

测试熔融高冰镍中铁含量的 固体电解质传感器^①

李福 洪彦若 毛裕文 李联生 周燕震 王 鹏
(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)

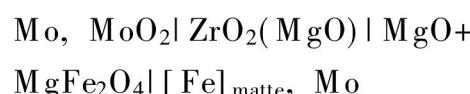
摘要 以 $ZrO_2(MgO)$ 为固体电解质、($MgO + MgFe_2O_4$) 为辅助电极材料组成的测定熔融高冰镍中铁含量的电化学传感器, 其电池式为: $Mo, MoO_2 | ZrO_2(MgO) | MgO + MgFe_2O_4 | [Fe]_{matte}, Mo$ 。传感器在铁含量小于 6.2% (质量) 的范围内测得的数值与化学分析值基本一致。介绍了温度在 1483~1560 K 之间, 融体组成一定时, 传感器电动势与温度的关系, 并据此得出了铁活度系数与温度的关系式, 最后给出了由传感器电动势计算高冰镍中铁的质量百分含量的公式。

关键词 镍熔锍 铁传感器 固体电解质

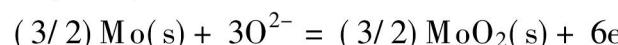
在铜、镍硫化矿的火法冶炼过程中, 需对杂质元素的排除进行及时的监控。用转炉吹炼高冰镍时, 是以高冰镍中的铁含量作为吹炼终点判据的。通常, 吹炼终点的铁含量控制在 3% (质量, 下同) 左右。铁含量过高, 后续处理困难, 电耗高; 铁含量过低, 钴等亦被吹损, 造成资源损失。因此, 研制一种高温快速定铁传感器, 以便能及时监测吹炼过程中铁含量的变化, 就显得十分必要。曾有过以氧化锆为固体电解质的辅助电极型传感器研究^[1, 2], 但用于冰镍定铁的尚未见报导。

1 铁传感器的设计

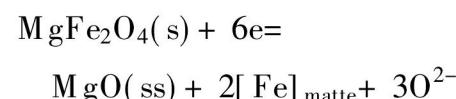
以 MgO 稳定的 ZrO_2 为固体电解质, ($MgFe_2O_4 + MgO$) 为辅助电极材料, 组成一个电化学传感器, 其电池表达式为



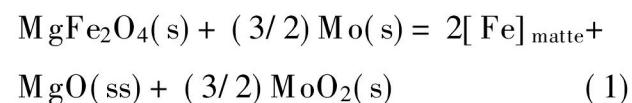
氧化极(负极)反应为



还原极(正极)反应为



电池反应为



式中 s—固体, ss—固溶体。

反应的吉布斯标准自由能变化为

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta G^\ominus_{MoO_2} + \Delta G^\ominus_{MgO} - \Delta G^\ominus_{MgFe_2O_4} \quad (2)$$

电池电动势为

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{6F} + \frac{RT}{6F} \ln a_{MgO} a_{[Fe]}^2 \quad (3)$$

根据 $MgO-Fe_2O_3$ 相图^[3], MgO 处于固溶体区, 在 1250~1400 ℃ 范围, 其活度与温度的关系可表示为

$$a_{MgO} = 1.5592 - 0.0004T \quad (4)$$

将 MgO ^[4]、 $MgFe_2O_4$ ^[5]、 MoO_2 ^[6] 的吉布斯生成自由能和式(4)代入式(3), 可得电池电动势与熔体中铁活度的关系:

$$\ln a_{[Fe]} = 2.6251 - \frac{2611.4 + 34.819E}{T} - \frac{1}{2} \ln (1.5592 - 0.0004T) \quad (5)$$

① 收稿日期: 1996-08-22; 修回日期: 1996-12-20 李福, 男, 57岁, 教授

式中 E —电池电动势, mV; T —绝对温度, K。

图1为传感器的结构示意图, 氧化锆管外壁粘结有点状的辅助电极, 它为过量的MgO与Fe₂O₃组成的(MgFe₂O₄+MgO)混合物。氧化锆管内为(Mo+MoO)参比电极与钼引线。“U”形石英管内装有PtRh-Pt热电偶。用于对比的氧传感器其区别仅在于氧化锆管外壁没有点状的辅助电极。

