

STAGEVERSLAG:

pO₂-METINGEN in METAALSLAKKEN met de RAPIDOX™ van ELECTRO-NITE

door

Nele Moelans

Stage op R&D Umicore (pyro-afdeling)

Augustus 2001

Begeleiders: Geert Olbrechts

Luc Coeck

INHOUDSOPGAVE

<i>Inhoudsopgave</i>	<i>I</i>
<i>Lijst met figuren</i>	<i>II</i>
<i>Doelstelling Van de stage</i>	<i>III</i>
<i>Deel 1 INLEIDENDE BESCHOUWINGEN</i>	<i>1</i>
1 Theoretische achtergrond van de pO ₂	1
2 Electro-Nite en zijn producten.....	8
3 Eerdere pogingen en alternatieven voor het bepalen van de pO ₂	9
4 Meetprincipe van de Rapidox	11
<i>Deel 2 DE EXPERIMENTEN</i>	<i>16</i>
1 De meetopstelling.....	17
2 Verloop van een meting	18
3 De sensor	19
4 De kroes	20
5 De atmosfeer.....	21
6 Resultaten	21
6.1 Slak 1.....	21
6.2 Slak 2.....	25
6.3 Slak 3: Gereduceerde slak	26
6.4 Slak 4.....	28
6.5 Slak 5.....	31
6.6 Slak 6.....	32
6.7 Loodsilicaat verzadigd aan silica	33
6.8 Matte	34
7 Algemene conclusies en verdere bedenkingen.....	36
<i>REFERENTIES</i>	<i>I</i>
<i>Appendix</i>	<i>II</i>

LIJST MET FIGUREN

<i>Figuur 1: Ellinghamdiagram voor oxiden.</i>	4
<i>Figuur 2 : Yazawa diagram</i>	6
<i>Figuur 3: De Celox SLAC</i>	10
<i>Figuur 4 : Schematische voorstelling van de werking van de Rapidox.</i>	12
<i>Figuur 5 : De Rapidox meetopstelling</i>	17
<i>Figuur 6: Verloop van een meting</i>	18
<i>Figuur 7 : De rapidox sensor</i>	19
<i>Figuur 8: pO₂-meting in slak1 bij 1200 °C. Invloed van het roeren</i>	23
<i>Figuur 9: pO₂-meting in slak 2 bij 1200 °C en 1300 °C.</i>	26
<i>Figuur 10 : pO₂-meting van slak 3 bij1200 °C.</i>	27
<i>Figuur 11: pO₂-meting van slak 4 bij 1250 °C, zonder koolstoflaagje op het bad</i>	29
<i>Figuur 12: pO₂-meting in slak 4 bij 1200 °C, met en zonder koolstoflaagje op het bad.</i>	30
<i>Figuur 13: pO₂-meting van slak 5 bij 1200 °C.</i>	31
<i>Figuur 14 : pO₂-meting van slak 6 bij 1100 °C</i>	33
<i>Figuur 15: Proefopstelling voor het meten van de pO₂ van het systeem Pb met verzadigd Pb.SiO₂.</i>	34
<i>Figuur 16 : pO₂-meting van matte bij 1100 °C</i>	35

DOELSTELLING VAN DE STAGE

Eerst wordt nagegaan of het mogelijk is een reproduceerbare pO_2 -meting op slakken uit te voeren. Vervolgens wordt de pO_2 van verschillende slakken, allen afkomstig van processen op Umicore, gemeten. De slakken worden zo gekozen dat de waarden van hun pO_2 's een zo groot mogelijk bereik bestrijken. Ook de invloed van temperatuur, atmosfeer en samenstelling van de slak worden bekeken. Alle metingen worden uitgevoerd op labo-schaal.

Daarnaast wordt de werking van de sensor bestudeerd. Ook het begrip pO_2 en het gebruik ervan in de metallurgie worden bekeken.

BESLUIT

Het is mogelijk de pO_2 van slakken te meten met de Rapidox™ van Heraeus Electro-Nite. Dit gebeurde voor slakken met een pO_2 die ligt tussen 10^{-11} en 10^{-3} atm bij $1200\text{ }^\circ\text{C}$. De nauwkeurigheid van de meting wordt grotendeels bepaald door de agressiviteit van de slak. Ook heterogeniteiten in de slak kunnen zorgen voor afwijkende resultaten. Dit laatste kan enigszins beperkt worden door te meten in een voldoende vloeibare slak en het bad te laten ronddraaien tijdens het meten.

De gehele proef duurt 3 à 4 uur omwille van het trage opwarmen van het bad. Eén meting duurt slechts vijf minuten. Voor elke meting wordt een nieuwe sensor gebruikt.

Indien de meegeleverde alumina kroezen worden gebruikt, bedraagt de maximale opwarmingsnelheid $7\text{ }^\circ\text{C}$ per minuut.

De levensduur van een sensor is afhankelijk van verschillende factoren waaronder het loodgehalte en de temperatuur van de slak. In een agressieve slak is de sensor al na 15 minuten volledig aangetast. In minder agressieve slakken kan meer dan een uur gemeten worden. Voor elke slak is er een optimale meettemperatuur.

Controle van de atmosfeer is zeer belangrijk. Voor pO_2 's hoger dan 10^{-6} wordt gemeten onder stikstofatmosfeer, bij lagere pO_2 's wordt eveneens gemeten onder stikstofatmosfeer maar het bad wordt ook bedekt met een laagje koolstof dat ervoor zorgt dat nog aanwezige zuurstof in de atmosfeer niet kan oplossen in de slak.

DANKWOORD

Vooreerst wil ik Umicore, en in het bijzonder de pyro-afdeling van R&D, bedanken voor deze stage. Het was een zeer aangename kennismaking met het bedrijf, zowel met zijn processen en producten als met de sfeer die er heerst. Ik vond het fijn te kunnen werken rond een onderwerp waarvoor zo veel interesse bestond en waarvoor nog veel toekomst is.

Natuurlijk ben ik mijn twee dagelijkse begeleiders, Geert Olbrechts en Luc Coeck, veel dank verschuldigd. Geert stond in voor de theoretische ondersteuning en deed dat heel goed: hij nam namelijk de tijd om samen grondig na te denken over alle vragen en problemen en ze tot in de diepte uit te spitten. Voor de praktische begeleiding kon niemand beter zorgen dan Luc Coeck met al zijn ervaring. Dankzij hem ben ik ongeschonden door deze stage geraakt. Zijn oneindig enthousiasme voor de metallurgie werkt aanstekelijk. Maar ook de rest van de R&D pyro-afdeling stond altijd klaar om te helpen en uitleg te geven.

Daarnaast wil ik ook Jaques Plessers en Marc Straetemans van Electro-Nite bedanken voor hun (snelle) hulp en uitleg bij de Rapidox.

En tenslotte Bert Rodiers omdat hij gezorgd heeft voor de mooie en verzorgde lay-out van dit verslag.

***Deel 1* INLEIDENDE BESCHOUWINGEN**

Informatie over de pO_2 in de slak kan zeer waardevol zijn voor de controle van een proces. De kwaliteit van het metaal en de efficiëntie van het proces worden mee bepaald door de pO_2 waarbij het proces plaatsvindt. Kennis van de pO_2 kan ook helpen bij het verwerven van inzicht in de werking van het proces.

Gedurende deze stage werd de pO_2 van verschillende slakken gemeten met de Rapidox sensor van Heraeus Electro-Nite. Deze zuurstofsensoren werden eigenlijk ontwikkeld voor het meten in glassmelten. Er werd nagegaan in hoeverre deze sensor ook gebruikt kan worden voor het bepalen van de pO_2 van slakken.

Vooraleer de experimenten beschreven worden, komen in dit eerste deel een aantal onderwerpen aan bod die belangrijk zijn voor het interpreteren van de resultaten. In het eerste hoofdstuk wordt uitgelegd wat pO_2 is. Hierin wordt ook het gebruik van het *Ellinghamdiagram* en het *Yazawa diagram* geïllustreerd. In het tweede hoofdstuk worden *Electro-Nite* en zijn producten voorgesteld. In het derde hoofdstuk wordt beschreven hoe men in het verleden informatie over de pO_2 trachtte te weten te komen. In dit hoofdstuk wordt ook de werking van de Celox SLAC beschreven. Dit is een andere zuurstofsensoren die speciaal ontwikkeld werd voor het meten van pO_2 in slakken. In het vierde hoofdstuk wordt het principe van de Rapidox zuurstofsensoren beschreven.

1 Theoretische achtergrond van de pO_2

De pO_2 van een slak is de partiële dampdruk van zuurstof in de gasfase die aanwezig is boven de slak. Als alle fasen van het bad (namelijk metaalfase, matte en slak) onderling in evenwicht zijn, heerst in elke fase eenzelfde pO_2 . Elke fase is immers in evenwicht met dezelfde gasfase boven het bad. De pO_2 bepaalt (samen met de pS_2) de verdeling van een metaal over de verschillende fasen van het bad.

Volgende reactie is belangrijk voor het evenwicht legering - slak



met een evenwichtsconstante K waarvoor geldt dat

$$K = \frac{a_{M_xO_y}^{\frac{2}{2x}}}{a_M^y \cdot pO_2} \quad (2)$$

met

$$a_{M_xO_y} = \gamma_{M_xO_y} \cdot N_{M_xO_y}$$

$$a_M = \gamma_M N_M$$

$a_{M_xO_y}$ is de activiteit, $\gamma_{M_xO_y}$ de activiteitscoëfficiënt en $N_{M_xO_y}$ de molaire fractie van het metaaloxide in de slak. a_M is de activiteit, γ_M de activiteitscoëfficiënt en N_M de molaire fractie van het metaal in de metaalfase. De activiteitscoëfficiënt beschrijft de interactie tussen de verschillende moleculen in een oplossing. Als er geen interactie tussen de verschillende moleculen is (dit is een ideale oplossing), is de activiteitscoëfficiënt gelijk aan 1. De activiteit is dan gelijk aan de molaire fractie. Een molecule dat gemakkelijk oplost heeft een activiteitscoëfficiënt kleiner dan 1, een weinig oplosbaar molecule heeft een activiteitscoëfficiënt groter dan 1. Bijvoorbeeld een metaaloxide dat gemakkelijk oplost in de slak heeft in deze slak een activiteitscoëfficiënt kleiner dan 1. Voor een zelfde 'activiteit' moet meer metaaloxide in de slak oplossen. Omgekeerd zal een metaaloxide met een slechte oplosbaarheid 'actiever' zijn. Het heeft dan een activiteitscoëfficiënt groter dan 1. De activiteit van een zuivere stof is altijd gelijk aan 1. De activiteit van een molecule in een oplossing kan nooit groter zijn dan 1. (Eens een activiteit gelijk aan 1 bereikt wordt, precipiteert het uit als een zuivere stof met activiteit gelijk aan 1.)

Slaksystemen zijn helemaal geen ideale oplossingen. Hun activiteitscoëfficiënten zijn sterk samenstellings- en temperatuurafhankelijk. Daarom is de kennis van de pO_2 in de slak zo belangrijk. Indien men de pO_2 van een slak kent, kan men immers via formule (2) de activiteit van het oxide in de slak berekenen. (De activiteit van het metaal in de metaalfase is meestal beter gekend). Uit een chemische analyse wordt de molaire fractie van het oxide in de slak bepaald. De activiteitscoëfficiënt van het oxide kan dan gemakkelijk berekend worden. Er geldt immers dat

$$a_{M_xO_y} = \gamma_{M_xO_y} \cdot N_{M_xO_y}$$

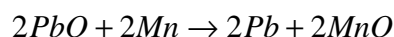
Op die manier kan men een beter inzicht verwerven in de interacties tussen de verschillende moleculen van de slak. In appendix B wordt op deze manier de activiteitscoëfficiënt van PbO in één van de gemeten slakken berekend.

De pO_2 is temperatuurafhankelijk via de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstante. De pO_2 is ook afhankelijk van de samenstelling van de slak via de activiteit van het metaaloxide in de slak. Omgekeerd kan men ook door de pO_2 vast te leggen de verhouding van de activiteiten sturen en dus ook hoe het metaal verdeeld wordt over de metaalfase en de slak of hoeveel metaal er in de slak terecht komt.

