

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)

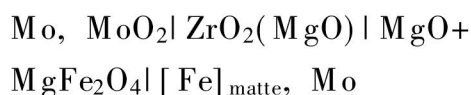
摘 要 以 $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ 为固体电解质、 $(\text{MgO} + \text{MgFe}_2\text{O}_4)$ 为辅助电极材料组成的测定熔融高冰镍中铁含量的电化学传感器, 其电池式为: $\text{Mo}, \text{MoO}_2 | \text{ZrO}_2(\text{MgO}) | \text{MgO} + \text{MgFe}_2\text{O}_4 | [\text{Fe}]_{\text{matte}}, \text{Mo}$ 。传感器在铁含量小于 6.2% (质量) 的范围内测得的数值与化学分析值基本一致。介绍了温度在 1483~1560 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 镍熔铈 铁传感器 固体电解质

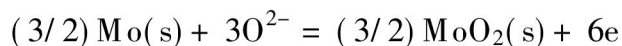
在铜、镍硫化矿的火法冶炼过程中, 需对杂质元素的排除进行及时的监控。用转炉吹炼高冰镍时, 是以高冰镍中的铁含量作为吹炼终点判据的。通常, 吹炼终点的铁含量控制在 3% (质量, 下同) 左右。铁含量过高, 后续处理困难, 电耗高; 铁含量过低, 钴等亦被吹损, 造成资源损失。因此, 研制一种高温快速定铁传感器, 以便能及时监测吹炼过程中铁含量的变化, 就显得十分必要。曾有过以氧化锆为固体电解质的辅助电极型传感器研究^[1, 2], 但用于冰镍定铁的尚未见报导。

1 铁传感器的设计

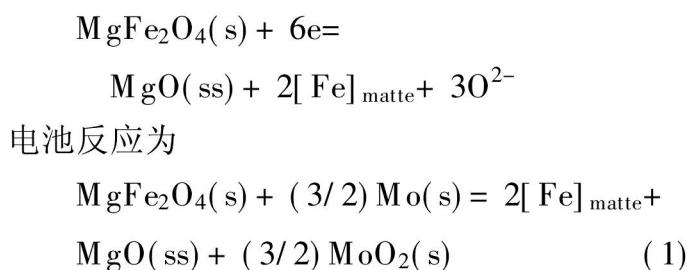
以 MgO 稳定的 ZrO_2 为固体电解质, $(\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO})$ 为辅助电极材料, 组成一个电化学传感器, 其电池表达式为



氧化极(负极)反应为



还原极(正极)反应为



式中 s—固体, ss—固溶体。

反应的吉布斯标准自由能变化为

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta G_{\text{MoO}_2}^\ominus + \Delta G_{\text{MgO}}^\ominus - \Delta G_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}^\ominus \quad (2)$$

电池电动势为

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

根据 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相图^[3], MgO 处于固溶体区, 在 1250~1400 °C 范围, 其活度与温度的关系可表示为

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

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:

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

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 Fe_2O_3 组成的 $(\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO})$ 混合物。氧化锆管内为 $(\text{Mo} + \text{MoO})$ 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。

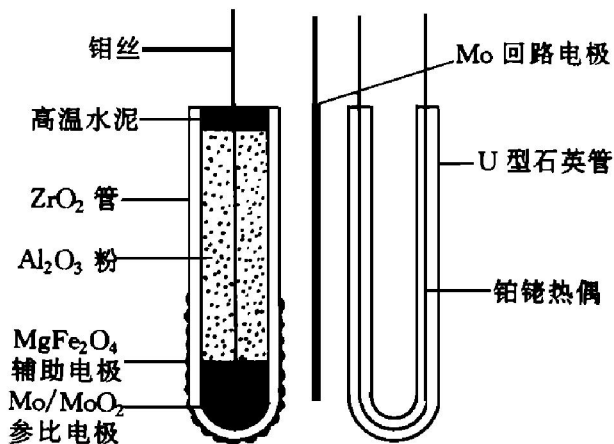


图1 铁传感器及热电偶装置示意图

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 $10^6 \Omega$, 精度为 $\pm 0.5\%$ 。把250g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, 熔铑铁含量在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:

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

式中 $\gamma_{[\text{Fe}]}$ 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、 $X_{[\text{Fe}]}$ 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