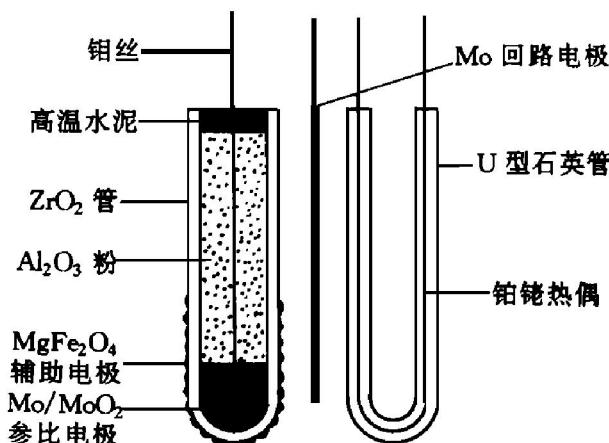


图1 铁传感器及热电偶装置示意图

2 实验

2.1 实验室测试

实验室测试在电阻丝炉内进行, 以DWK702精密控温仪控制炉温。电池电动势用恒河3057型双笔电位差平衡记录仪测量, 记录仪的输入阻抗为10⁶ Ω, 精度为±0.5%。把250 g从生产现场取回的高冰镍置于石英坩埚内, 熔化后插入传感器进行测试。高冰镍中含铁量用化学纯的FeS调整。每次测量均同时用石英管取样进行化学分析。

2.2 现场测试

现场测试主要在熔炼车间的高冰镍大包中进行, 少量在停吹后的转炉炉口内进行。

3 实验结果

3.1 实验室测试结果

3.1.1 传感器电动势与铁含量的关系

为了获得传感器电动势与铁含量的关系, 实验在固定温度(1558 K)下进行, 熔锍铁含量在2.5%至8.5%范围内变化。测试结果如图2所示。

由测得的电动势根据式(5)可以得出相应的铁活度:

$$a_{[Fe]} = \gamma_{[Fe]} X_{[Fe]} \quad (6)$$

式中 $\gamma_{[Fe]}$ 是以纯物质为标准态、以摩尔分数为浓度单位的铁活度系数, $X_{[Fe]}$ 是高冰镍中铁的摩尔分数。

取Fe-Ni系中Fe的活度系数^[7]近似作为本体系Fe的活度系数, 在1558 K时有

$$\gamma_{[Fe]} = 0.400 + 0.805X_{[Fe]} \quad (7)$$

因而可以从活度 $a_{[Fe]}$ 算出 $X_{[Fe]}$ 。根据现场的典型高冰镍摩尔分数组成($X_{Ni} = 0.41 \sim 0.428$, $X_{Cu} = 0.206$, $X_{Co} = 0.006$, $X_{Fe} = 0.027$, [S%] = 22), 与质量百分浓度的转换式可表示为

$$[\text{Fe}\%] = 111.69X_{[Fe]} \quad (8)$$

式中 111.69是转换系数。由测定的电动势通过式(6)~(8)算出的, 以质量百分数表示的测量值与化学分析结果的对比示于图3, 由图3可以看出, 测量值与分析值的关系点正好分布在45°线附近, 表明两者符合得很好, 其平均相对误差仅为±2.98%。