Bij het redeneren over metaal/metaaloxide evenwichten kan het *Ellinghamdiagram voor oxiden* zeer nuttig zijn. In dit diagram worden de standaard reactie vrije energieën voor de vorming van oxiden uitgezet als functie van de temperatuur. De vormingsreactie (zie reactie (1)) wordt hierbij altijd geschreven voor één mol zuurstof en het metaal en zijn oxide worden verondersteld zuiver te zijn (dit wil zeggen dat ze een activiteit gelijk aan 1 hebben). De reactie vrije energie is dan gelijk aan

$$\Delta G^0 = RT \ln(pO_2) \quad (3)$$

Met deze voorstelling wordt het vergelijken van de stabiliteit van oxiden zeer eenvoudig. De stabielste oxiden bevinden zich immers het meest onderaan in het diagram. Elk metaal is in staat de oxiden van alle metalen die boven hem liggen te reduceren. Voor Pb en Mn bijvoorbeeld zal de reactie



volledig opgaan vermits de lijn Pb/PbO hoger ligt dan de lijn Mn/MnO.

Met elk (ΔG^0 -T)-punt van het diagram komt een waarde voor de pO_2 overeen (zie formule (3)). Om die waarde te kunnen aflezen, werd het diagram uitgebreid met een pO_2 -randschaal. Via deze schaal kan men voor elk oxide aflezen bij welke pO_2 het ontbindt. Deze ontbindingsdruk is afhankelijk van de temperatuur. Op figuur (1) wordt zo de ontbindingsdruk van NiO bij 1200 °C bepaald. Het snijpunt van de evenwichtsrechte Ni/NiO met de verticale bij 1200 °C wordt verbonden met het punt O. Waar deze rechte de randschaal snijdt, kan de ontbindingsdruk van NiO afgelezen worden. Bij deze pO_2 bestaan het metaal en zijn oxide naast elkaar. Bij een lagere pO_2 is het metaal de stabiele fase, bij een hogere het oxide. Vermits het diagram is opgesteld in de veronderstelling dat de activiteiten van het metaal en zijn oxide gelijk zijn aan 1, kan deze redenering niet meer toegepast worden voor oplossingen van metaaloxiden, zoals een slak. Men kan dan enkel zeggen dat

$$a_{M_xO_y}^y = a_M^y$$

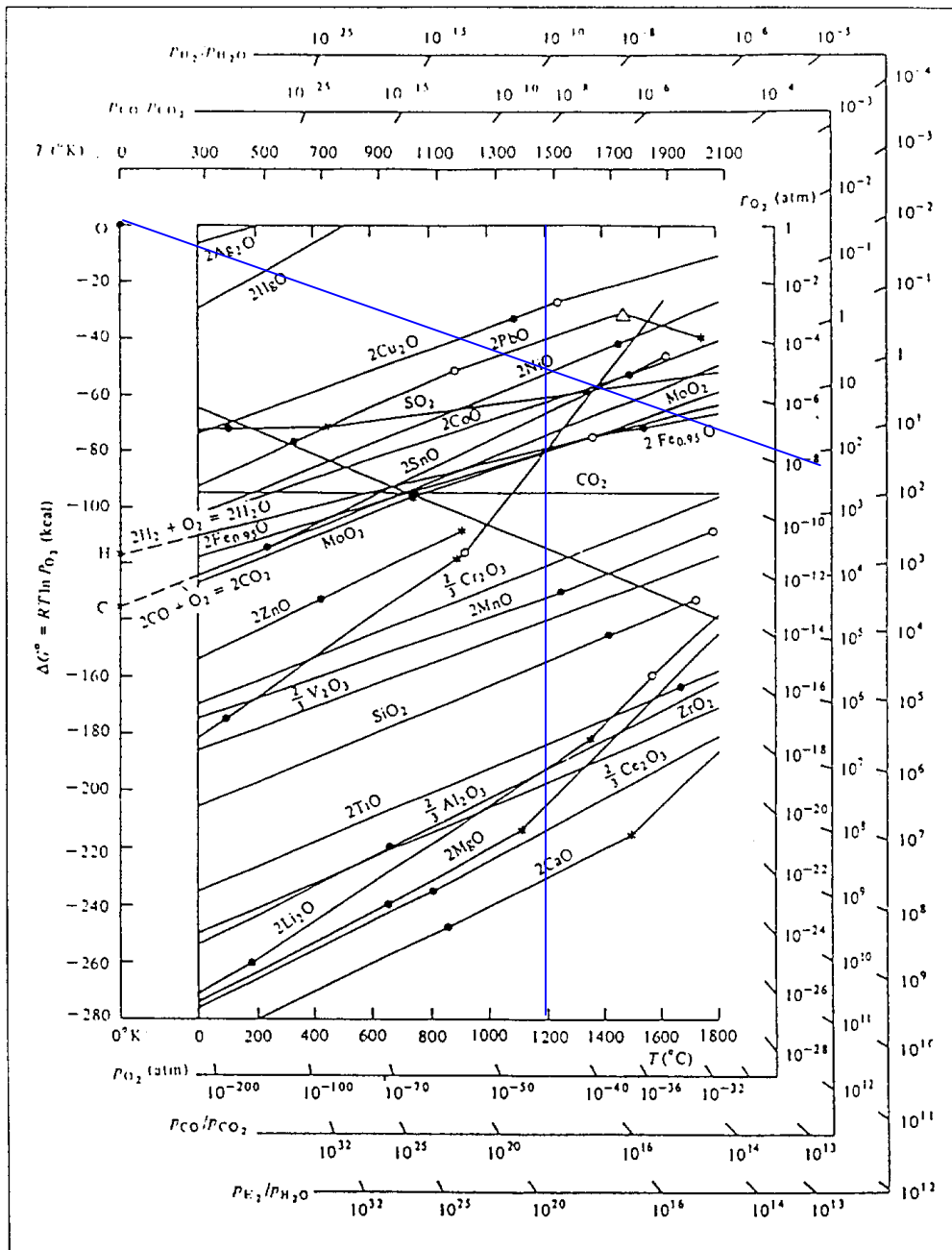
bij de pO_2 die via de hierboven beschreven methode afgelezen wordt. Bij een lagere pO_2 of dus voor punten gelegen onder de evenwichtsrechte geldt er dat

$$a_{M_xO_y}^y < a_M^y$$

en bij hogere pO_2 's, dus voor punten gelegen boven de evenwichtsrechte geldt er

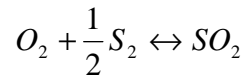
$$a_{M_xO_y}^y > a_M^y .$$

Uit het Ellinghamdiagram kan ook afgeleid worden dat de ontbindingsdruk voor de meeste oxiden stijgt met de temperatuur.



Figuur 1: Ellinghamdiagram voor oxiden.

Een ander interessant diagram is het *Yazawa diagram* (Figuur 2). Van dit diagram kunnen de pO_2 en de pS_2 rechtstreeks afgelezen worden. Het is opgesteld voor één bepaalde temperatuur. Vaak worden er lijnen voor constante pSO_2 toegevoegd. Indien de pO_2 en de pS_2 gekozen worden ligt de pSO_2 immers vast via de reactie



met als evenwichtsconstante

$$K = \frac{pSO_2}{pO_2 \cdot (pS_2)^2} \quad (4)$$

Voor elk metaal is het evenwicht metaal-metaaloxide, metaal-metaalsulfide en metaaloxide-metaalsulfide uitgezet (weer in de veronderstelling dat alle stoffen zuiver zijn). Het evenwicht metaal-metaaloxide levert een horizontale lijn op bij

$$pO_2 = \frac{1}{K} \quad (5)$$

Hierin is K de evenwichtsconstante die hoort bij reactie (1).



Vermits metaal en oxide als twee zuivere fasen naast elkaar bestaan, hebben ze beide een activiteit gelijk aan 1. Onder de lijn is het metaal de stabiele fase, eronder het oxide.

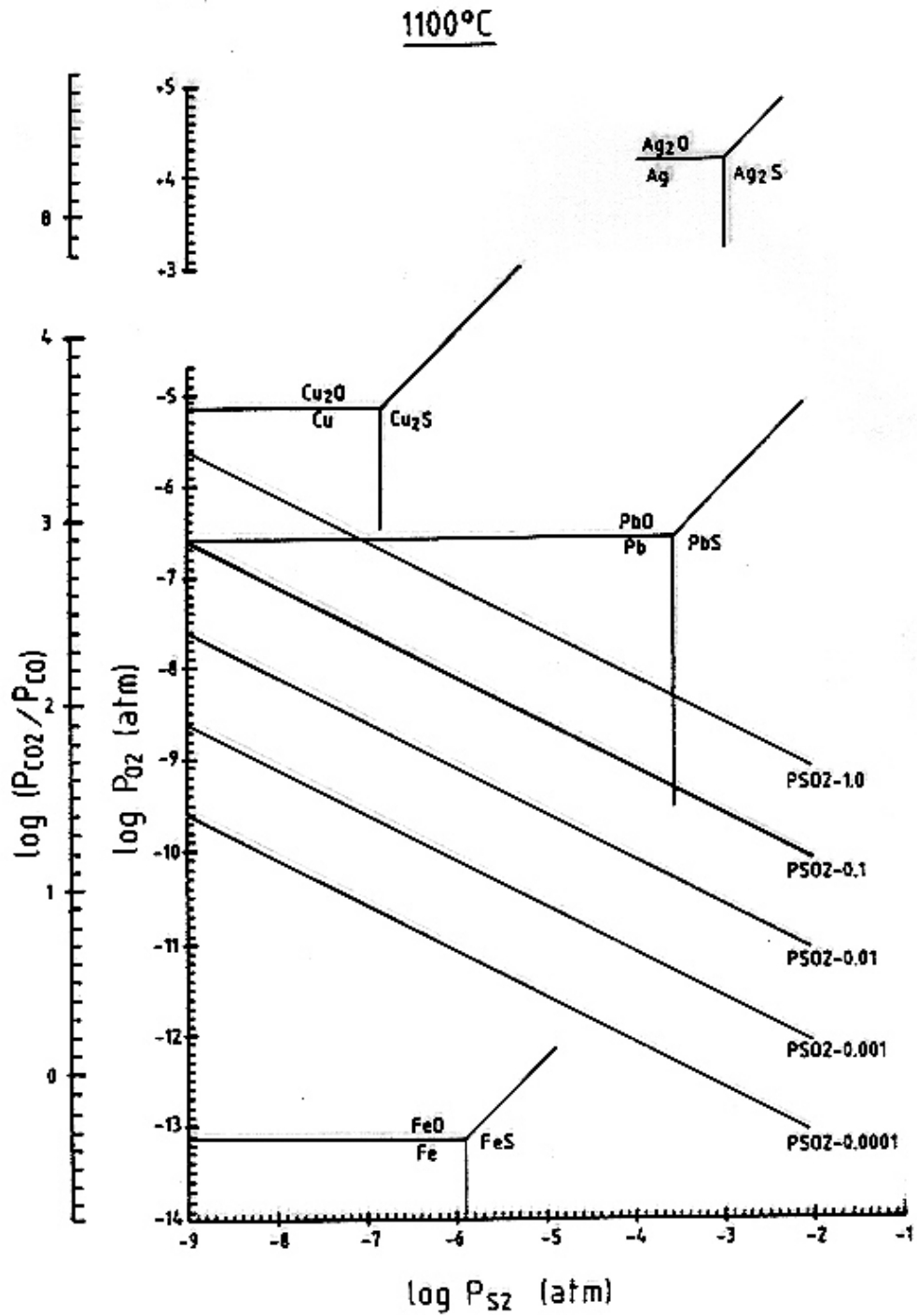
Op dezelfde manier wordt het evenwicht tussen een metaal en zijn sulfide beschreven met de reactie



en evenwichtsconstante

$$K = \frac{a_{M_x S_y}^{\frac{2}{y}}}{a_M^{\frac{2x}{y}} \cdot pS_2} \quad (7)$$

De activiteit van het metaal en het sulfide worden gelijk aan 1 genomen.



Figuur 2 : Yazawa diagram

Dit levert dan een verticale rechte op bij

$$pS_2 = \frac{1}{K}. \quad (8)$$

Links van de rechte is het metaal stabiel, rechts het sulfide.

Tenslotte is er nog de reactie



met bijhorende evenwichtsconstante

$$K = \frac{pS_2}{pO_2} \quad (10)$$

De activiteiten van het oxide en het sulfide zijn immers beide gelijk aan 1. Dit geeft een schuine rechte met als vergelijking

$$\log pS_2 = \log pO_2 + \log K \quad (11)$$

Links van deze rechte is het oxide stabiel, rechts ervan het sulfide.

