

熔融 Cu-S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系 界面脱硫反应动力学的阻抗分析^①

王淑兰 李光强 王庚华 隋智通

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 用交流阻抗法研究了熔融 Cu-S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系界面脱硫反应动力学, 得到了该体系的阻抗响应图。通过用 Randles 等效电路, 并将所得的阻抗用非线性最小二乘法拟合, 获得 Cu-S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系界面脱硫反应动力学的参数, 如熔渣电阻 R_e , 电极反应电荷传递电阻 R_{ct} , 电极双电层电容 C_{dl} 及脱硫反应速率常数 k_f 等。

关键词 交流阻抗法 渣金界面 脱硫反应 动力学

中图法分类号 O646.54

在冶金中, 渣金界面上的脱硫反应是十分重要的。开展脱硫反应动力学的研究对提高脱硫效率, 改进脱硫工艺有重要意义。渣金界面上的脱硫反应是一个复杂的耦合反应, 由多个反应步骤构成。传统的动力学理论建立在模型假设基础之上, 且依赖实验数据^[1-3]; 实验研究主要依赖被冷却样品的化学分析, 不能同时得到耦合的各步反应的动力学参数。由于液态渣具有离子导电性, 能用电化学方法研究渣金界面; 交流阻抗方法是一种电化学方法, 用于研究固态或液态的离子导体、半导体、离子-电子混合导体及介电材料的性质, 特别适合于耦合的动力学研究^[4]。然而用交流阻抗方法研究渣金界面反应报道很少, 只有 Pt/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系^[4, 5]。本工作在用交流阻抗方法研究 Sr-S/ ZnCl₂-NaCl 体系^[6] 界面反应的基础之上, 研究了 Cu-S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系。

1 实验

1.1 电极及引线

刚玉坩埚外衬石墨坩埚, 石墨坩埚侧壁上部钻一孔, 将直径为 0.5 mm 的 Fe-Cr-Al 丝的一端穿过该孔并固定, 另一端引至炉外接地, 用于屏蔽干扰信号。刚玉坩埚(内径 41 mm) 下层装 Cu-S 合金(85 g), 上层为 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 渣(130 g), 此渣金界面作为对极(CE)。将一刚玉热电偶套管(内外径分别为 13 mm 和 16 mm) 在距底端 24 mm 处锯一面积为 10 mm × 12 mm 的豁口, 在此套管内部底端放 Cu-S 合金(14 g)。实验过程中当温度超过渣金熔点之后, 将预先放在炉子上半部的热电偶套管慢慢插到刚玉坩埚底部, 液态渣将从豁口处流进热电偶套管, 形成一个渣金界面, 这个渣金界面做工作电极(WE)。CE 与 WE 的物质相同但面积之比为 1/9。由 WE 和 CE 组成的电池进行阻抗测量时, 因 CE 面积大而阻抗小^[7], 其阻抗值是 WE 的 1/9, 因此可忽略 CE 的阻抗值, 将所得的结果认为是 WE 的阻抗。两个电极的电极引线均是在高温时渣金熔化后从加热炉上部插入的外套刚玉管(外径 6 mm) 的石墨棒, 在石墨棒上缠绕 Fe-Cr-Al 丝并伸至炉外接测量仪

