

商用快速定氧探头在铅锌冶炼生产中的应用

周萍^{1,2}, 刘帅帅^{1,2}, 廖舟³, 夏明军⁴

1. 中南大学能源科学与工程学院, 长沙 410083
2. 中南大学流程工业节能湖南省重点实验室, 长沙 410083
3. 株洲冶炼集团股份有限公司, 株洲 412004
4. 长沙金信电子有限公司, 长沙 410083

摘要 为探索铅锌冶炼炉渣氧势快速测量的方法,以某铅冶炼炉为对象,应用商用定氧探头对炉渣氧势进行测量。测量过程中,电势与温度信号的响应时间为10~15 s,测量时间控制在20 s之内;且其氧势范围lg P_{O_2} 为-11.37~-10.32,即 P_{O_2} 为 $10^{-6.37}$ ~ $10^{-5.32}$ Pa。对空冷和水淬两种取样方式下的炉渣中主要元素进行分析,同时基于铅冶炼炉内主要反应的标准吉布斯自由能变与温度 T 的关系,以及吉布斯自由能变与氧势的关系,制作氧势图,分析铅、铜、锌以及铁等金属元素分离所需的氧势条件,结果表明商用定氧探头所测得的氧势条件与氧势图中的理论分析结果吻合。

关键词 铅熔炼炉;定氧探头;炉渣;氧势图;平衡氧势

中图分类号 TF812

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.2.003

Use of Commercial Oxygen Probe During the Production of Lead and Zinc Smelting

ZHOU Ping^{1,2}, LIU Shuaishuai^{1,2}, LIAO Zhou³, XIA Mingjun⁴

1. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China
2. Hunan Key Laboratory of Energy Conservation in Process Industry, Central South University, Changsha 410083, China
3. Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou 412004, China
4. Changsha Jinxin Electronic Co., Ltd., Changsha 410083, China

Abstract This paper proposes a fast method to measure the oxygen potential in the lead-zinc smelting furnace, by using the commercial probes to test the oxygen potential of the slag in an running furnace. In the measurement process, the response time of the signal of the electric potential and the temperature is 10~15 seconds, which means that the measurement time can be controlled within 20 seconds. The oxygen potential's logarithm is in the range of -11.37 to -10.32, that is, the oxygen potential is in the range of $10^{-6.37}$ ~ $10^{-5.32}$ Pa. The main elements in the slag are tested and analyzed for different samples which are, respectively, obtained by air-cooled and water-cooled methods. The oxygen potential is obtained according to the relationship between the Gibbs free energy and the temperature, as well as between the Gibbs free energy and the oxygen potential. It is shown that the conditions of the oxygen potential measured by the probes agree with the theoretical analysis from the oxygen potential diagrams.

Keywords lead smelting furnace; oxygen probe; slag; oxygen potential figure; balance oxygen potent

铅锌冶炼炉内氧势水平直接决定着铅锌等有价金属的还原与挥发程度,也即决定着相应冶炼工艺的金属回收率。因此,无论是铅锌还是铅锌渣的火法熔炼都需严格控制炉内

氧势水平,即炉内气氛。生产中判断熔渣氧势的方法主要有两类:一种是直接测量法,即通过测定炉内的CO/CO₂比来判断炉内气氛,但CO、CO₂在线检测精度低,且在铅锌熔炼的恶

收稿日期: 2013-07-22; 修回日期: 2013-11-04

基金项目: 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(201322ts208); 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2011AA061003)

作者简介: 周萍, 教授, 研究方向为热工过程参数检测与控制, 电子信箱: zhou@csu.edu.cn

引用格式: 周萍, 刘帅帅, 廖舟, 等. 商用快速定氧探头在铅锌冶炼生产中的应用[J]. 科技导报. 2014, 32(2): 26-29.