Ook hier geldt deze interpretatie enkel indien het metaal, het oxide en het sulfide zuiver zijn. Indien één of meerdere fasen onzuiver zijn, kan men het diagram enkel gebruiken wanneer voldaan is aan (5), (8) of (10). Namelijk dat

$$\frac{a_{M_x O_y}^y}{a_M^y} = 1 \quad \text{of} \quad \frac{a_{M_x S_y}^y}{a_M^y} = 1 \quad \text{of} \quad a_{M_x O_y} = a_{M_x S_y}.$$

Dit diagram is eveneens zeer handig bij het vergelijken van de relatieve stabiliteit van oxiden of sulfiden, ook voor niet zuivere stoffen.

Een gelijkaardig diagram is het *Kellogg diagram*. Dit diagram is eveneens opgesteld voor één temperatuur. Nu worden de pO_2 en de pSO_2 uitgezet langs de horizontale en de verticale as. Het bevat dus dezelfde informatie als het Yazawa diagram (zie (4)). Op Umicore wordt vooral het Yazawa diagram gebruikt.

2 Electro-Nite en zijn producten

Heraeus Electro-Nite ontwikkelt en verkoopt meetapparatuur voor de controle van gesmolten metalen. Enkele belangrijke producten worden hier opgesomd.

Ze ontwikkelen vooral sensoren voor de staalindustrie, zoals

- Thermokoppels (Positherm, Contitherm)
- Zuurstofsensoren voor in het staal (Celox) en voor in de slak (Celox SLAC)
- Waterstofsensor/Stikstofsensor (Hydris en Nitris meten respectievelijk de hoeveelheid waterstof en stikstof aanwezig in het gesmolten staal.)

Een aantal producten ontwikkeld voor de staalindustrie werden aangepast voor de non-ferro industrie.

- Een thermokoppel voor Aluminium (Positherm-Al)
- De Positherm, de Celox-Cu en de Hydris kunnen ook gebruikt worden voor metingen in Koper.

Al deze sensoren zijn ontwikkeld voor in-situ metingen. Met behulp van een lans worden ze ondergedompeld in het bad. Per meting moet telkens een nieuwe sensor gebruikt worden.

Ook voor de glasindustrie werd een zuurstofsensor ontwikkeld :

- Rapidox : Deze sensor is niet bestemd voor in-situ metingen. Monsters moeten hersmolten worden in een bijhorende oven onder gecontroleerde atmosfeer. In deze oven gebeurt ook de meting.

Naast sensoren worden ook enkele andere hulpmiddelen aangeboden, zoals

- Een monsternemer
- Uitleesapparatuur (Multilab)

3 Eerdere pogingen en alternatieven voor het bepalen van de pO_2

Vermits informatie over de pO_2 van een slak zo belangrijk is, werden al vele pogingen ondernomen om zoveel mogelijk over de pO_2 te weten te komen.

Uit de chemische analyses van de verschillende fasen die aanwezig zijn in het bad is het mogelijk om een schatting te maken van de pO_2 . Weet men bijvoorbeeld dat er een loofase gevormd wordt dan moet de pO_2 lager zijn dan de ontbindingsdampdruk van lood. Door ook nog rekening te houden met hoe elk metaal verdeeld is over de verschillende fasen, kan de schatting verfijnd worden. Op die manier heeft Umicore al een vrij goed beeld verworven van het verloop van de pO_2 gedurende zijn processen.

Als men veronderstelt dat de verschillende fasen van het bad onderling in evenwicht zijn, kan men ook de pO_2 van de metaalfase meten. Hiervoor bestaat reeds een sensor, de Celox-Cu, die al geruime tijd op Umicore gebruikt wordt om de hoeveelheid opgeloste zuurstof in het koper te bepalen.

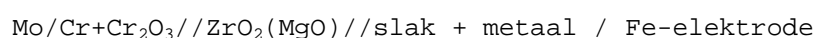
Een rechtstreekse meting van de pO_2 in de slak is natuurlijk veel betrouwbaarder en geeft de mogelijkheid tot on-line controle gedurende het proces.

Een eerste poging op Umicore tot het rechtstreeks meten van pO_2 in de slak gebeurde in 1983 [3]. Er is nooit een gevolg gegeven aan dit onderzoek. Eén van de redenen hiervoor was dat de sensoren te vaak een foute waarde gaven waardoor het noodzakelijk was elke meting minsten twee keer uit te voeren. Onder die omstandigheden kost een pO_2 -meting even veel als een gewone chemische analyse. Het enige voordeel van de zuurstofsensoren was dan nog dat hij de mogelijkheid biedt van het verloop van de pO_2 tijdens een proces on-line op te volgen. Men vond dit enkel interessant tijdens de ontwikkelingsfase van nieuwe processen.

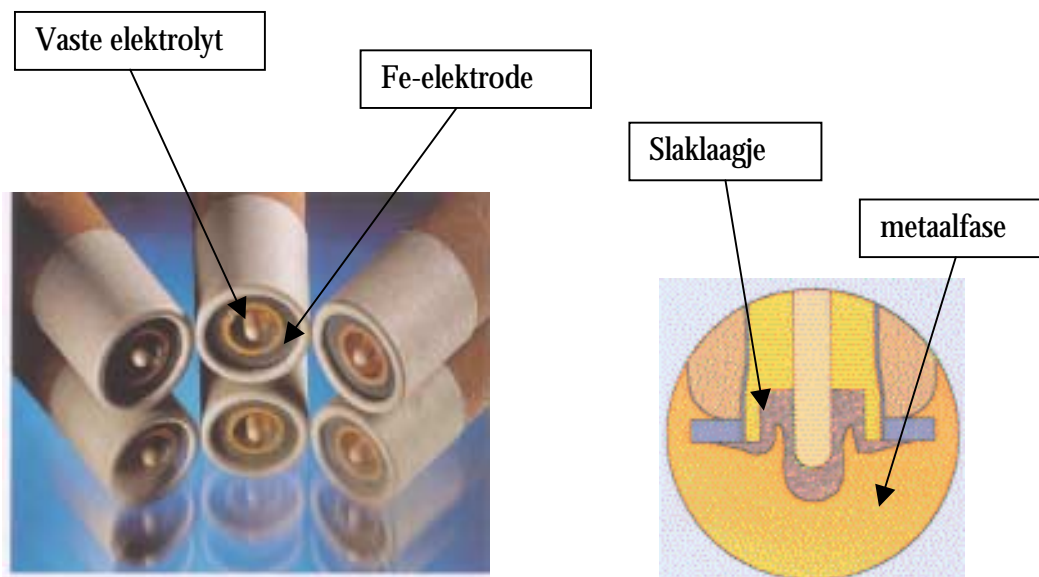
Onlangs gebruikte Steven Smets in het kader van zijn eindwerk [2] de **Celox SLAC** van Electro-Nite om de zuurstofactiviteit in staalslakken te meten tijdens de panbehandeling. Dit gebeurde in samenwerking met Sidmar. Ook op Umicore heeft men afgelopen jaar, ter voorbereiding van deze stage opnieuw geprobeerd, de pO_2 van de slak van de hoogoven te meten met de Celox SLAC. De metingen waren succesvol, maar er zijn een aantal beperkingen aan het gebruik van deze sensor.

De werking van de Celox SLAC

Het meetprincipe van de Celox SLAC is gebaseerd op de elektrochemische cel



De sensor is bevestigd aan een kartonnen lans (zie Figuur 3). De tip van de sensor bestaat uit de referentiecel omhuld met het vaste elektrolyt ZrO_2 en een Fe ring. De sensor wordt verticaal doorheen de vloeibare slak in het vloeibare metaal gestoken. Hierbij blijft een laagje slak aan het vaste elektrolyt hangen zoals te zien is op Figuur 3 (rechts). Slak en sensortip komen in thermisch evenwicht met het staal. Vanaf dat moment kan een stabiele waarde afgelezen worden voor de celspanning. Er bestaan formules die de celspanning omzetten naar de pO_2 van de slak (of naar het % FeO in de slak indien er gemeten wordt in staalslakken).



Figuur 3: De Celox SLAC

Voor deze metingen moet er een behoorlijke hoeveelheid metaalfase aanwezig zijn. Metingen gebeuren dus best in-situ, anders moeten grote hoeveelheden materiaal ingesmolten worden. Bij het experimenteren is dit niet interessant. Daarnaast worden er regelmatig foutieve resultaten bekomen. De sensor moet namelijk perfect verticaal in het bad gestoken worden en de slak moet de juiste viscositeit bezitten, anders wordt de tip van de sensor niet volledig bedekt met slak of heeft het laagje slak op de sensortip niet de juiste dikte. Nog een ander nadeel is dat indien de slak en het metaal niet in evenwicht zijn, zoals bij de panbehandeling in staal, de pO_2 -meting van de slak beïnvloed wordt door de pO_2 van het staal. Het verband tussen de gemeten celspanning en de pO_2 van de slak moet dan empirisch bepaald worden voor elke slak apart.

Steven Smets heeft in zijn eindwerk ook geprobeerd de pO_2 van staalslakken te meten met de **Rapidox**. Toen kwamen er niet onmiddellijk zinvolle resultaten uit dit experiment. Onafhankelijk van de pO_2 van de slak gaf de sensor een waarde in de buurt van de pO_2 van de atmosfeer. Bovendien was de kroes op die temperatuur (ongeveer $1600\text{ }^\circ\text{C}$) niet bestand tegen de staalslakken. Vermits het meten met de **Rapidox** niet tot het hoofddoel van zijn thesis hoorde, werd van verdere proeven afgezien.

Aan het begin van deze stage werd opnieuw contact opgenomen met Electro-Nite. Vermits Umicore ook geïnteresseerd is in het uitvoeren van experimenten op laboschaal en de Celox SLAC daar niet echt geschikt voor is, stelde Electro-Nite voor om nog eens te proberen de pO_2 van slakken te meten met de Rapidox.

4 Meetprincipe van de Rapidox

Een zuurstofsensor werkt volgens het principe van een galvanische cel die als volgt is opgebouwd.

Referentie-elektrode/referentiemilieu//vast elektrolyt//onbekend
milieu/badelektrode

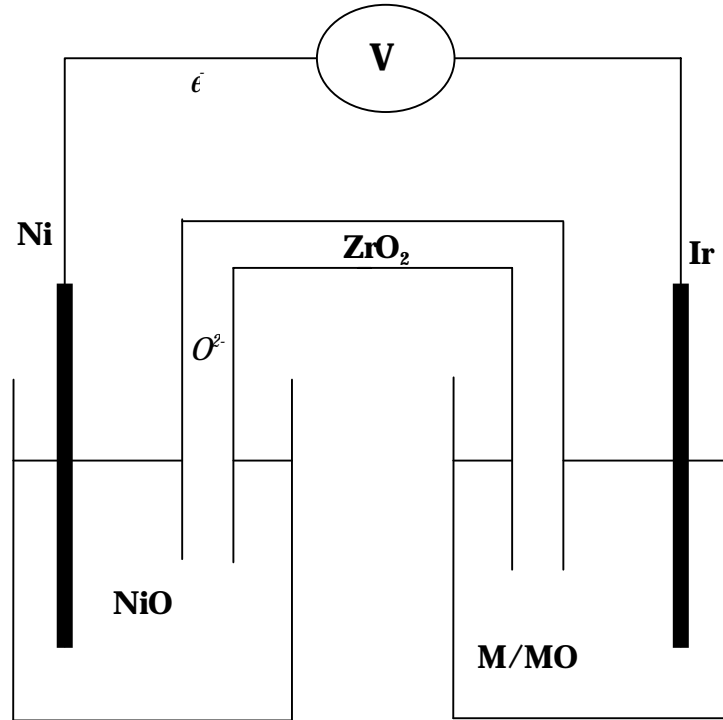
Het potentiaalverschil tussen de elektroden wordt gemeten en omgerekend naar een waarde voor de pO_2 .

Specifiek voor de Rapidox met Ni/NiO-referentie elektrode, de sensor die gedurende deze stage gebruikt werd, geeft dit

$Ni(a=1)/NiO(a=1)//ZrO_2(MgO)//slak/Ir$

Figuur 4 toont de analogie met de meer vertrouwde voorstelling van een galvanische cel of een batterij. Een Ni-elektrode gedompeld in NiO, een inerte Ir elektrode gedompeld in het redoxkoppel M/MO, de elektronen vloeien van de ene elektrode naar de andere via een uitwendig circuit en het ionentransport gebeurt via een zoutbrug.

