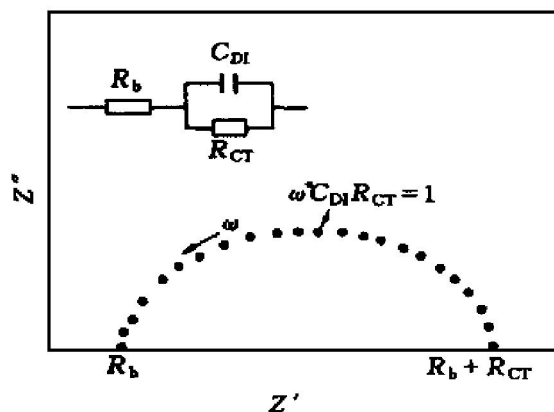


图 1 炉渣电阻的理想等效电路及其阻抗谱

Fig. 1 Ideal equivalent circuit and complex impedance plot for measuring resistance of slag

实验装置包括 3 部分: 密闭反应系统、信号发生系统和数据采集系统。密闭反应系统由一端封闭的致密 Al_2O_3 管外加一套密封法兰组成, 信号发生系统由 273A 型恒电位仪及 SI 1255 型频率响应发生器组成, 数据采集系统包括计算机与数据采集电路。密闭反应系统中不可逆电极采用对称的金属 Pt 或金属 Mo 制成。系统气相成分由氩气和空气的不同配比决定。

实验用炉渣由实验室自行配置, 熔渣的制备方法在文献[3, 4]中已有具体的报道。渣相中 $w(\text{CaO}):w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 均为 5:4:1; 渣相中 $w(\text{FeO})$ 分别为 4.0%, 8.0%, 10.0%; $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 分别为 2.5%, 5.0%。将装好渣料的 Al_2O_3 坩埚和电

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59874004)

[收稿日期] 1999-05-21; [修订日期] 1999-09-27

[作者简介] 鲁雄刚(1969-), 男, 博士后。

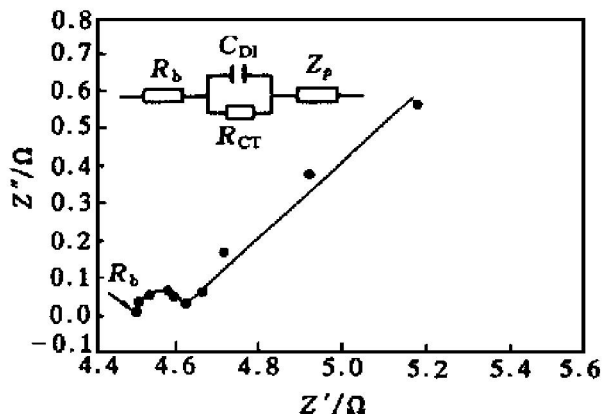


图2 实际等效电路及典型熔渣阻抗谱图

Fig. 2 Real equivalent circuit and typical complex impedance diagram of slag

极安置在密闭系统中,再放于高温炉内。升温过程中向密闭系统通入净化氩气。测试时由频率响应发生器产生一频率,其范围为 $10^5 \sim 10\text{Hz}$ 。273A 型恒电位仪向两电极之间送出 5mV 的微小电压以提供产生交流信号所需的振幅,在线的计算机记录不同的阻抗谱图,就可以分析得到炉渣的电导率。电池的仪器常数 L/A 通过测量 20°C , 0.01mol/L 的 KCl 标准溶液的交流阻抗获得。