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

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

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

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 $\pm 2.98\%$ 。

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

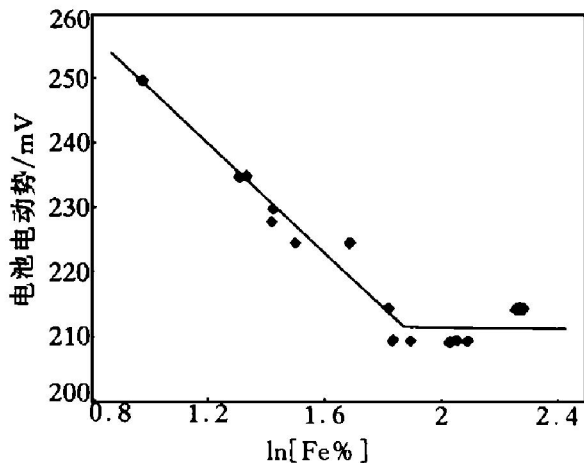


图2 1558 K 下传感器电动势与化学分析值的关系

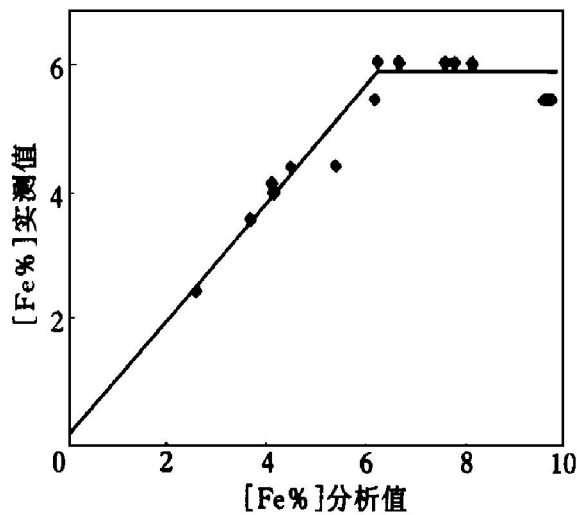


图3 铁含量测定值与分析值的对比

变化, 重现性试验系将两个电化学传感器捆在一起, 同时插入熔铈中进行。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30s, 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, 传感器的响应时间一般为20~30s。

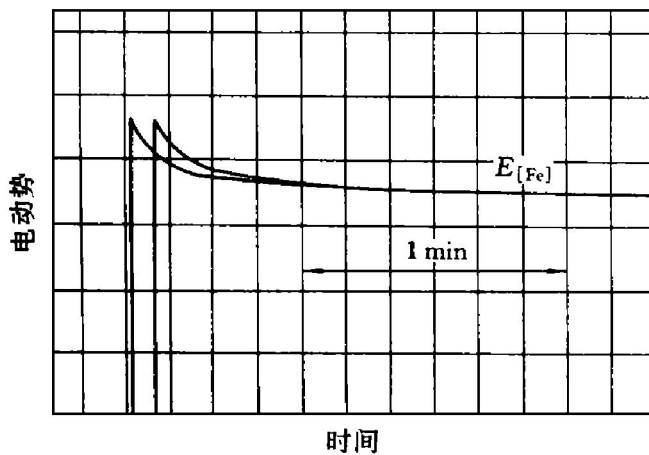


图4 实验室条件下典型的双铁传感器记录曲线

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1480~1570K, 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

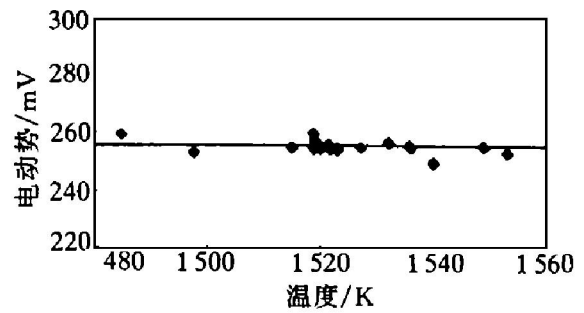


图5 高冰镍含Fe 2.87%时, 传感器电动势与温度的关系

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

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

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

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

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

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

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

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

根据 $a = \gamma X$ 可得

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

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

(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: $\text{Mo}, \text{MoO}_2 | \text{ZrO}_2(\text{MgO}) | \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{MgO} | [\text{Fe}]_{\text{Matte}}, \text{Mo}$. 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)