Bij de zuurstofsensor doet het vaste elektrolyt ZrO_2 dienst als zoutbrug. Het zorgt voor de geleiding van de O^{2-} ionen. Deze ionengeleiding is mogelijk door de open fluoriet structuur van het vaste elektrolyt. In zuiver ZrO_2 is deze fluoriet structuur pas stabiel vanaf $2300^\circ C$. Door het ZrO_2 te doperen met MgO breidt men het stabiliteitsgebied uit en heeft men de open structuur ook bij de meettemperaturen. Volledig gestabiliseerd ZrO_2 is echter erg thermoshock gevoelig. Daarom wordt het gemengd met zuiver ZrO_2 dat tijdens het opwarmen een faseovergang (bij $1150^\circ C$) ondergaat die gepaard gaat met een volumeafname. Deze volumeafname compenseert de uitzetting die optreedt omwille van het opwarmen. Men spreekt van partieel gestabiliseerd ZrO_2 .



Figuur 4 : Schematische voorstelling van de werking van de Rapidox.

Het verband tussen de elektromotorische kracht van deze cel en de pO_2 van de slak kan theoretisch berekend worden uit de wet van Nernst. Voor de eenvoud wordt de afleiding uitgewerkt voor een tweewaardig metaal. De redoxreactie



wordt beschouwd. Vermits het Ni en het NiO in de referentiecel beide een activiteit gelijk aan 1 hebben, kan de reactie vrije energie geschreven worden als

$$\Delta G = \Delta G_{NiO}^0 - \Delta G_{MO}^0 + RT \ln \frac{a_{NiO}^2 a_M^2}{a_{Ni}^2 a_{MO}^2} = \Delta G_{NiO}^0 - \Delta G_{MO}^0 + RT \ln \frac{a_M^2}{a_{MO}^2} \quad (13)$$

en

$$\Delta G_{NiO}^0 = RT \ln pO_2(ref) \quad (14)$$

Er geldt ook dat

$$\Delta G_{MO}^0 = -RT \ln K_{MO} \quad (15)$$

en als de slak in evenwicht is geldt (2) voor elk metaal dat zich in de slak bevindt en dus is

$$RT \ln \frac{a_M^2}{a_{MO}^2} = -RT \ln [K_{MO} \cdot pO_2(slak)] = -RT \ln K_{MO} - RT \ln pO_2(slak) \quad (16)$$

Dit alles invullen in (13) geeft

$$\Delta G = RT \ln pO_2(ref) + RT \ln K_{MO} - RT \ln K_{MO} - RT \ln pO_2(slak) \quad (17)$$

De celpotential kan uit de chemische potential berekend worden via de formule

$$E_{cel} = \frac{-\Delta G}{4F} \cdot 10^3 \quad (18)$$

E_{cel} wordt afgelezen in mV. (17) en (18) geven samen

$$E_{cel} = 10^3 \cdot \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_2(slak)}{pO_2(ref)} \quad (19)$$

Terug verwijzend naar formule (14) geldt er ook dat

$$E_{cel} = \frac{10^3}{4F} [-\Delta G_{NiO}^0 + RT \ln pO_2(slak)] \quad (20)$$

De pO_2 van de slak kan dus eenduidig berekend worden uit het potentiaalverschil tussen beide elektroden. De standaard vormingsenergie van NiO is immers gekend als functie van de temperatuur en kan lineair verondersteld worden in het temperatuursgebied waarbinnen gemeten wordt.

$$\Delta G_{NiO}^0 = \Delta H_{NiO}^0 - T \cdot \Delta S_{NiO}^0 = -471200 - (-172 \cdot T) \quad (21)$$

met de temperatuur uitgedrukt in Kelvin.

Dit samen met

$$\ln pO_2(slak) = 2.3 \log pO_2(slak)$$

invullen in (20) en uitrekenen geeft

$$\log(pO_2) = \frac{20,193 * E_{cel} - 24653}{T} + 9.00 \quad (22)$$

met pO_2 in atm en T in Kelvin. Of voor pO_2 uitgedrukt in bar

$$\log(pO_2) = \frac{20,193 * E_{cel} - 24653}{T} + 8,99 \quad (23)$$

Electro-Nite werkt met het verband

$$\log(pO_2) = \frac{20,171 * E_{cel} - 24420}{T} + 8,88 \quad (24)$$

In formule (24) is de pO_2 uitgedrukt in bar en de temperatuur in Kelvin. Het verschil tussen formule (23) en (24) is zeer klein ($\pm 0,05$ op de waarde voor $\log(pO_2)$) en is waarschijnlijk te wijten aan het gebruik van een andere bron voor de waarden van ΔH^0 en ΔS^0 . De pO_2 die afgelezen wordt van het toestel wordt berekend met formule (24) en is dus uitgedrukt in bar. In de besprekingen wordt de waarde vaak geïnterpreteerd als uitgedrukt in atm. De fout die daarbij gemaakt wordt, is zeer klein (vergelijk (22) en (23)).

Uit formule (19) volgt dat een pO_2 lager dan die van de referentie een negatief signaal geeft, een pO_2 hoger dan die van de referentie geeft een positief signaal. Hoe verder de pO_2 van de slak verwijderd is van de pO_2 van de referentie, hoe groter de spanning. Er zal dan ook meer stroom vloeien.

Formules (19) en (24) gelden enkel in het ideale geval. In werkelijkheid zal de absolute waarde van de spanning die gemeten wordt kleiner zijn. Er zijn immers altijd contact- en weerstandsverliezen. Ook polarisatie van de elektroden leidt tot een kleinere celspanning. Over de zoutbrug treedt er ook nog een spanningsval op. Hoe groot deze verliezen zijn is moeilijk te bepalen. Electro-Nite schat dat de contact- en weerstandsverliezen samen voor een potentiaalval van 1 à 2 mV zorgen. De polarisatie van de referentie elektrode (zie [2] p22) is in principe gelijk aan nul. Wanneer er echter te veel zuurstof door het vaste elektrolyt getransporteerd moet worden, kan er toch polarisatie optreden. Men kiest dus best een referentie elektrode met een pO_2 in de buurt van de pO_2 van de slak. Immers hoe verder beide pO_2 's van elkaar verwijderd zijn, hoe meer stroom er vloeit. De weerstandsverliezen worden trouwens ook groter wanneer er meer stroom moet vloeien. De polarisatie van de werkelektrode hangt af van de slak waarin gemeten wordt. Ze wordt geminimaliseerd door het bad te laten ronddraaien en door ervoor te zorgen dat de slak voldoende vloeibaar is. Wanneer de slak te viskeus is, wordt het transport van ionen doorheen de slak immers moeilijker. Ook de polarisatie van de werkelektrode neemt toe wanneer beide pO_2 's verder van elkaar verwijderd zijn. De celspanning is dan groter en er moet meer stroom vloeien. De aan- en afvoer van ionen moet dan sneller gebeuren. Voor enkele waarden van de overspanning is berekend wat de invloed ervan zou zijn op de waarde van $\log(pO_2)$ wanneer er gemeten wordt bij 1200 °C.

Overspanning (mV)	Fout op $\log(pO_2)$
2	0.03
5	0.07
10	0.14

Dit heeft als gevolg dat voor slakken met een pO_2 lager dan de pO_2 van de referentiecel systematisch een iets te hoge pO_2 afgelezen wordt. Voor slakken met een pO_2 hoger dan die van de referentiecel wordt systematisch een te lage pO_2 afgelezen. De pO_2 van de referentie is berekend voor enkele temperaturen binnen het werkingsgebied van de sensor.

T (K)	log(pO_2)
1273	-10,36
1373	-8,95
1473	-7,73
1573	-6,67
1673	-5,73

De onderlinge ligging van de pO_2 's kan ook snel afgelezen worden van het Ellingham diagram.

Deel 2 DE EXPERIMENTEN

De pO_2 van verschillende slakken die afkomstig zijn van processen op Umicore, werd bepaald met de Rapidox. Daarnaast werd er ook geprobeerd de pO_2 van verzadigd loodsilicaat en van een matte te meten.

De Rapidox werd door Heraeus Electro-Nite ontwikkeld voor het meten van de oxidatiegraad van glassmelten. Het systeem bestaat uit een gesloten oven waarin de juiste atmosfeer gecreëerd kan worden, een kroes en een sensor. De eerste experimenten gebeurden op Electro-Nite zelf. Omdat zij niet over de geschikte afzuiging beschikten, werden de overige experimenten op Umicore uitgevoerd. De oven werd geleend van Electro-Nite, de kroezen en de sensoren werden aangekocht.

In dit deel worden eerst de opstelling en het verloop van een meting algemeen beschreven. De sensor, de kroes en de atmosfeer worden daarna in detail besproken omdat ze belangrijk zijn in deze experimenten. Daarna worden de resultaten per slak besproken.

1 De meetopstelling



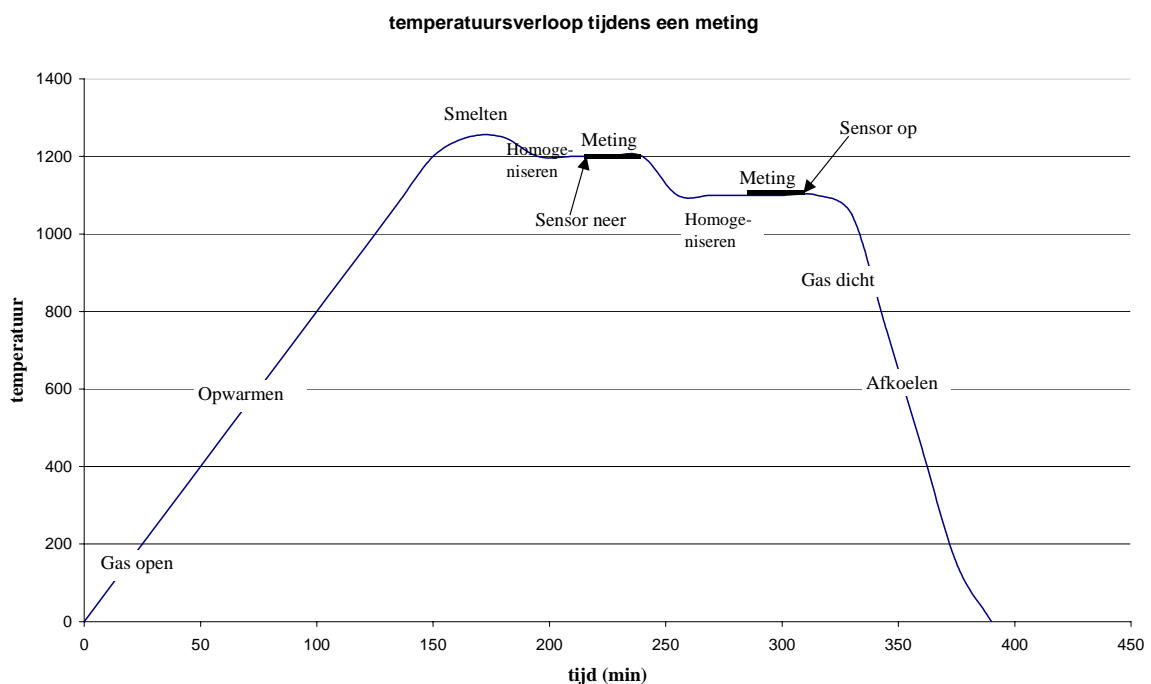
Figuur 5 : De Rapidox meetopstelling

De opstelling bestaat uit de *oven*, de *kroes* die langs onder in de oven geladen kan worden en de *sensor* die bovenaan aan de sensorarm bevestigd wordt. Aan de bovenkant van de oven is een opening met luik voorzien waar de sensor door kan. Wanneer het bad volledig gesmolten is, wordt dit geopend en daalt de sensor tot in het bad. Gedurende de meting draait het bad rond aan 4 toeren per minuut. De sensor die excentrisch ten opzicht van de kroes geplaatst is, beschrijft dan een cirkel in het bad. Dit beperkt polarisatie en verkort de responstijd. Het helpt ook bij het homogeniseren van de slak in de buurt van de sensor. Om het volledige bad te homogeniseren draait hij echter niet snel genoeg. De oven wordt verwarmd met weerstandsverwarming. Een thermokoppel meet de temperatuur van de oven. De temperatuur van de smelt zelf wordt niet gemeten. Achteraan bevindt zich een inlaat voor gas. Op die manier kan de gewenste atmosfeer gecreëerd worden. De gehele opstelling wordt onder een afzuiging geplaatst om schadelijke gassen op te vangen.