① 国家自然科学基金资助项目 59404004 收稿日期: 1998-02-04; 修回日期: 1998-04-21

王淑兰, 女, 39 岁, 副教授

器。出口处用小胶塞密封。整个装置如图 1 所示。当 WE 做阴极时，发生如下的脱硫反应： $S + 2e = S^{2-}$ 。

1.2 实验过程

制备含硫 1% (质量,下同) 的 Cu-S 合金。先在高频感应炉内将铜(99.9%) 熔化后并加升华硫,制成含硫 15% 的 Cu-S 合金。将铜与含硫 15% 的 Cu-S 合金按比例混合得到含硫 1% 的 Cu-S 合金。将含硫 1% 的 Cu-S 合金分别装在 CE 底部及 WE 底部,氧化物渣成分为 CaO: SiO₂: Al₂O₃= 29: 57: 14, 熔点 1 493 K。Cu-S 合金和渣装入电池后,用胶塞将炉管密封,并用真空泵抽出炉内的空气,再充入 Ar 气,这样反复三次之后升温至 1 573 K。炉管两端缠绕铜管并通冷却水。待温度恒定后用 1286 电化学接口测 WE 对 CE 的阴极极化曲线。1286 电化学接口有 4 个输出端 WE, CE, RE1 与 RE2。对两个电极体系, WE 与 RE2, CE 与 RE1 分别相连。1286 电化学接口通过在 WE 与 CE 之间流过电流控制 RE1 与 RE2 之间的电位。测极化曲线之后,在控制 WE 与 CE 之间恒定电位的同时,用 1255 高频频率响应分析仪在 WE 与 CE 之间流过小振幅的交流信号,并测量其响应结果。测量时条件如下: 振

幅 5 mV, 频率范围 5~ 60 kHz, 积分时间 2 s, 延迟 1 s。

2 结果与讨论

图 2 是 Cu₂S 1% / CaO-SiO₂-Al₂O₃ (CaO: SiO₂: Al₂O₃= 29: 57: 14) 体系 WE 的阴极极化曲线。图 3 该体系经过空白校正后的阻抗谱。

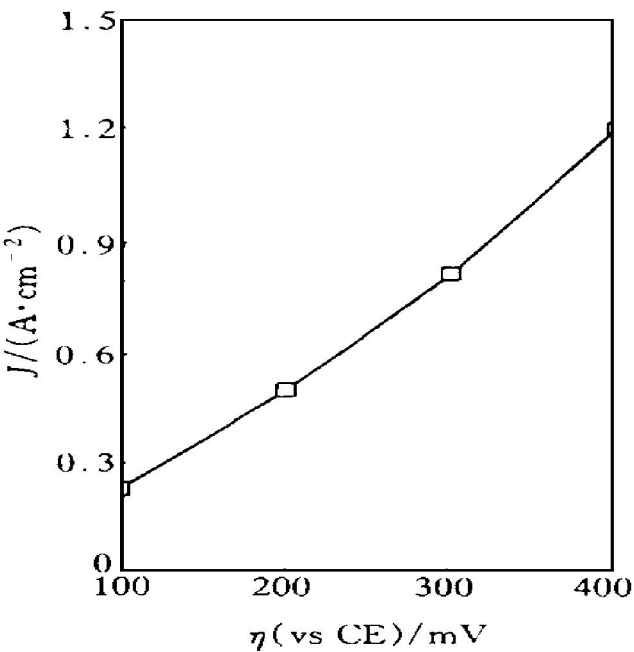


图 2 1 573 K 熔融 Cu₂S/CaO-SiO₂-Al₂O₃ 电极阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curve for Cu₂S/CaO-SiO₂-Al₂O₃ electrode at 1 573 K

阻抗可用下列复数表示:

$$Z = Z' + Z''j \tag{1}$$

这里 Z' 和 Z'' 分别是复数的实部和虚部, 它们都是频率的函数, 其中 $j = (-1)^{1/2}$ 。通常需用等效电路模拟所研究的体系。在本文的阻抗谱数据处理中, 采用著名的 Randles 等效电路, 如图 4 所示。Randles 等效电路由下列 4 个元件组成: R_e 为电解质溶液电阻, 在本文中代表两个金属界面之间的氧化物渣的电阻; R_{ct} 为反应 $S + 2e = S^{2-}$ 的电荷传递电阻; C_d 为双电层电容; Warburg impedance 为与扩散有关的电阻。