2 结果与讨论

2.1 体系温度对炉渣电导率的影响

图3为不同氧化亚铁浓度的炉渣体系电导率与温度的关系,其中 $w(\text{FeO})$ 分别为4%, 8%, 10%。实验表明,渣相电导率与温度均符合Arrhenius关系,三种不同渣系的电导率与温度的关系分别为

$$\lg \sigma = 3.6067 - 7983.6/T \quad (1)$$

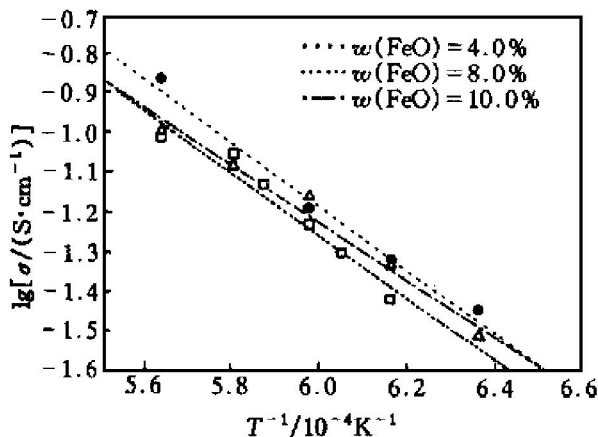


图3 电导率与温度的 Arrhenius 关系图

Fig. 3 Arrhenius plot of electrical conductivity with temperature

$$\lg \sigma = 3.4337 - 7815.6/T \quad (2)$$

$$\lg \sigma = 3.1091 - 7224.4/T \quad (3)$$

从表达式可知,随着渣相氧化亚铁浓度增大,温度系数逐渐减小,但在此氧化亚铁浓度范围内,渣系电导率受氧化亚铁浓度的影响并不十分明显。

2.2 炉渣成分对电导率的影响

很多研究者对炉渣电导率受成分的影响进行了研究^[5~10],本文作者研究了渣相中氧化亚铁浓度及渣相中铁离子的不同存在状态(Fe^{3+} 和 Fe^{2+})对电导率的影响。研究^[9,10]表明,渣相中铁氧化物浓度大于20% (摩尔分数)时, Fe^{3+} 浓度变化对炉渣电导率有较大的影响;而铁氧化物浓度小于20% (摩尔分数)时, Fe^{3+} 对炉渣电导率的影响较小。这是因为渣相中受 Fe^{3+} 控制的电子电导,在含有化合物的熔渣体系中表现得更为突出。

当 $w(\text{CaO}):w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 5:4:1 时,在对不同铁含量的炉渣体系的电导率研究中也得到了类似的结果,如图4所示。

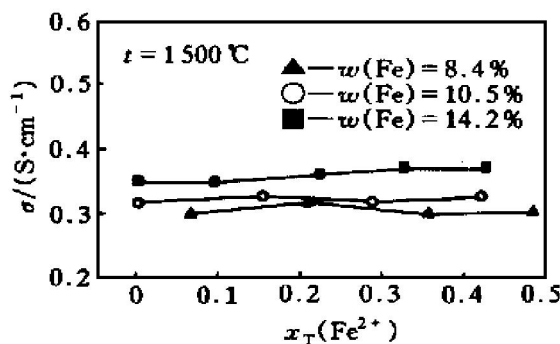
图4 Fe^{3+} 浓度对炉渣电导率的影响

Fig. 4 Effect of ferric ion on electrical conductivity

2.3 气相氧分压对炉渣电导率的影响

通过控制通入测量系统的空气及氩气流速使系统的氧分压产生变化。图5是 $w(\text{CaO}):w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 5:4:1 时,不同 Fe_2O_3 浓度的炉渣体系电导率随外部氧分压的变化关系。曲线表明,对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 炉渣体系,炉渣电导率不随系统氧分压的改变而变化。而在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 炉渣体系中,在相同氧分压状态下,电导率随渣相 Fe_2O_3 浓度的增加而略为增大,但在 Fe_2O_3 浓度相同的炉渣体系中,其显著的特征是炉渣电导率随体系的氧分压降低而变小。这是由于在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 炉渣体系中,随着体系氧分压的降低,渣相中 Fe^{3+} 逐渐变为 Fe^{2+} ,导致炉渣中电子电导的降低,从而使炉渣总电导率降低。假设渣相结构不会因为少量铁氧化物的加入而发生改变,则炉渣