Het verloop van de meting kan volledig geprogrammeerd worden via een controlepaneel op de oven of kan manueel gestuurd worden via een computer. De celspanning wordt gemeten in mV met een voltmeter. Uit dit signaal en de temperatuur van de oven wordt automatisch de pO_2 berekend, gebruik makend van formule (24). Op regelmatige tijdstippen (best om de 20 à 25 sec) gebeurt er een uitlezing die bestaat uit een temperatuur, vanwege het thermokoppel, een celspanning in mV vanwege de voltmeter en de berekende pO_2 . Deze waarden verschijnen op de display van de oven en

kunnen ook uitgelezen worden met een computer. Tijdens de stage werd gewerkt met het Windows-programma *Hyperterminal*. Er is ook gestart met het ontwerpen van een meer gebruikersvriendelijk *Labview* programmaatje dat het verloop van temperatuur en pO_2 visualiseert op een grafiek. Het programma staat echter nog niet helemaal op punt.

2 Verloop van een meting

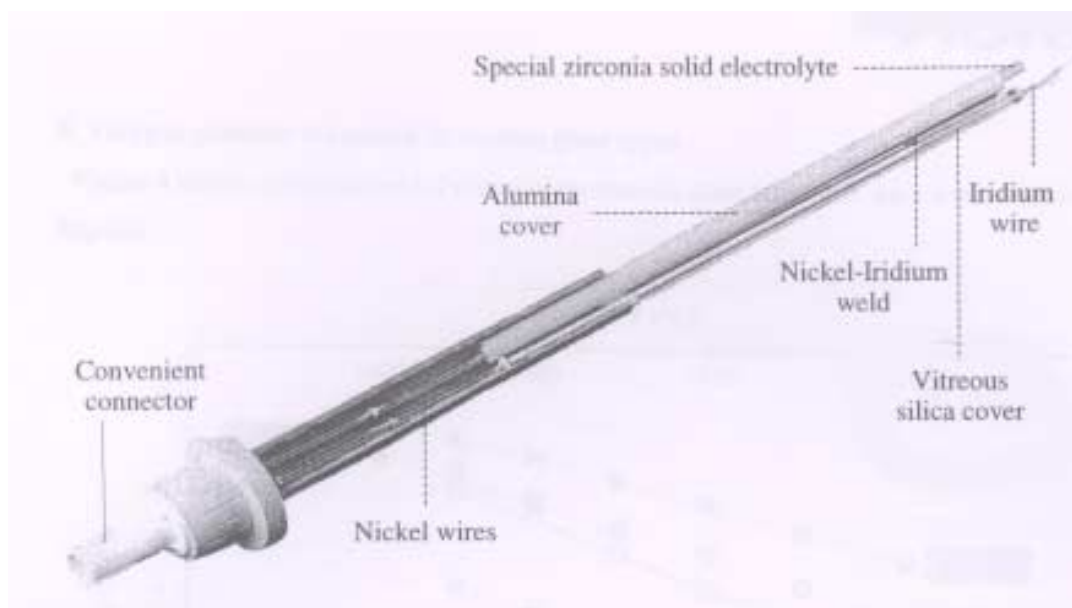


Figuur 6: Verloop van een meting

De kroes wordt gevuld met de slak en in de oven geplaatst. Wanneer de oven terug dicht is wordt de gasklep geopend en wordt de oven opgewarmd aan 7 à 8 °C per minuut tot de smelttemperatuur bereikt is. Voor de meeste proeven werd de smelttemperatuur 50 °C hoger gekozen dan de meettemperatuur. De oven wordt dan ongeveer een kwartier op deze temperatuur gehouden. Vervolgens laat men de temperatuur van de oven terug dalen tot de meettemperatuur. Daarna wacht men nog eens 15 à 20 min om er zeker van te zijn dat de gehele slak zich op de meettemperatuur bevindt (de temperatuur die uitgelezen wordt is immers de temperatuur van de oven en niet van de smelt zelf). Nu kan er gemeten worden. Het luik aan de bovenkant van de oven wordt

geopend en de sensor daalt tot in het bad. De referentiecel heeft even tijd nodig om de temperatuur van het bad aan te nemen, maar binnen de vijf minuten krijgt men een constante waarde voor de pO_2 . Hoelang er gemeten kan worden met een zelfde sensor is afhankelijk van de slak en van de meettemperatuur. Indien men dit wenst kan men bij een tweede temperatuur meten. De oven wordt verwarmd of afgekoeld tot de gewenste temperatuur. Eens de oven deze temperatuur bereikt heeft, moet er nog een half uur (bij een daling van $100\text{ }^\circ\text{C}$) gewacht worden vooraleer er gemeten kan worden om er zeker van te zijn dat het bad zelf de gewenste temperatuur heeft. Als de sensor stuk is of als men wenst te stoppen met meten laat men de sensor terug naar boven komen en wordt het luik terug gesloten. Als alle metingen uitgevoerd zijn, wordt de gasklep gesloten en wordt de oven gekoeld. Na afkoeling wordt de kroes uit de oven gehaald en wordt er een monster uit de bulk genomen voor analyse.

3 De sensor



Figuur 7 : De rapidox sensor

Bij het meten wordt enkel de tip van de sensor in de slak gedompeld. Deze bestaat uit de Iridium werkelektrode en het vaste elektrolyt ZrO_2 . De referentiecel, een mengsel van Ni en NiO, zit binnen in het vaste elektrolyt. Er wordt een Iridium elektrode gebruikt en geen Platinum omdat de eerste een veel kortere responstijd heeft. De Iridium elektrode wordt bedekt met glas om hem te isoleren van de lucht. De pO_2 van de lucht zou de meting beïnvloeden. De gehele sensor is zo thermoshock bestendig mogelijk

ontworpen: Silica omhulsel voor de Ir-elektrode, alumina omhulsel voor de Ni-elektrode, partieel gestabiliseerd ZrO₂ (zie Deel1, hoofdstuk 4).

De sensor kan heel eenvoudig bovenaan aan de sensorarm bevestigd worden. Voor elke meting moet een nieuwe sensor gebruikt worden. In glassmelten kan meerdere uren gemeten worden. In slakken wordt de sensor sneller aangetast.

Een sensor met een Ni/ NiO referentiecel meet nauwkeurig in het temperatuursgebied tussen 1050 °C en 1400 °C. Voor hogere temperaturen (tot 1650 °C) bestaan er sensoren met een Mo/MoO₂ referentiecel. Voor het meten van zeer lage pO₂'s kan eventueel een sensor met een Cr/Cr₂O₃ referentiecel gemaakt worden. Voor het meten van hoge pO₂'s kan in principe gedacht worden aan een referentiecel met Pb/PbO of Cu/Cu₂O. Electro-Nite heeft nog niet gewerkt met deze referentiecellen en zou ook liever het aantal verschillende soorten sondes beperkt houden. Uit ervaring weten ze wel dat een vloeibare referentie elektrode minder performant is, vooral in antwoordtijd.

4 De kroes

De eigenlijke kroes waarin de slak gesmolten wordt, past op een opvangkroes. Indien de kroes langs onder barst kan de slak hierin opgevangen worden zodat de refractaire bekleding van de oven niet beschadigd wordt. Kroes en opvangkroes draaien mee met de bodem van de oven.

Er zijn alumina (Al₂O₃) en silica (SiO₂) kroezen. Voor de meeste slakken is een silica kroes niet aangewezen omdat ze heel gemakkelijk silica oplossen. Ook de alumina kroezen bevatten een weinig silica als onzuiverheid. Wanneer dit oplost in de slak, verliest de kroes een groot deel van haar mechanische sterkte. Hoe snel de kroes aangetast wordt hangt af van de samenstelling van de slak en van de temperatuur. Slakken die nog veel vrije PbO, ZnO of FeO bevatten zijn agressiever omdat deze oxiden zeer stabiele silicaten (vb PbO.SiO₂) vormen. In zeer agressieve slakken of bij zeer hoge temperaturen zal ook de alumina oplossen in de slak.

De alumina kroezen zijn thermoshock gevoelig. De opwarming moet dus traag gebeuren, ongeveer 7 °C per minuut, anders barst de kroes. Wanneer de kroes barst wil dit nog niet zeggen dat de slak eruit loopt. Tijdens het opwarmen zet de kroes immers uit en worden de barsten dichtgedrukt. De slak kan wel gemakkelijker (sneller) door de kroes dringen ter hoogte van een barst.

Het bad moet (in gesmolten toestand) tot aan de kraag van de kroes komen. Dan kan de sensortip voldoende ver in de slak zakken. De slak is best niet te fijn gegraneerd want dan neemt het volume te sterk af tijdens het smelten.

5 De atmosfeer

Controle van de atmosfeer is zeer belangrijk bij deze experimenten. Zuurstof uit de atmosfeer lost gemakkelijk op in het bovenste laagje van de slak. En daar wordt ook gemeten.

Er wordt gewerkt met een stikstofatmosfeer. De stikstof heeft een zuiverheid van 99.8% en bevat dus nog wat onzuiverheden waaronder enkele ppm O_2 . Ook op andere manieren kan er gemakkelijk O_2 binnen dringen in de oven. Onderaan is de oven bijvoorbeeld niet volledig dicht, de bodem moet immers kunnen ronddraaien. Tussen de lading zit ook heel wat O_2 ingesloten. Hierdoor is het bijna niet mogelijk om een atmosfeer in de oven te creëren met een pO_2 die lager is dan 10^{-3} . Bij slakken met een lage pO_2 (lager dan 10^{-6}) wordt de meting beïnvloedt door de zuurstof in de atmosfeer. Dit wordt opgelost door een beetje koolstof aan de slak toe te voegen voordat de kroes in de oven geplaatst wordt. De koolstof die nog vast is bij de meettemperaturen en een lagere dichtheid heeft dan de slak, drijft op het bad. Dit koolstoflaagje beschermt de slak tegen indringende zuurstof door ermee te reageren (CO is stabielere dan de meeste metaaloxiden in de slak). De koolstof blijkt de meting niet te beïnvloeden (zie hoofdstuk 6, slak 4).

6 Resultaten

De resultaten worden per slak besproken en niet in de volgorde waarin de metingen zijn uitgevoerd. De slakken werden genummerd. In appendix A kan men de overeenkomstige naam en chemische analyse van de slakken vinden. Voor elke slak worden volgende punten besproken.

- juistheid van de meting
- stabiliteit en nauwkeurigheid van het signaal
- invloed van de atmosfeer
- de invloed van de samenstelling (vooral het Pb-gehalte) van de slak op de aantasting van de sensor en de kroes

6.1 Slak 1

De eerste metingen op deze slak gebeurden op Electro-Nite. Daar werd een atmosfeer van stikstof met 5% waterstof gebruikt. Hierdoor mocht de gasklep pas bij $800^\circ C$ geopend worden (bij lagere temperaturen ontbrandt de waterstof niet spontaan en hoopt

deze zich op in de oven. Eens bij hogere temperaturen is er dan een te hoge concentratie aan waterstof in de oven. Dit kan een explosie veroorzaken).

Er werd opgewarmd aan 20 °C/min. Dit is veel te snel. De kroes was onderaan gebarsten maar de slak is er niet uitgelopen.

De pO₂ werd gemeten bij 1200°C en bij 1100°C. Bij 1200 °C werd een pO₂ gemeten die gelijk is aan 10^{-8,4}. Het signaal is zeer stabiel. Er kon meer dan een uur gemeten worden met dezelfde sensor. Na deze meting was de sensortip wel sterker aangetast dan men gewoon is bij het meten in glassmelten. (Eigenlijk is dit één van de minst agressieve slakken. In andere slakken wordt de sensor nog meer aangetast)

Bij 1100 °C was de pO₂ ongeveer gelijk aan 10^{-9,2}, maar er waren meer en grotere afwijkingen en de Ir draad brak tijdens het meten. Waarschijnlijk was de slak al te viskeus bij deze temperatuur.

Er werd een bemonsteringsinterval gekozen van 2 seconden. Dit is niet nodig. Eventueel optredende reacties in de slak verlopen veel trager. Bovendien heeft men op het einde zoveel waarden dat het moeilijk wordt om er nog mee te werken (daarom is er ook geen grafiek van deze meting toegevoegd).