在有限扩散层厚度的情况下, 可表示

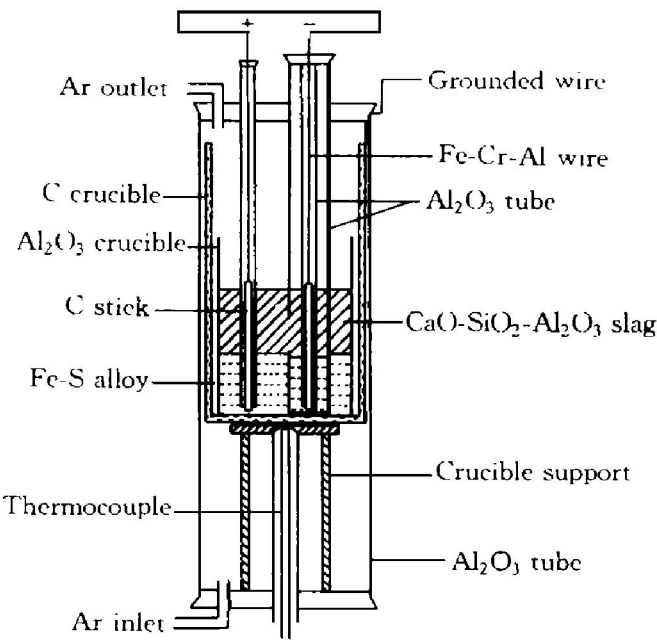


图 1 阻抗测量装置

Fig. 1 Apparatus for impedance measurement

为^[7]:

$$Z(\omega) = R_{ct}[1 + k_f \text{th} \delta_N(j\omega/D_0)^{1/2}/(j\omega D_0)^{1/2}] \tag{2}$$

这里 δ_N 和 D_0 是 S 在熔融铜中扩散的 Nernst 边界层厚度及扩散系数, ω 是所用交流电的频率。将上式中的双曲正切函数 th 按台劳级数展开后, 公式(2)可进一步化简为:

$$Z(\omega) - R_{ct} = R^* (1 + x^2/6)/(1 + x^2/2) \tag{3}$$

其中 $R^* = R_{ct} k_f \delta_N / D_0$, $x = \delta_N(j\omega/D_0)^{1/2}$,

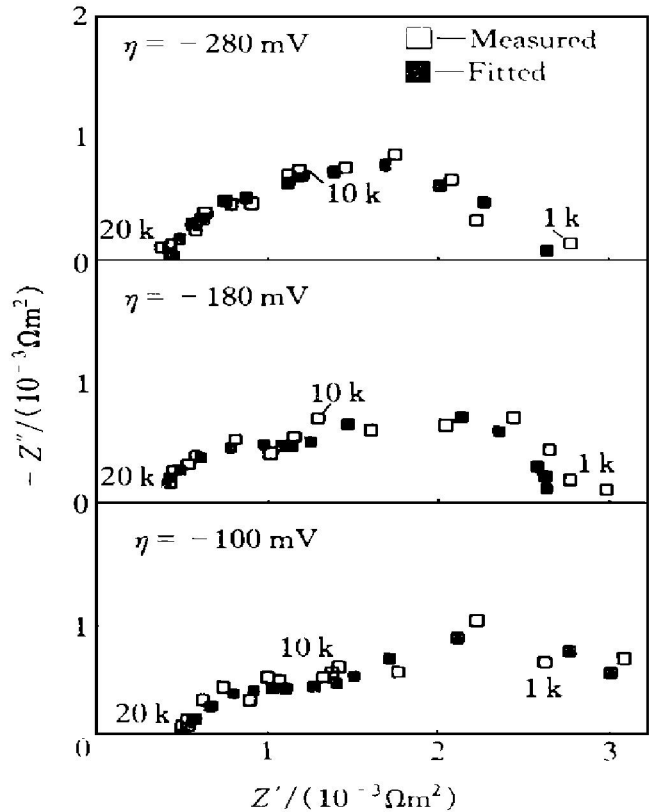


图 3 1573 K 时熔融
Cu-S/CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系阻抗谱

Fig. 3 Complex impedance plots for Cu-S/
CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K
(Numbers near the points are the frequency in kHz)