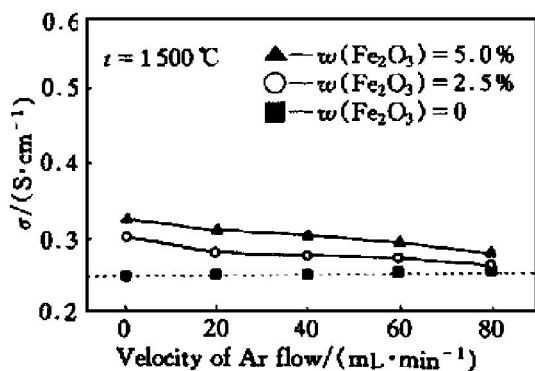


图 5 Fe_2O_3 炉渣体系电导率随氩气流速的变化关系图

Fig. 5 Relation between conductivity and velocity of Ar flow in slags containing Fe_2O_3

的离子电导不会产生较大的变化, 炉渣体系的电导率可表示为

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{ionic}} + \sigma_{\text{electronic}} \quad (4)$$

当 σ_{ionic} 保持不变, 则 σ_{total} 的变化是由 $\sigma_{\text{electronic}}$ 的改变而引起。因此, 可以估算出炉渣体系的电子电导率大约为 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[REFERENCES]

- [1] Pal U, Debroy T and Simkovich G. Electronic and ionic transport in liquid PbO-SiO_2 systems [J]. Metall Trans B, 1985, 16B: 77.
- [2] Speelman J L, Caley W F and Leewis K G. Electrochem

ical transport through a lime-silica-alumina slag [J]. Metall Trans B, 1989, 20B: 31.

- [3] Krishna Murthy G G, Sawada Y and Elliott J F. Reduction of FeO dissolved in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags by Fe-C droplets [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 20 (3): 179.
- [4] Krishna Murthy G G, Hasham A and Pal U B. Reduction rates of FeO in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$ slags by Fe-C droplets [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1993, 20 (3): 191.
- [5] Bockris J O' M, Kitchener J A, Ignatowicz, et al. Electric conductance in liquid silicates [J]. Trans Farad Soc, 1952, 48: 75.
- [6] Inouye H, Tomlinson J W and Chipman J. The electrical conductivity of Wüstite melts [J]. Trans Farad Soc, 1953, 49: 796.
- [7] Simmnad M T, Derge G and George I. Ionic nature of liquid iron-silicate slags [J]. Trans AIME, 1954, 200: 1386.
- [8] Dukelow D A and Derge G. Electrochemical characteristics of FeO-MnO-SiO_2 melts [J]. Trans AIME, 1960, 218: 136.
- [9] Dickson W R and Dismukes E B. The electrolysis of FeO-CaO-SiO_2 melts [J]. Trans AIME, 1962, 224: 505.
- [10] Jiao Q and Themelis N J. Correlations of electrical conductivity to slag composition and temperature [J]. Metall Trans B, 1988, 20B: 133.

Application of AC impedance for measuring resistance of slag

LU Xiong-gang^{1, 2}, LI Fur-shen¹, LI Li-fen¹, ZHOU Guo-zhi(Kouchih Chou)¹

(1. Laboratory on Solid Electrolytes and Metallurgical Testing Techniques,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

[Abstract] The electrochemical AC impedance for measuring the resistance of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ slag system was worked out. The experimental results suggest that the temperature coefficient decreases as the content of iron oxide in slag increases. The effect of ferric ion on electrical conductivity is more pronounced at high iron oxide concentrations, but when the mole fraction of iron oxide is below 20%, the effect of ferric ions can be neglected. The experimental data show also that electronic conductance exists in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ slag system. It can be estimated that electronic conductance is in the range of $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

[Key words] slags; conductivity; complex impedance

(编辑 龙怀中)