Atmosfeer	Stikstof met 5% waterstof	Beïnvloedt de meting
Opwarmingsnelheid	20°C/min	Kroes barst
Aantasting van kroes en sensor		Meer dan in glas

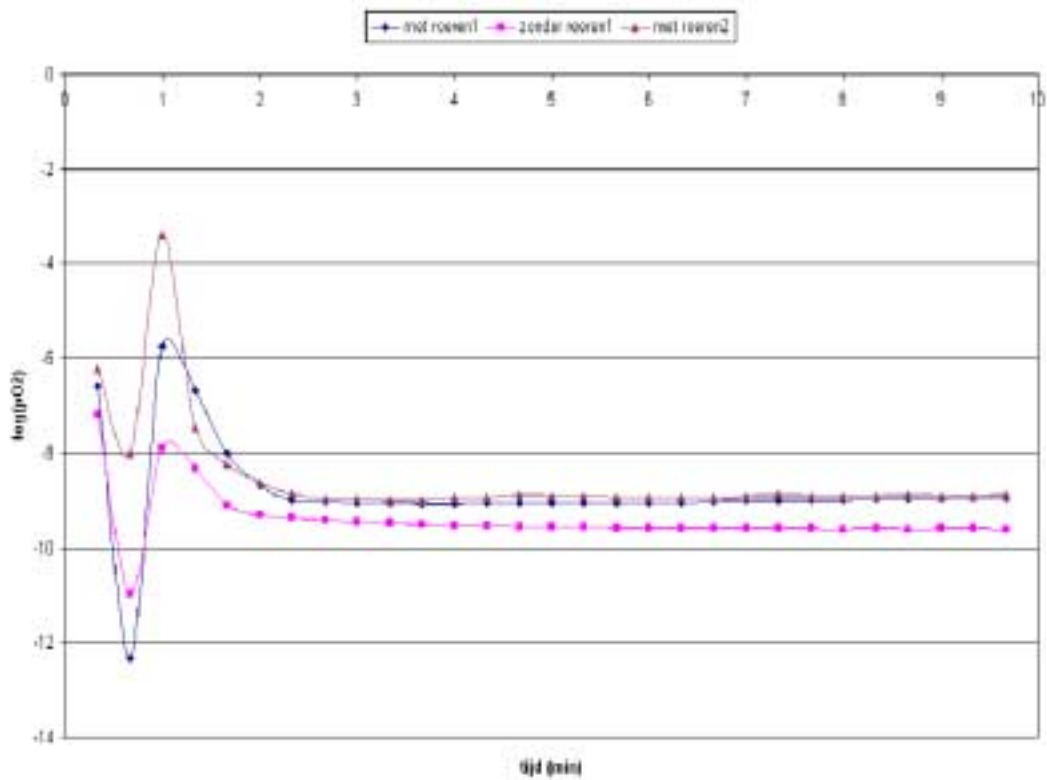
Temperatuur	1100 °C	1200 °C
Log(pO₂)	-9,2	-8,4

Een staal van dezelfde slak werd later nog eens gemeten op Umicore. Ditmaal werd gemeten in een stikstofatmosfeer met een zuiverheid van 99,8% en het bad werd afgedekt met een laagje koolstof. De kroes werd tot boven gevuld zodat de sensor zeker in de slak meet en niet in het laagje koolstof. Technisch was het niet mogelijk een mengsel van stikstof met 5% waterstof, hetzelfde mengsel als op Electro-Nite, te gebruiken. Op Umicore moeten stikstof en waterstof apart getapt en vervolgens nog gemengd worden vóór het gas in de oven stroomt. De gasklep van de oven laat slechts een klein debiet door (ongeveer 200 l/h). Het debiet aan waterstof dat getapt moet worden om de juiste samenstelling (omwille van veiligheid mag het gas maximaal 5% waterstof bevatten) te verkrijgen, is veel te klein om geregeld te kunnen worden.

Er werd opgewarmd aan 8°C per minuut. Nu waren er geen barsten in de kroes.

Bij 1200°C was de pO_2 gelijk aan 10^{-9} . Op Figuur 8 zijn drie metingen te zien. Twee van de metingen liggen zeer dicht bij elkaar. De andere werd uitgevoerd zonder dat het bad ronddraait. De belangrijkste reden van de afwijking is waarschijnlijk een plaatselijke heterogeniteit of een beetje koolstof uit het koolstoflaagje die in de buurt van de sensortip blijven zitten doordat het bad niet geroerd wordt. Ook de polarisatie neemt toe wanneer er niet geroerd wordt. Polarisation alleen zou echter een afwijking naar boven geven (zie deel 1, hoofdstuk 4). De invloed van de polarisatie kan hier dus verwaarloosd worden ten opzichte van de invloed van heterogeniteiten. Op de grafiek is ook te zien dat het signaal reeds stabiel is na drie minuten.

Er werd opnieuw geprobeerd bij 1100°C te meten. De pO_2 lag rond $10^{-10.8}$. Ook nu was er een vrij grote spreiding op de waarden (log(pO_2) lag tussen -9,2 en -11,4).



Figuur 8: pO_2 -meting in slak 1 bij 1200 °C. Invloed van het roeren.

Atmosfeer	Stikstof + koolstoflaagje	Ok
Opwarmsnelheid	8 °C/min	Ok
Aantasting van sensor en kroes		Meer dan in glas

Temperatuur	1100 °C	1200 °C
Log(pO₂)	-10,8	-9

De waarden bekomen in de proef met het koolstoflaagje op het bad zijn lager dan die bekomen in de eerste proef met als atmosfeer een mengsel van stikstof met 5% waterstof.

Men weet (door te redeneren op chemische analyses, zie deel 1, hoofdstuk 3) dat de pO₂ van deze slak zich tussen 10⁻⁸ en 10⁻¹² bevindt bij 1100 °C. Ook werd er eerder al [3] een correlatie opgesteld tussen de hoeveelheid Pb in de slak en de pO₂ van het proces.

$$\log(pO_2) = \frac{-29950}{T} + 2,33 \cdot \log(\%Pb) + 9,9$$

De hoeveelheid Pb in de slak is ongeveer 2,5%. Op basis van de formule wordt dan een pO₂ rond 10^{-9,5} verwacht (bij 1200 °C). De waarden bekomen in de proef met het koolstoflaagje op het bad, liggen in de buurt. De waarden bekomen in de eerste proef zijn waarschijnlijk iets te hoog. Ondanks de aanwezigheid van waterstof die kan reageren met zuurstof, bevatte de atmosfeer in de oven nog te veel zuurstof die kon oplossen in de slak.

De meting verloopt optimaal bij 1200 °C. Op Umicore is men echter meer vertrouwd met een waarde voor de pO₂ uitgedrukt bij 1100 °C. Deze kan benaderend berekend worden via een koppel M/MO met een ontbindingsdampdruk in de buurt van de pO₂ van de slak. Voor elk koppel M/MO dat zich in de slak bevindt, is de pO₂ gelijk aan 10⁻⁹. Via de evenwichtsconstante (2) ligt de verhouding van de activiteiten dan vast. Voor een koppel met een ontbindingsdampdruk in de buurt van de pO₂ van de slak is de temperatuursafhankelijkheid van de verhouding van de activiteiten zeer klein. Er geldt dan

$$K_{1200} \cdot pO_2(1200) = K_{1100} \cdot pO_2(1100)$$

Bij deze pO₂ bijvoorbeeld kan het koppel Ni/NiO genomen worden. De pO₂ bij 1100 °C is dan gelijk aan 10^{-10,2}.

6.2 Slak 2

Dit is een slak die vroeger gebruikt werd om beton op te vullen of dijken te versterken. Omwille van het milieu moet het loodgehalte dan zo laag mogelijk zijn. De slak werd dus zo ver mogelijk gereduceerd om zoveel mogelijk lood eruit te verwijderen.

Deze slak werd op Electro-Nite gemeten. Ze werd opgewarmd in een stikstofatmosfeer met 5% waterstof. De opwarmingssnelheid was 20°C per minuut. De kroes barstte dan ook onderaan tijdens het opwarmen maar is niet uitgelopen. Ter hoogte van de barsten was de slak wel ver doorheen de kroes gedrongen. Als de meting langer geduurd had, zou de kroes het begeven hebben. Hoewel deze slak minder agressief is dan de hoogovenslak (ze bevat minder PbO en ZnO) was de kroes dus toch veel verder aangetast omwille van de hogere temperatuur waarbij gewerkt werd.

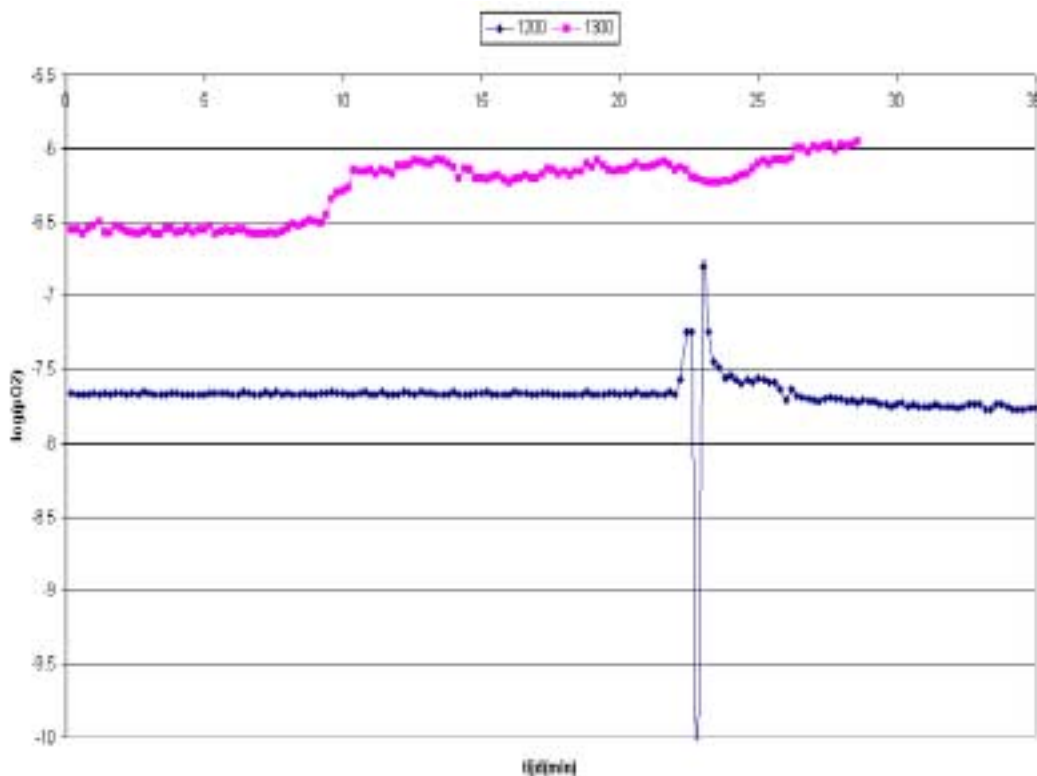
Het smeltpunt van deze slak ligt hoger dan het smeltpunt van slak 1. Daarom werd er gemeten bij 1200°C en bij 1300°C. Bij 1300°C werd een pO_2 gelijk aan $10^{-6.6}$ gemeten. Figuur 9 toont het verloop van de meting. Na tien minuten stijgt de pO_2 plots en het signaal wordt minder stabiel. Vermoedelijk was de sensor hier al aangetast. Doordat de silica rond de Ir-elektrode oplost, komt de elektrode in contact met de atmosfeer waarin een hogere pO_2 heerst dan in de slak. De werkelektrode heeft dan een potentiaal die zich bevindt tussen die van de slak en die van de atmosfeer. Na ongeveer 25 minuten wijkt het signaal helemaal uit. 1300 °C is dus een te hoge temperatuur om nog goed te kunnen meten in deze slak.

Bij 1200°C is het signaal zeer stabiel. Er kan ook veel langer gemeten worden. De piek op de grafiek is waarschijnlijk afkomstig van een insluitel in de slak. Het signaal kan zich snel terug herstellen. Volgens deze meting zou de pO_2 gelijk zijn aan $10^{-7.7}$.

Bij 1100°C was de slak al te viskeus om nog te kunnen meten.

De waarden voor de pO_2 zijn veel te hoog. Ze zouden lager moeten zijn dan die van slak 1. Het mengsel met 5% waterstof verwijdert dus niet voldoende zuurstof uit de atmosfeer.

De levensduur van de sensor neemt snel af bij een hogere temperatuur (wanneer er gemeten wordt bij 1300 °C is de sensor al na 10 minuten stuk).



Figuur 9: pO₂-meting in slak 2 bij 1200 °C en 1300 °C.