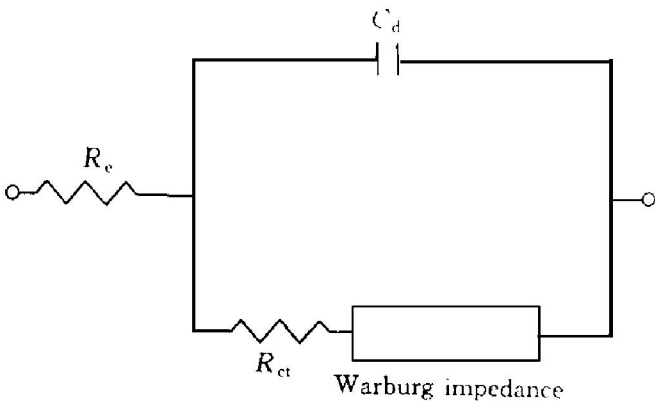


图 4 Randles 等效电路

Fig. 4 Randles equivalent circuit

k_f 是脱硫反应的速率常数。在对所测得的阻抗数据进行非线性拟合时, 采用 LEVM 阻抗分析程序。所得到的等效电路参数及其相对标准偏差列于表 1 中。一般来说, 硫在液态金属中的扩散系数约为 $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[8], 因此可以由 $\tau = \delta_N^2 / D_0$ 计算 δ_N , 再由 R^* 计算 k_f 。 k_f 的计算结果也列于表 1 中。图 5, 6, 7, 8 和 9 是各参数与过电势之间的关系。熔渣电阻基本不变, k_f 随过电势增加而减少, 剩余其它参数则相反。在本实验中, 得到的 CaO: SiO₂: Al₂O₃ = 29: 57: 14 渣的电阻为 3.5 Ω 左右, 采用标准氯化钾水溶液测电导池常数后得到其电导率为 0.01 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与文献[9]一致。由于 Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系界面反应是由电极反应和 S 在金属中的扩散两个步骤构成, 根据均相反应动力学理论, 若设扩散过程是稳态一级扩散, 则扩散速率常数可表示为: $k_D = \delta_N V / D_0 A$, 式中 A 和 V 是液态金属电极的面积及电解质溶液的体积。本实验中, $A = 1.2 \text{ cm}^2$, $V = 0.96 \text{ cm}^3$, D_0 约为 $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta_N = 1.75 \times 10^{-6} \text{ m}$, 则 $k_D = 14$, 与 k_f 相比, k_D 远远大

表 1 1573 K Cu-S/CaO-SiO₂-Al₂O 体系等效电路参数值及相对标准偏差

Table 1 Equivalent circuit parameters and relative standard deviations for Cu-S/CaO-SiO₂-Al₂O system at 1573 K

$-\eta/\text{mV}$	$R_e/(10^{-4}\Omega\text{m}^2)$	$R_{ct}/(10^{-4}\Omega\text{m}^2)$	$C_d/(10^{-2}\text{Fm}^{-2})$	$\tau/10^{-3}\text{s}$	$k_f/10^{-3}\text{s}^{-1}$
100	3.98 ± 1.71^{-3}	7.23 ± 1.03^{-2}	6.79 ± 3.28^{-3}	4.84 ± 122^{-2}	1.26
180	3.86 ± 2.11^{-2}	7.16 ± 8.44^{-3}	5.46 ± 4.02^{-2}	2.77 ± 6.65^{-3}	1.31
280	3.90 ± 2.06^{-3}	7.01 ± 1.32^{-2}	4.86 ± 5.62^{-3}	1.96 ± 7.55^{-3}	1.40