劣环境中传感器极易损坏,实际操作困难;另一种是间接法,即考察 Fe^{3+}/Fe^{2+} ,但对于 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的直接测定也非常困难,通常人们是通过观察熔渣的流动性来推断熔渣氧势,流动性越好则氧化性气氛越强。因此,快速测定熔渣中的氧势从而计算出炉内的 CO/CO_2 比,是铅锌熔炼过程中操作参数及时调整的重要前提条件。

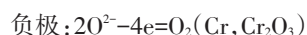
目前熔渣中氧势的直接测定方法主要是固体电解质电动势法^[1-3]。工业化应用中,大量采用以掺杂 ZrO_2 为固体电解质的氧传感器。自20世纪60年代 Littlewood首次将电动势法应用于熔化金属中氧势测量以来,该方法在冶金行业中得到广泛应用,尤其伴随炼钢精炼技术的发展,电动势法快速测氧技术在钢铁行业的应用日趋成熟^[4-8]。但定氧探头质量的影响因素较多,高质量的定氧探头对加工工艺要求非常高,其制作的关键技术长期被国外企业垄断,直到21世纪初中国才掌握了相关技术,并形成了成套产品,使钢铁行业定氧测试的成本显著降低。对于有色冶金行业,虽然也有文献报道电动势法可应用于铜^[9,10]、镍^[11]、铅锌^[12-14]生产中炉渣氧势的测量,但尚未应用于实际生产。本文采用钢铁行业的商用定氧探头对工业生产中的铅锌渣氧势进行测量与分析,旨在为铅锌冶金行业铅锌渣氧势测量探索一种实用的方法;同时欲根据热力学数据以及铅金属提取的生产实际,作出几种主要反应氧化物的氧势图,为确定生产中氧势的控制目标提供依据。

1 氧传感器中的电池结构及原理

氧传感器中, ZrO_2 固体电解质是最核心的部分。应用于现代冶金工程的氧传感器大都采用 CaO 或 MgO 作为稳定剂的 ZrO_2 固体电解质^[15-17],其参比电极选用 Cr/Cr_2O_3 或 Mo/MoO_2 。Kawakami^[18]通过对反应后的固体电解质进行切片观察,发现采用 CaO 稳定的 ZrO_2 固体电解质发生了渗透效应,而采用 MgO 稳定的 ZrO_2 固体电解质没有发生渗透效应。所以,商用定氧探头采用 MgO 稳定的 ZrO_2 固体电解质,在测定低氧(氧浓度小于0.01%)时采用 Cr/Cr_2O_3 作为参比电极;在测定高氧(氧浓度大于0.01%)时采用 Mo/MoO_2 作为参比电极^[19],用导电性强的 Pt 作为导电电极。当管式固体电解质插入熔渣时,因 ZrO_2 固体电解质两侧的氧浓度不同,高浓度端的氧便通过氧离子空穴向低浓度端迁移,在固体电解质两侧电极上产生氧浓差的电动势 E ,其浓差电池结构为



ZrO_2 固体电解质两侧的氧浓度不同,产生不同电位。



浓差电池产生的电动势大小不仅与渣中氧势大小有关,还与渣的温度有关。所以,商用定氧探头集浓差电池和温度传感器(铂铑10-铂,S型热电偶)于一体,其主要结构见图1。

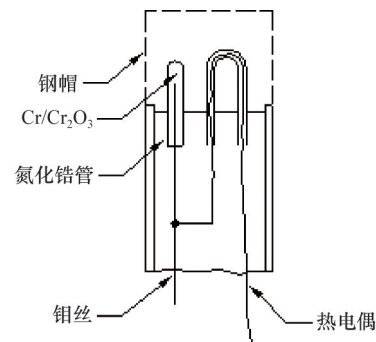


图1 商用定氧探头结构示意图

Fig. 1 Sketch of a commercial oxygen probe

氧浓差电池的电动势 E 可以根据 Nernst 方程给出

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{熔渣})}{P_{O_2}(Cr, Cr_2O_3)} \quad (1)$$