Atmosfeer	Stikstof met 5% waterstof	Beïnvloedt de meting
Opwarmingsnelheid	20°C/min	Resultaat: kroes barst
Aantasting van de sensor en de kroes		Weinig bij 1200 °C (veel meer bij 1300 °C)
Temperatuur	1200 °C	1300 °C
Log(pO₂)	-7,7	-6,6

6.3 Slak 3: Gereduceerde slak

Slak 2 zelf werd niet opnieuw gemeten. Wel werd een monster van slak 1 zo ver mogelijk gereduceerd, namelijk totdat het smeltpunt te hoog wordt (het werkingsgebied van de Rapidox met een Ni/NiO referentie ligt tussen 1050 °C en 1400 °C). De werkwijze voor de reductie wordt beschreven in [1].

Deze proef moest twee maal uitgevoerd worden. De eerste keer werd gewerkt met een stikstofatmosfeer zonder koolstoflaagje op het bad. De bekomen waarden voor de pO₂ waren veel te hoog. Bovendien werd er toen verwarmd tot 1400 °C. Bij deze

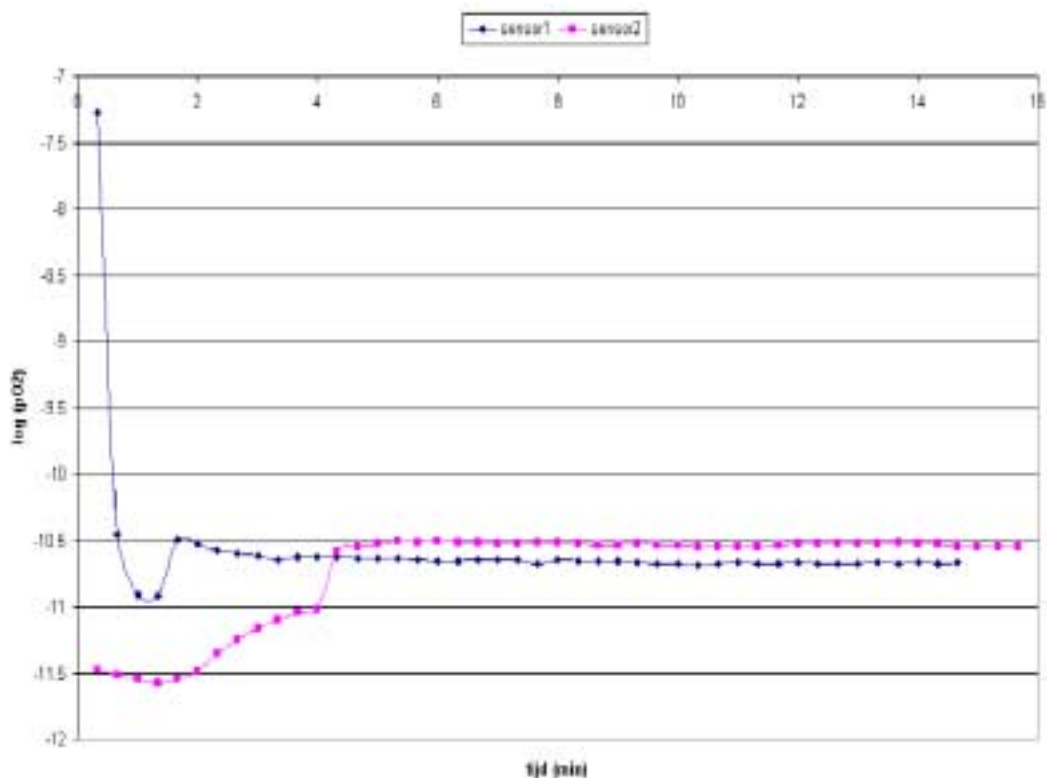
temperatuur wordt de kroes zeer snel aangetast, zelfs in deze weinig agressieve slak. De kroes is uitgelopen.

De tweede maal lag er wel een koolstoflaagje op het bad. Er werd opgewarmd aan 8 °C per minuut.

De slak bleek nog voldoende vloeibaar te zijn bij 1200 °C (zie ook [1]) om te kunnen meten. Zoals op Figuur 10 te zien is, was het mogelijk een snelle (na 4 minuten) en nauwkeurige meting te doen. De pO_2 is ongeveer gelijk aan $10^{-10,6}$. Dit is lager dan die van slak 1 zelf. In die zin voldoet het resultaat. In het verslag over de reductie staat echter dat er een laagje ijzer gevormd was. Dit wil zeggen dat de pO_2 lager moet zijn dan de ontbindingsdruk van FeO. Men zou dan eerder een pO_2 in de buurt van 10^{-12} verwachten.

De sensor gaf zeer lang (meer dan een uur) een stabiel signaal. Er zitten immers bijna geen silicaatvormende oxiden meer in de slak die het silica omhulsel rond de Iridium draad oplossen.

Bij 1150°C was de slak al te viskeus om nog te meten.



Figuur 10 : pO_2 -meting van slak 3 bij 1200°C.

Atmosfeer	Stikstof(99,8%)+koolstof-laagje	ok
Opwarmsnelheid	8 °C/min	ok
Aantasting van kroes en sensor		Beperkt bij 1200 °C.

Temperatuur	1200 °C
Log(pO₂)	-10,6

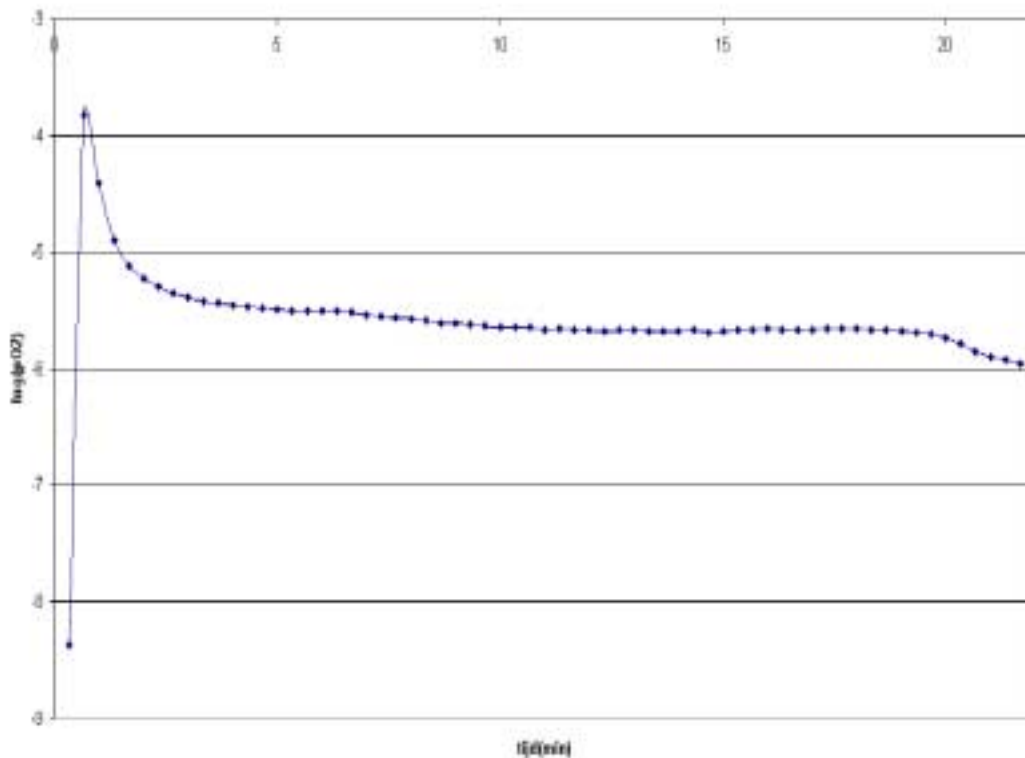
6.4 Slak 4

Van deze slak weet men dat de pO₂ in de buurt van 10⁻⁶ ligt. De slak is gemeten met en zonder koolstoflaagje op het bad.

Bij de eerste meting lag er geen koolstoflaagje op het bad. De oven werd wel gevuld met stikstofgas. Er werd opgewarmd aan 10°C/min. Dit bleek nog iets te snel te zijn. De kroes barstte tijdens het opwarmen.

Er is gemeten bij 1200°C en bij 1250°C. Bij 1250°C (zie Figuur 11) is het signaal nooit helemaal stabiel. Er kan wel een zinvolle waarde afgelezen worden maar het signaal blijft (weliswaar zeer traag) dalen. De pO₂ is ongeveer gelijk aan 10^{-5,6}. Misschien is het gewoon een minder goede sensor. Bij het meten in matte (zie paragraaf 6.8) komt hetzelfde fenomeen voor. Het is spijtig dat beiden slechts gemeten zijn met één sensor. Na 20 minuten begeeft de sensor het al (zie ook Figuur 11). De sensortip was erg beschadigd. Deze temperatuur is te hoog om optimaal te kunnen meten.

De meting bij 1200°C is mee opgenomen in Figuur 12. Op die manier is het duidelijk dat het resultaat van deze meting niet verschilt van de resultaten bekomen met een koolstoflaagje op het bad. De pO₂ was 10^{-6,5}.



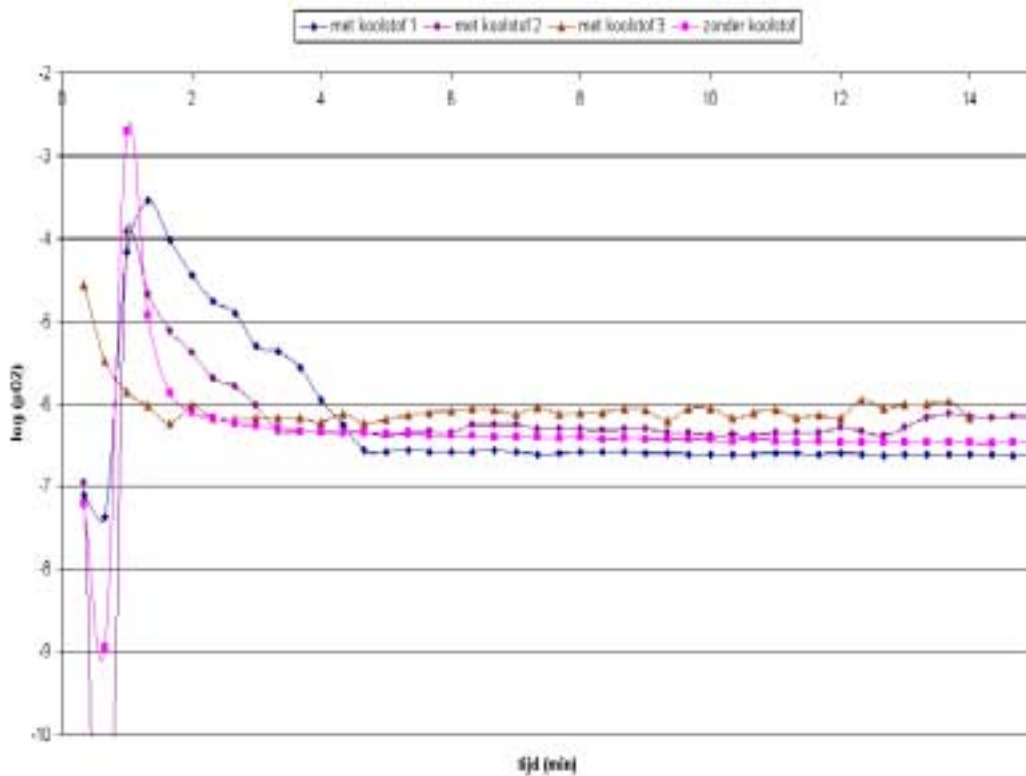
Figuur 11: pO₂-meting van slak 4 bij 1250°C, zonder koolstoflaagje op het bad

Atmosfeer	Stikstof (99,8%)	ok
Opgwarmingssnelheid	10°C/min	te snel

Temperatuur	1200 °C	1250 °C
Log(pO₂)	-6,5	-5,6

De tweede meting gebeurde met een koolstoflaagje op het bad. Het bad wordt opgewarmd aan 7°C/min. De kroes is niet gebarsten tijdens het opwarmen.

Nu werd er enkel gemeten bij 1200°C. Er werden drie sensoren gebruikt. Zoals op Figuur 12 te zien is, duurt het ongeveer 5 minuten vooraleer de pO₂ kan afgelezen worden. De pO₂ varieert tussen 10^{-6,7} en 10^{-6,2}. De waarde -6,5, gemeten in de eerste proef, ligt ertussenin. Hieruit mag besloten worden dat de onzuiverheden in de stikstof de meting niet meer beïnvloeden bij deze pO₂. Anderzijds wil dit ook zeggen dat het laagje koolstof geen invloed heeft.