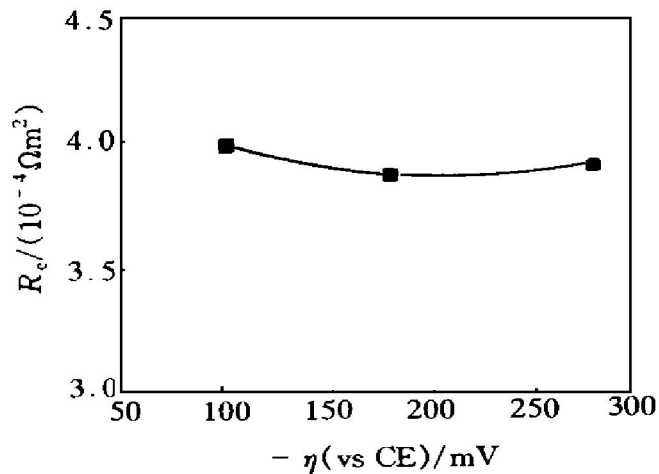


图5 熔渣电阻与过电势的关系

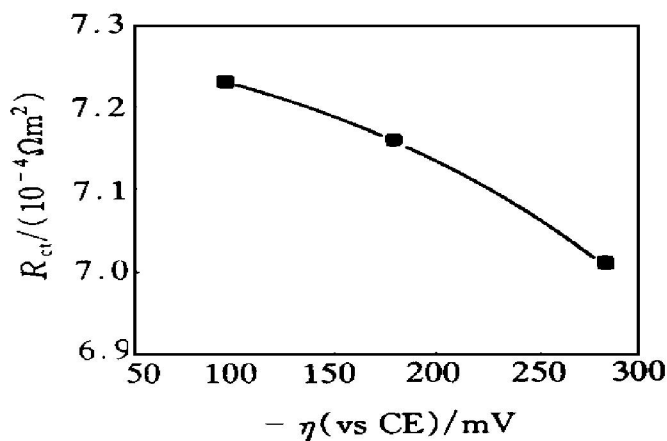
Fig. 5 Overpotential dependence of R_e for Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K

图6 电荷传递电阻与过电势的关系

Fig. 6 Overpotential dependence of R_{ct} for Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K

于 k_f , 说明 Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系界面脱硫反应的速控步骤是电化学的电荷传递过程。

3 结论

用交流阻抗方法研究了 Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 体系界面反应的动力学参数。采用 Randles 等效电路, 用非线性最小二乘法对所得的阻抗数据进行了拟合, 得到电解质溶液电阻 R_e , 电荷传递电阻 R_{ct} , 双电层电容 C_d 及界面脱硫反应的速率常数 k_f 等。得如下结论:

(1) 该体系在 $\eta = -100$ mV 时, 脱硫反应的速率常数为 $1.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

(2) 该体系脱硫反应的速控步骤是电化学反应过程。

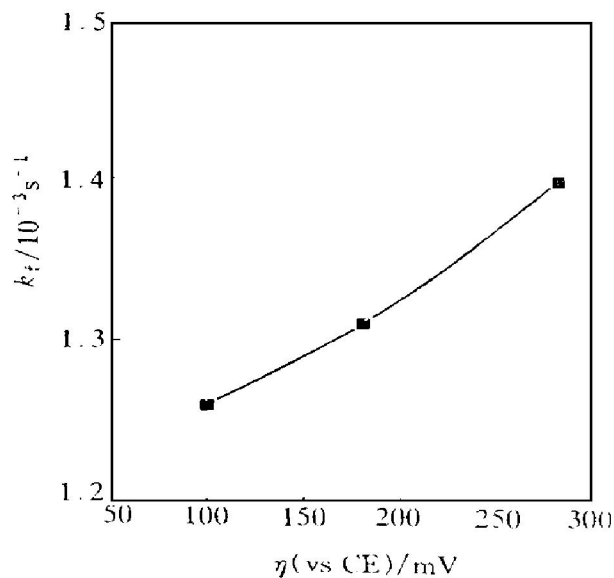


图7 脱硫反应速率常数与过电势的关系

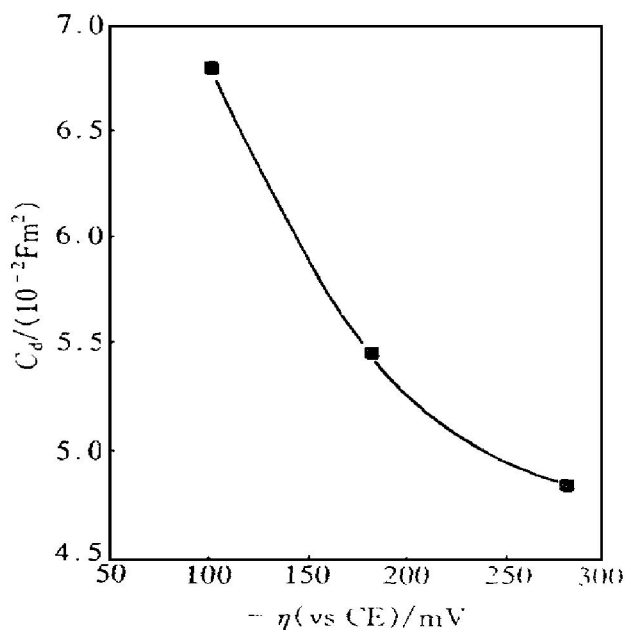
Fig. 7 Overpotential dependence of k_f for Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K