式中, R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为熔渣的热力学温度, K ; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C}/\text{mol}$; Cr, Cr_2O_3 为选择的参比电极。 P_{O_2} 为渣中氧压与标准氧压(101325 Pa)之比,属无量纲。

测得浓差电池的电动势 E 和参比电极的标准自由能变后,由式(1)得熔渣的氧分压为

$$RT \ln P_{O_2}(\text{熔渣}) = 4EF + RT \ln P_{O_2}(Cr/Cr_2O_3) \quad (2)$$

对于 Cr/Cr_2O_3 参比电极^[9],有

$$RT \ln P_{O_2}(Cr/Cr_2O_3) = -718500 + 155.0T \quad (3)$$

2 工业测试及其结果分析

对某铅熔冶炉炉渣中的氧势和温度进行了测量,测试点选取在排渣口。高温熔融状态下的炉渣经过一段时间的排放,成分逐渐稳定,把测氧探头放入高温流动的液态渣中,并分别读取电势与温度数据。为了解所测氧势下熔渣的组成,对熔渣进行了取样分析。采用两种取样方法:空冷和水淬,分别对两种试样进行成分分析。

2.1 测试数据的时间响应

定氧探头用于熔渣的测试时,放入熔体的最佳时间与探头的封装材料、工艺以及熔体温度、成分等密切相关。同时,考虑到测试介质为 1300°C 左右的高温液态渣,长时间测量将损坏与定氧探头相连接的测试枪,因此,在准确读取电势与温度数据的基础上,尽可能缩短测试时间。为此,在铅锌渣氧势测量过程中,记录了测试数据(电动势、温度)随时间的变化情况(图2),以确定合理的测试时间。

由图2可以看出,将定氧探头置于熔渣时,电势迅速上升,经过10 s左右达到一个稳定值;经过30 s左右探头被高温熔渣烧毁,电势迅速下降到0。整个测量过程中电势数值有20 s左右的稳定时间,温度信号的响应曲线与电势信号基本相同,整体滞后电势信号约5 s,因此定氧探头放入熔渣的测量时间可以控制在20 s之内。

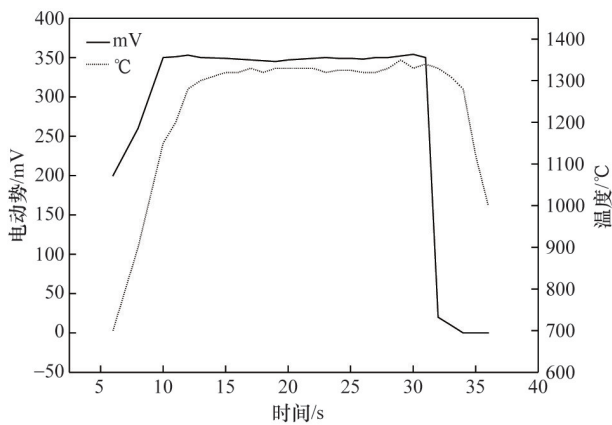


图2 电动势、温度随时间的变化曲线

Fig. 2 Variations of voltage and temperature with time

2.2 铅锌渣的温度与氧势

在铅冶炼炉的排渣口,分别用低氧与高氧探头对炉渣的电势与温度进行测量,并根据式(2)和式(3)计算炉渣的氧势,其数据均列于表1中。测量过程中温度在1330°C左右波动,计算出的氧势 $\lg P_{O_2}$ 在-11.37~-10.32,根据标准氧压换算为标准大气压 $10^{-6.37} \sim 10^{-5.32} \text{Pa}$,与文献[14]中的数据一致。

表1 炉渣电势、温度及氧势

Table 1 Voltage, temperature and oxygen potential of slag

测点	电动势/mV	T/°C	$\lg P_{O_2}$
1	361	1325	-10.84
2	387	1341	-10.32
3	358	1333	-10.78
4	363	1333	-10.72
5	319	1325	-11.37
6	365	1333	-10.69
7	348	1325	-11.00