3.1.2 传感器重现性的检验

为防止前后两次测量时试验条件可能发生

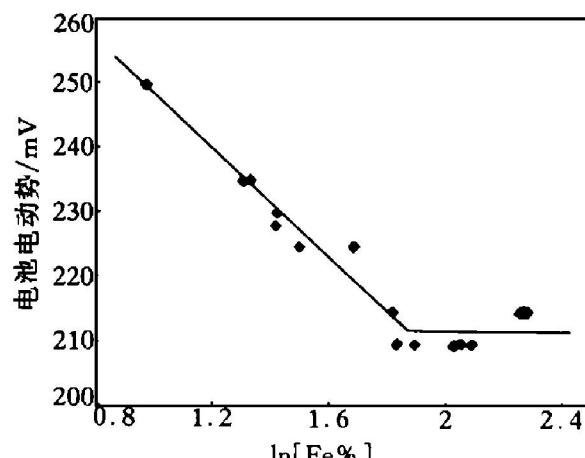


图2 1558 K下传感器电动势与化学分析值的关系

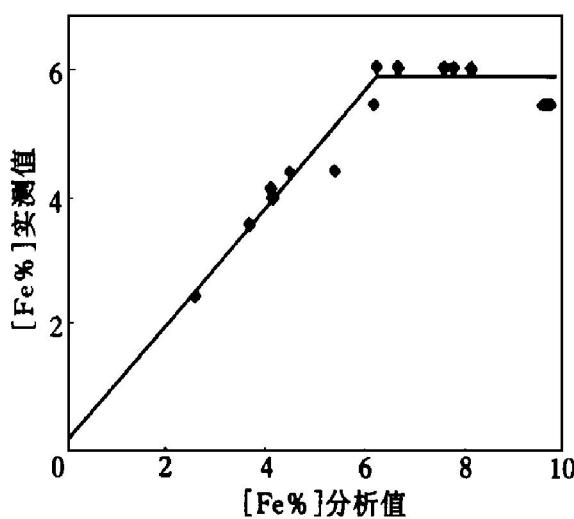


图 3 铁含量测定值与分析值的对比

变化, 重现性试验系将两个电化学传感器捆在一起, 同时插入熔锍中进行。图 4 是重现性试验的电动势记录曲线, 为了便于区分, 两记录笔的时间零点设置在不同位置。大约经过 30 s, 二者的电动势测量值便完全重合, 说明传感器十分稳定, 再现性很好, 传感器的响应时间为 20~30 s。

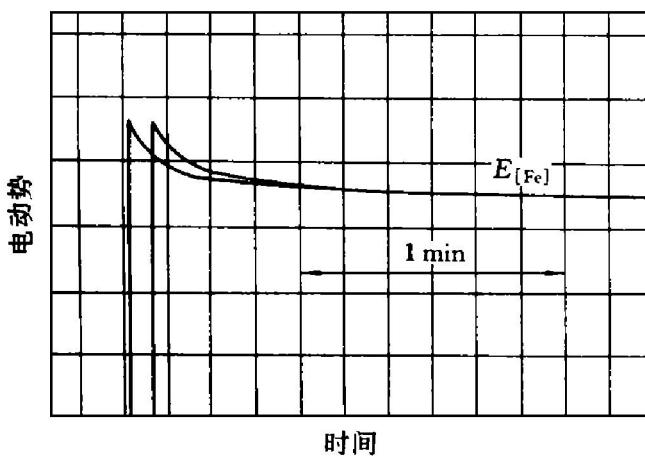


图 4 实验室条件下典型的双铁传感器记录曲线

3.1.3 传感器电动势与温度的关系

为了更清楚地揭示传感器电动势与温度的关系, 实验在铁含量固定为 2.87% 的情况下进行。温度变化范围是 1480~1570 K, 测定结果如图 5 所示。图 5 表明, 当组成固定时, 传感器的电动势基本上不随温度变化, 这意味着温度对活度系数有显著的影响。由此可以推导出

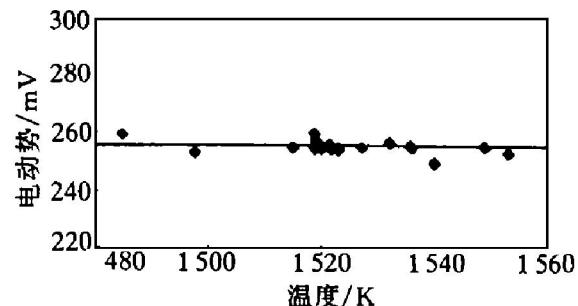


图 5 高冰镍含 Fe 2.87% 时, 传感器电动势与温度的关系

活度系数与温度的关系。

当温度 $T = T_1$ 时, 根据电池反应式(1)及吉布斯自由能和电池电动势的关系可得

$$\begin{aligned} -6E_1F &= \Delta G^\ominus + RT_1\ln a_{[Fe],1}^2 + \\ &\quad RT_1\ln a_{MgO,1} \\ &= A + BT_1 + RT_1\ln a_{[Fe],1}^2 + \\ &\quad RT_1\ln a_{MgO,1} \end{aligned} \quad (9)$$