图8 双电层电容与过电势的关系

Fig. 8 Overpotential dependence of C_d for Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K

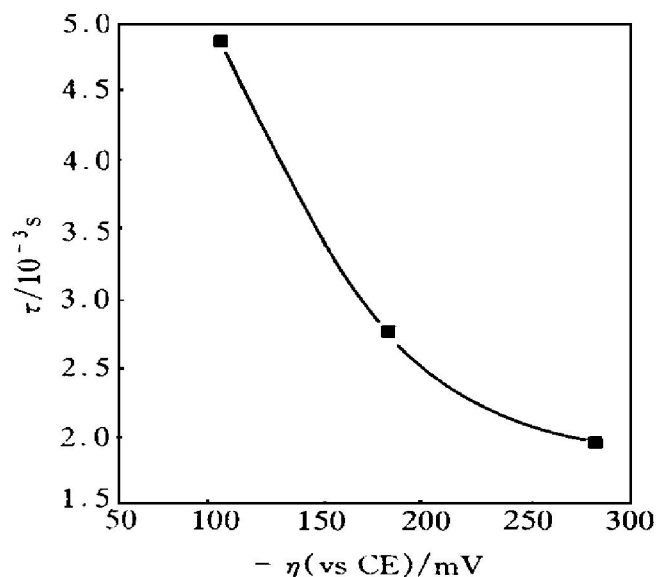


图9 与扩散有关的常数与过电势的关系

Fig. 9 Overpotential dependence of τ for Cu-1% S/ CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1573 K

REFERENCES

1 Jiang Guochang (蒋国昌), Xu Kuangdi (徐匡迪) and

Deng Jianxiong (邓健雄). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1990, 26: B33-39.

2 Xu Chushao and Tang Xin. ISIJ International, 1992, 32: 1081-1083.

3 Yan Minzhang (焉毓璋) and Lan Hong (兰洪). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1991, 27: B224-227.

4 Macdonald J R. Applications of Impedance Spectroscopy. Wiley-Interscience Publisher, 1987.

5 Hino M, Nitta T, Chida S *et al.* In: Proc 3rd Int Conf on Molten Slags and Fluxes. London: The Inst Met, 1988, 286.

6 Wang Shulan (王淑兰), Li Guangqiang (李光强) and Sui Zhitong (隋智通). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1998, 34: 521.

7 Gabrielli C. Technical Report Number 004/83, Sorlartron Instruments, 1984, 2: 15-25.

8 Ono Yoichi and Ishitobi Seisuke. Tetsu To Hagane, 1974, 60: 1533-1541.

9 Nesmrenko S V and Anbronov Y N. Nz Vuz Ch Met, 1974, (2): 40.

IMPEDANCE ANALYSIS OF REACTION KINETICS AT INTERFACE BETWEEN MOLTEN Cu-S ALLOY AND CaO-SiO₂-Al₂O₃ SLAG

Wang Shulan, Li Guangqiang, Wang Genghua and Sui Zhitong

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

ABSTRACT The interfacial reaction between molten Cu-S alloy and CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag was studied by an AC impedance method to clarify the individual kinetic factors concerning the electrode reaction at the interface between the alloy and the slag. The total impedance between Cu-S alloy and CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag was measured. The results obtained were successfully used to determine the individual kinetic factors on the electrode reaction between the alloy and the slag, such as electrolyte resistance R_e , double-layer capacitance C_d , charge transfer resistance R_{ct} , rate constant of desulfurization reaction k_f and so on. When overpotential η equals to -100 mV, these values are as follows: $R_e = 3.98 \times 10^{-4} \Omega \text{m}^2$, $R_{ct} = 7.23 \times 10^{-4} \Omega \text{m}^2$, $C_d = 6.79 \times 10^{-2} \text{Fm}^{-2}$, $k_f = 1.26 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

Key words AC impedance slag-metal interface desulfurization reaction kinetics

(编辑 袁赛前)