2.3 炉料与渣成分分析

对炉料、空冷渣与水淬渣中的主要元素进行检测分析,其主要结果列于表2中。而通过空冷和水淬两种方式所取渣样,成分差别不大,可见实验取样时两种取样方式都可以。对比炉料与炉渣成分可知,渣中铅、铜、硫等元素含量减少,这是因为经过冶炼,炉料中的铅、硫都以氧化物蒸汽形式析出,铜以冰铜的形式析出。

表2 炉料和渣样的主要元素分析

Table 2 Test results of main elements of furnace feeding and slag sample

试样名称	元素质量分数/%				
	Cu	Fe	Pb	S	Zn
炉料	0.77	7.72	41.43	11.02	4.87
空冷渣样	0.21	23.1	7.55	0.42	5.75
水淬渣样	0.21	23.2	7.45	0.43	5.71

3 氧势图的制作和分析

炉渣中被还原的金属元素在有氧气存在时易形成金属氧化物,其稳定性决定于其存在条件下的氧势。为控制炉渣内铅和锌能以金属蒸汽形式很好地挥发,需要合理控制炉渣内的氧势,防止渣液里被还原的金属氧化物再次氧化。根据文献[20]的数据,计算出冶金炉内几种主要反应的吉布斯自由能变 ΔG ,列于表3中,同时将铅冶炼炉内主要反应的吉布斯自由能变随温度 $T(K)$ 变化绘制成曲线(图3)。氧势与吉布斯自由能变之间的关系可表示为

$$\Delta G = RT \ln P_{O_2} \quad (4)$$

表3 主要反应、标准吉布斯自由能变及平衡氧势

Table 3 Main reactions, Gibbs free energy and the balance of the oxygen potential

主要反应	标准吉布斯自由能变 ΔG°	平衡 $\lg P_{O_2}$
$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$	$\Delta G^\circ = -438566 + 204.046T, T \leq 600$	-3.8
	$\Delta G^\circ = -443340 + 211.995T, 600 < T < 1158$	
	$\Delta G^\circ = -415851 + 188.257T, T \geq 1158$	
$2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$	$\Delta G^\circ = -696218 + 201.25T, T \leq 693$	-10.7
	$\Delta G^\circ = -703540 + 211.82T, 693 < T < 1180$ $\Delta G^\circ = -818872 + 309.55T, T \geq 1180$	
$2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$	$\Delta G^\circ = -340578 + 85.378T, T \leq 1357$	-6.8
	$\Delta G^\circ = -353841 + 95.152T, 1357 < T < 1509$	
	$\Delta G^\circ = -297022 + 57.499T, T \geq 1509$	
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	$\Delta G^\circ = -221082 - 178.574T$	—
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	$\Delta G^\circ = -544088 + 138.072T, T \leq 1650$	-10.7
	$\Delta G^\circ = -520030 + 123.49T, 1650 < T < 1809$	
	$\Delta G^\circ = -533837 + 131.12T, T \geq 1809$	
$1.5\text{Fe} + \text{O}_2 = 0.5\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta G^\circ = -559191.5 + 172.716T, T \leq 1809$	-9.3
	$\Delta G^\circ = -572998.5 + 180.348T, 1809 < T < 1870$	
	$\Delta G^\circ = -7110705 + 254.183T, T \geq 1870$	
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta G^\circ = -604502 + 276.648T, T \leq 1650$	-5.6
	$\Delta G^\circ = -628560 + 291.229T, 1650 < T < 1870$	
	$\Delta G^\circ = -490488 + 217.394T, T \geq 1870$	
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\circ = -479486 + 266.1T, T \leq 1870$	-2.8
	$\Delta G^\circ = -617558 + 339.935T, T > 1870$	