因 E 不随温度变化, 所以当 $T = T_1$ 时, 有 $E = E_1$, 即

$$\begin{aligned} 2RT\ln a_{[Fe]} + RT\ln a_{MgO} + BT &= \\ 2RT_1\ln a_{[Fe],1} + RT_1\ln a_{MgO,1} + BT_1 &= \\ 2RT\ln \gamma_{[Fe]} + 2RT\ln X_{[Fe]} + RT\ln a_{MgO} + \\ BT &= 2RT_1\ln \gamma_{[Fe],1} + 2RT_1\ln X_{[Fe],1} + \\ &\quad RT_1\ln a_{MgO,1} + BT_1 \end{aligned}$$

忽略温度对 a_{MgO} 的影响, 认为 $a_{MgO} = a_{MgO,1}$, 整理后得

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{[Fe]} &= \frac{T_1}{T}\ln \gamma_{[Fe],1} + \\ &\quad \frac{T_1 - T}{T}(\ln X_{[Fe],1} + C) \end{aligned} \quad (10)$$

由实验数据拟合可得 $C = -11.372$, 取 $T_1 = 1558$ K, 并代入式(7), 则有

$$\begin{aligned} T\ln \gamma_{[Fe]} &= 1558\ln(0.400 + 0.805X_{[Fe]}) + \\ &\quad (T - 1558)(11.372 - \ln X_{[Fe]}) \end{aligned} \quad (11)$$

根据 $a = \gamma X$ 可得

$$\begin{aligned} T\ln a &= 1558\ln(0.400X + 0.805X^2) + \\ &\quad 11.372(T - 1558) \end{aligned} \quad (12)$$

对式(12)求解并代入式(8), 可得由活度计算铁的质量百分浓度的公式

$$[\text{Fe}\%] = 69.37 \{ [0.16 + 3.22a_{\text{Fe}}^{T/1558} \times \exp(11.37 - 0.0073T)]^{1/2} - 0.4 \} \quad (13)$$

3.2 现场测试结果

两次现场测试结果分别列于表1和表2。

若以化学分析结果作为判定标准,第一次现场测试值与化学分析值之间的平均相对误差为20.8%,经过改进之后,第二次现场测试的平均相对误差减小到11.2%。其中包括了化学分析自身的误差及测试地点与取样地点差异造成的误差,例如与14、15号测定对应的化学分析是经过倒包以后才取样的。测头的响应时间小于10s。测头自身的偏差小于±2.1%(见14与15和18与19两组对比测定)。

表1 第一次现场测试结果

序号	测试日期	测试地点	测试温度 / °C	电动势 / mV	铁含量测定值 / %	铁含量分析值 / %
1	92-08-10	包内	1256	265	2.25	2.45
2	92-08-11	包内	1201	290	1.75	0.99
3	92-08-11	包内	1241	265	2.42	2.82
4	92-08-12	包内	1246	253	3.06	3.54
5	92-08-13	包内	1243	250	3.30	3.30
6	92-08-13	包内	1239	265	2.45	2.14
7	92-08-13	包内	1262	265	2.17	2.56
8	92-08-16	包内	1254	273	1.91	2.45
9	92-08-16	包内	1249	275	1.88	2.44

表2 第二次现场测试结果

序号	测试日期	测试地点	测试温度 / °C	电动势 / mV	铁含量测定值 / %	铁含量分析值 / %
10	94-05-27	包内	1225	265	2.64	3.49
11	94-05-28	包内	1208	285	1.87	1.89
12	94-05-28	炉内	1204	282	2.04	1.94
13	94-05-28	包内	1254	251	3.06	2.96
14	94-05-28	包内	1170	278	2.65	2.09
15	94-05-28	包内	1170	280	2.54	2.09
16	94-05-28	炉内	1204	265	2.94	3.02
17	94-05-29	包内	1208	280	2.09	2.00
18	94-06-01	炉口	1237	270	2.22	
19	94-06-01	炉口	1212	275	2.27	

4 讨论

(1) 传感器的适用范围

从图2和图3可以看出,当铁含量大于6.20%时,传感器电动势(或测定结果)就不再随熔体中的铁含量而变化。这表明在1558 K下,传感器的测量极限为6.20% Fe,当熔体中的含铁量高于此值时,此传感器就不再适用,这与热力学分析结果是一致的^[8]。好在吹炼终点的Fe含量一般控制在3.0%左右,因此这种传感器仍能满足生产控制的要求。

(2) 传感器的重现性

表2中14和15两个测定值是对同一包熔体的测定结果,18和19两个测定值是在炉口对同一炉的测定结果,可以看出,它们都十分接近,相对偏差分别为±2.1%和±1.1%。它们与图4的测试曲线均表明,传感器的稳定性高,测定的重现性好,达到了实际应用要求。

(3) 传感器的测量误差

实际测定表明,传感器在实验室条件下的相对误差小于±2.98%,在工业现场小于11.2%,其中包括了取样和化学分析的误差。因此,它基本能够满足工业测定要求。

5 结论

(1) 由固体电解质电池: Mo, MoO₂ | ZrO₂(MgO) | MgO + MgFe₂O₄ | [Fe]_{matte}, Mo组装成的辅助电极型熔融高冰镍中铁含量传感器设计合理,其现场测量误差小于11.2%,能够满足工业生产中吹炼终点控制的要求。

(2) 传感器具有良好的再现性。实验室测定时,两条测试曲线完全重合在一起;在现场测试时,相对偏差小于±2.1%。

(3) 传感器的响应时间,在实验室条件下为20~30s,在现场测试时小于10s,能够满足大生产的要求。

(4) 高冰镍中铁活度系数与组成和温度的关系为

$$\ln Y_{[\text{Fe}]} = \frac{1.558}{T} \ln(0.400 + 0.805X_{[\text{Fe}]}) + \frac{T - 1558}{T} \ln(11.372 - \ln X_{[\text{Fe}]})$$

(5) 由传感器电动势计算高冰镍中铁活度的公式为

$$\ln a_{[\text{Fe}]} = 2.6251 - \frac{2611.4 + 34.819E}{T} - \frac{1}{2} \ln(1.5592 - 0.0004T)$$

(6) 由活度计算铁质量百分浓度的关系式为

$$[\text{Fe}\%] = 69.37 \{ [0.16 + 3.22 a_{[\text{Fe}]}^{T/1558} \times \exp(11.37 - 0.0073T)]^{1/2} - 0.4 \}$$

参考文献

1 Iwase M. Scand J Metall, 1988, 17: 50.

- 2 Janke D. Solid State Ionics, 1990, 40/41: 764.
- 3 Philips B, Somiya S, Muan A. J Am Ceram Soc, 1961, 44: 169.
- 4 Reed T B. Free Energy of Formation of Binary Compounds. USA: MIT Press, 1971.
- 5 Subbarao E C. Solid Electrolytes and Their Applications. New York: Plenum Press, 1980: 141.
- 6 Rapp R A. Physicochemical Measurements in Metals Research, Part 2. New York: Interscience Publishers, 1970.
- 7 Hultgren R et al. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: John Wiley, 1963: 732.
- 8 Hong Y R, Li F S, Mao Y W et al. In: Chowdari B V R et al eds, Solid State Ionic Materials. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1994: 375.

SOLID ELECTROCHEMICAL Fe SENSOR FOR MOLTEN MATTE MEASUREMENT

Li Fushen, Hong Yanruo, Mao Yuwen, Li Liansheng, Zhou Yanzhen, Wang Peng

Laboratory on Solid State Electrolytes and Metallurgical Testing Techniques,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ABSTRACT An electrochemical Fe sensor with $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ solid electrolyte and $(\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO})$ auxiliary electrode material as the following formula has been developed: $\text{Mo} \mid \text{MoO}_2 \mid \text{ZrO}_2(\text{MgO}) \mid \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO} \mid [\text{Fe}]_{\text{Matte}} \mid \text{Mo}$. The performances and measuring range of the sensor in matte were studied. The calculating equations of activity, activity coefficient and content of Fe in nickel matte were obtained from experimental data. The sensor was submitted to control the blowing end-point of ferro in converter process. During such in-plant tests it was confirmed that the stability of the sensor is excellent and it facilitates more accurate control of Fe contents at the blowing end-point of nickel matte.

Key words nickel matte Fe sensor solid electrolyte

(编辑 袁赛前)