由吉布斯自由能变 ΔG 与温度 T 可以求得氧势 P_{O_2} , P_{O_2} 为渣中氧势与标准氧压(101325Pa)之比,并将其绘制于图3中。在图3中,取炉渣温度为1330°C,连接氧势零点与此温度线和各反应吉布斯自由能变化线的交点并延长,在氧势标尺上的交点就是平衡氧势。在图3中读取各反应的平衡氧势,列于表3中。

从图3和表3可以看出,Pb在1330°C时的平衡氧势为-3.8,商用定氧探头所测冶金炉内氧势范围在-10.32~-11.37,始终低于Pb的平衡氧势,所以Pb可以被很好地挥发。而Zn和Fe被氧化时的平衡氧势最低,为-10.7,在此温度下,稍高一点的氧势就可以把被还原后的Zn和Fe再次氧化,重新回到高温

炉渣中。此温度下,当氧势低于此值时,Zn就可以以蒸汽形式被很好地挥发。

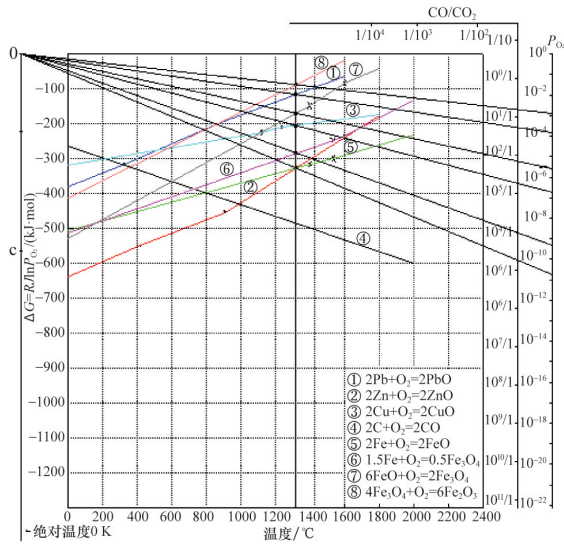


图3 铅熔炼炉内主要反应的氧势图

Fig. 3 Oxygen potential diagram of main reactions in lead smelting furnace

对于所测试的铅冶炼炉,根据氧势图,在商用定氧探头所测氧势条件下,有利于铅、硫、铜元素的析出,而铁与锌较难析出,这与生产中渣的元素分析情况吻合。

4 结论

以某铅冶炼炉为对象,对将商用定氧探头用于铅锌冶炼行业铅锌渣氧势快速测量的可行性进行了探索,主要结论为:

- 1) 商用定氧探头用于铅锌渣测量时,电势与温度信号的响应时间为10~15 s,测量时间可以控制在20 s之内;
- 2) 商用定氧探头可用于铅冶炼炉中熔渣氧势的测量,其氧势范围lg P_{O₂}为-11.37~-10.32,即10^{-6.37}~10^{-5.32} Pa;
- 3) 基于铅冶炼炉内主要反应的吉布斯自由能变与温度T的关系,以及吉布斯自由能变与氧势的关系,制作了氧势图,结合生产中炉渣的元素分布状况,商用定氧探头测得的氧势条件与氧势图中的理论分析结果相吻合。

参考文献 (References)

[1] 李辽沙,李光强,娄太平,等.电动势法研究富钛渣中低氧化过程动力学[J].金属学报,2000,36(6):642-646.
Li Liaosha, Li Guangqiang, Lou Taiping, et al. Study on oxidation kinetics of ti-enriched slag by electromotive-force[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(6): 642-646.

[2] Mauousek J W. Oxidation potentials in iron and steel making[J]. JOM, 2013, 65(11): 1584-1588.

[3] Matsu-suye, Fushi-tani M, Hasegawa K M, et al. Electrochemical measurements of oxygen potentials in the slag system CaO-P₂O₅-SiO₂-Fe₂O₃[J]. Process Metallurgy, 2008, 79(9): 678-684.

[4] 黄成江,李具中,陈清泉.定氧技术在RH精炼含铝钢中的应用[J].连铸,2008(4):36-38.

Huang Chengjiang, Li Juzhong, Chen Qingquan. Application of oxygen determination in production of aluminum containing steel with RH[J]. Continuous Steel Casting, 2008(4): 36-38.

[5] 贾吉祥,李德刚,廖相巍,等. ZrO₂固体电解质在冶金工程中的应用[J].鞍钢技术,2010(5):15-18.
Jia Jixiang, Li Degang, Liao Xiangwei, et al. Applications of ZrO₂-based solid electrolyte in metallurgical engineering[J]. Angang Technology, 2010 (5): 15-18.

[6] 吴建忠.定氧技术在钢铁冶炼过程中的作用[J].工业计量,2012(S2):1-2.
Wu Jianzhong. Application of oxygen probing technology in steel production[J]. Industrial Measurement, 2012(S2): 1-2.

[7] Coletti B, Smets S, Blanpain B. Measurement of ladle slag oxygen activity using electrochemical sensor[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2003, 30(3): 217-222.

[8] Turdogan E T. Theoretical concept on slag-oxygen sensors to measure oxide activities related to FeO, SiO₂ and CaO contents of steelmaking slags [J]. Ironmaking and Steelmaking, 2000, 27(1): 32-36.

[9] Taskinen P, Laulumaa J. Oxygen pressure in the outokumpu flash smelting furnace- Part 1: Copper flash smelting settler[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2001, 110(2): 94-100.

[10] Matousek J W. Thermodynamic potentials of oxygen dissolved in copper [J]. JOM, 2010, 62(3): 75-77.

[11] Floyd J M, Conochie D S, Grave N C. Measurement of oxygen potential in slags in a nickel smelter using disposable-tip EMF cells[J]. Proceedings-Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1979, 270: 15-23.

[12] Yonghack L, Namil M, Changyoung C. Oxygen potential measurements of lead and zinc smelting slags[J]. Shigen-to-Sozai, 2000, 116(2): 147-150.

[13] Tanaka F, Kimura Y, Watanabe M. Microscopic study of slags from a secondary lead blast furnace[J]. Materials Processing and Properties, 2010, 1(1): 817-824.

[14] Matousek J M. Oxidation potentials in lead and zinc smelting[J]. JOM, 2011, 63(12): 63-67.

[15] 马建丽,王世伟.保温时间对氧化锆固体电解质相组成的影响[J].稀有金属材料与工程,2008,37(S1):417-420.
Ma Jianli, Wang Shiwei. Effect of the holding time on the phase composition of zirconia solid electrolyte[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S1): 417-420.

[16] 钟勤,文洪杰,杨粉荣. ZrO₂固体电解质在金属熔体中的应用研究[J].硅酸盐通报,2006,25(3):136-139.
Zhong Qin, Wen Hongjie, Yang Fenrong. Study on the applications of ZrO₂-based solid electrolyte oxygen sensor in the metal melt[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2006, 25(3): 136-139.

[17] 罗志安.氧化锆氧传感器电极性能研究[D].武汉:华中科技大学,2006.
Luo Zhi'an. The electrode performance study of oxygen sensors made of zirconia[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.

[18] Kawakami M, Goto K S, Matsuoka M. A solid electrolyte oxygen sensor for steel making slags of the basic oxygen converter[J]. Metallurgical Transactions, 1980, 11(3): 463-469.

[19] 王三良,钟克创,勤东振,等.固体电解质氧传感器[J].计量技术,2006,26(S1):53-57.
Wang Sanliang, Zhong Kechuang, Qin Dongzhen, et al. Solid electrolyte oxygen sensor[J]. Measurement Technique, 2006, 26(S1): 53-57.

[20] 叶大伦,胡建华.实用无机物热力学数据手册[M].北京:冶金工业出版社,2002.
Ye Dalun, Hu Jianhua. Practical inorganic thermodynamic data book[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. (责任编辑 王媛媛)