Figuur 12: pO₂-meting in slak 4 bij 1200 °C, met en zonder koolstoflaagje op het bad.

Atmosfeer	Stikstof (99,8%) + koolstoflaagje	Het koolstof laagje is niet nodig
Opwarmingssnelheid	7°C/min	ok

Temperatuur	1200 °C
Log(pO₂)	-6,4

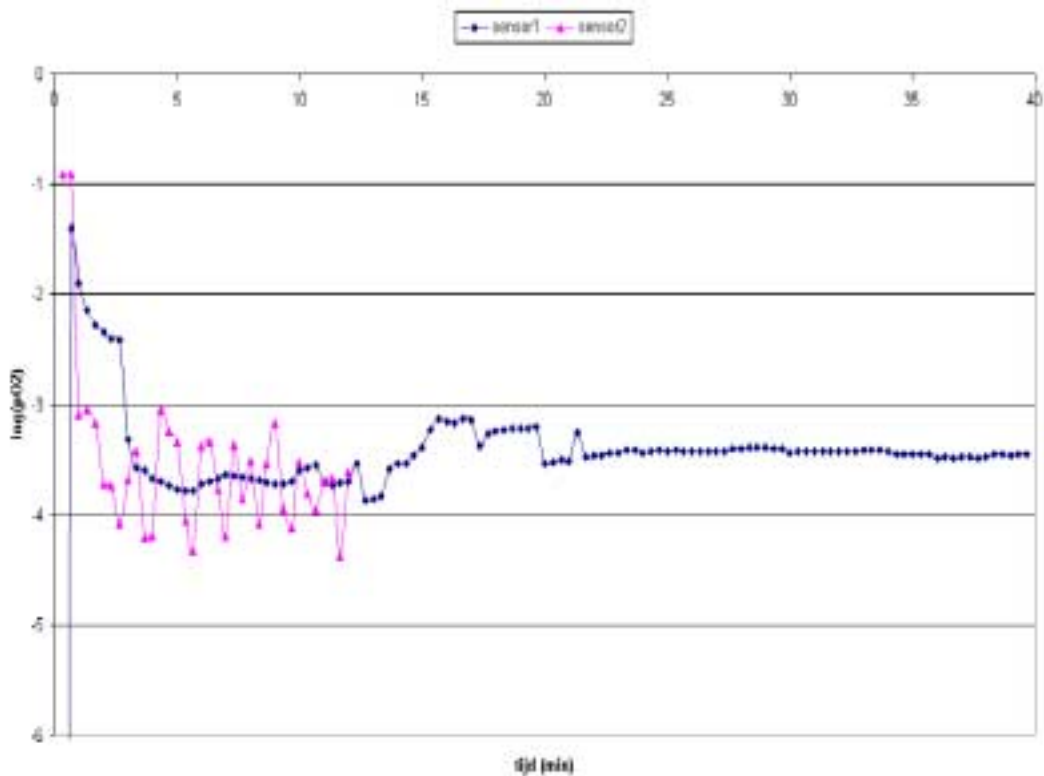
Deze slak bevat meer PbO dan slak 1. Dit is duidelijk te merken. De sensor en de kroes worden sneller aangetast. De silica bescherming rond de Iridiumdraad lost op. Ook de kroes was duidelijk aangetast. De slak was in de kroes gedrongen. Hoelang gemeten kan worden, hangt sterk af van de temperatuur. Bij 1250 °C kon er slechts 20 minuten gemeten worden. Bij 1200 °C kon er altijd langer dan 30 minuten gemeten worden maar de sensor werd altijd al uit de slak gehaald vooraleer hij stuk ging.

Aantasting van sensor en kroes	sterk
---------------------------------------	-------

6.5 Slak 5

Deze slak werd gemeten in een stikstofatmosfeer zonder koolstoflaagje op het bad omdat er toch een vrij hoge pO_2 verwacht wordt. De opwarmingssnelheid was 10°C per minuut. Bij deze opwarmingssnelheid barst de kroes.

Bij 1200°C wordt een pO_2 gemeten die gelijk is aan $10^{-3.7}$. Dit ligt in de buurt van wat verwacht werd. Figuur 13 toont het verloop van de meting. Met de tweede sensor werd eerst geprobeerd bij 1100°C te meten. (Dit gaf geen zinvol resultaat. De slak was waarschijnlijk al te viskeus.) Deze sensor was dus reeds beschadigd voordat hij aan de meting begon die afgebeeld is op de figuur. Het signaal is dan ook erg onstabiel maar schommelt wel nog rond de juiste waarde. De eerste sensor ging waarschijnlijk stuk na 15 minuten. Op Figuur 13 is te zien dat de pO_2 daar plots stijgt. De silica bescherming is plaatselijk volledig opgelost. De Ir-elektrode komt dan in contact met de atmosfeer, waarin een hogere pO_2 heerst die de meting beïnvloedt.



Figuur 13: pO_2 -meting van slak 5 bij 1200°C .

Na de meting was de kroes sterk aangetast. De slak is volledig door de kroes gedrongen en de kroes, die ook al gebarsten was bij het opwarmen, is leeggelopen. De sensoren werden ook sterk aangetast.

Atmosfeer	Stikstof (99,8%)	ok
Opwarmingsnelheid	10°C/min	Kroes barst
Aantasting van sensor en kroes		Zeer sterke aantasting

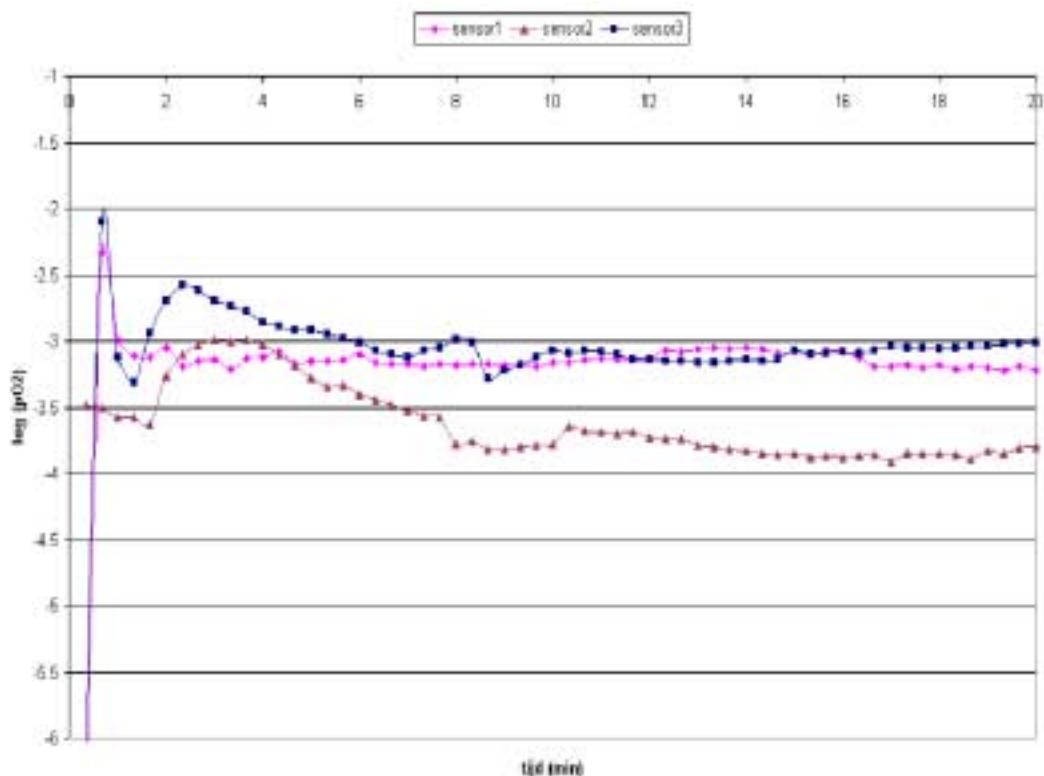
Temperatuur	1200 °C
Log(pO₂)	-3,7

6.6 Slak 6

Dit is een zeer agressieve slak. Daarom werd ze in een andere kleinere en zuiverdere alumina kroes gesmolten. Deze kroes wordt in een gewone kroes geplaatst. Indien de eerste kroes het begeeft, kan de tweede de slak opvangen. De duur van de proef wordt ook zo kort mogelijk gehouden. Vermits er een hoge pO₂ verwacht wordt, volstaat een stikstofatmosfeer. De oven wordt opgewarmd aan 7°C/min. Na de proef (ze duurde ongeveer 3 uur) was de slak inderdaad volledig in de eerste kroes gedrongen. Ze was er nog niet uitgelopen.

Tijdens productie wordt de slak getapt bij een temperatuur rond 1000 °C. Bij 1100 °C is ze dus zeker voldoende vloeibaar en het heeft dus geen zin van te meten bij een hogere temperatuur waarbij de sensor en de kroes nog sneller worden aangetast. De pO₂ is ongeveer 10^{-3,2} bij 1100°C. Op Figuur 14 is te zien dat er een grote spreiding op de metingen zit. Om deze meting te vergelijken met de eerdere metingen wordt de pO₂ bij 1200 °C berekend op de manier die beschreven wordt in paragraaf 6.1. (Voor deze pO₂ wordt best gewerkt met het koppel Cu/Cu₂O). Dit geeft een pO₂ die gelijk is aan 10^{-2,6} bij 1200 °C wat hoger is dan de pO₂ van slak 5, zoals men reeds vermoedde. De meting is dus nog steeds consistent met de andere metingen.

Na de meting was de sensor sterk aangetast. Het silica rond de Iridium draad was volledig opgelost. Dit verklaart waarschijnlijk de grote spreiding op de resultaten.



Figuur 14 : pO₂-meting van slak 6 bij 1100 °C

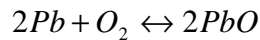
Atmosfeer	Stikstof (99,8%)	Ok
Opwarmingnelheid	7°C/min	Ok
Aantasting van sensor en kroes		zeer sterke aantasting

Temperatuur	1100 °C
Log(pO₂)	-3,2

6.7 Loodsilicaat verzadigd aan silica

Uit de vorige proeven is het duidelijk dat de sensor zinvolle waarden geeft die zeker in de buurt van de werkelijke waarden liggen. Maar vermits de pO₂ van de slakken niet exact geweten is, kan er niet echt geoordeeld worden over de juistheid van de meting.

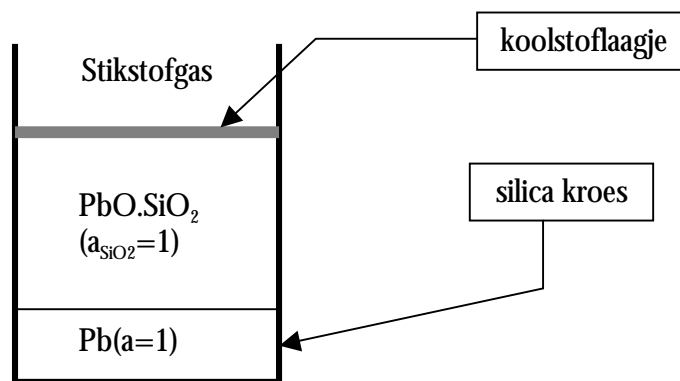
De pO₂ van het systeem Pb met PbO.SiO₂ verzadigd aan SiO₂ kan theoretisch berekend worden. Neem de reactie



met een evenwichtsconstante

$$K = \frac{a_{PbO}^2}{a_{Pb}^2 \cdot pO_2}$$

Men weet dat de activiteit van PbO in verzadigd PbO.SiO₂ constant is (met de temperatuur) en gelijk is aan 0,016. Het zuivere Pb heeft een activiteit gelijk aan 1. De pO₂ van dit systeem is dan 10^{-10,3} bij 1100 °C.



Figuur 15: Proefopstelling voor het meten van de pO₂ van het systeem Pb met verzadigd Pb.SiO₂.

Figuur 15 toont de proefopstelling. In deze proef wordt een silica kroes gebruikt. Het loodsilicaat is toch verzadigd aan silica. De kroes lost dus niet op. Een alumina kroes zou wel kunnen oplossen en het loodsilicaat vervuilen. De oplosbaarheid van SiO₂ in PbO stijgt met de temperatuur. Men moet er dus wel zeker van zijn dat het loodsilicaat verzadigd is bij de temperatuur waarop gemeten wordt.

Tijdens de proef is de kroes omgevallen en er konden geen metingen meer gebeuren. Het kan interessant zijn deze proef te herhalen.

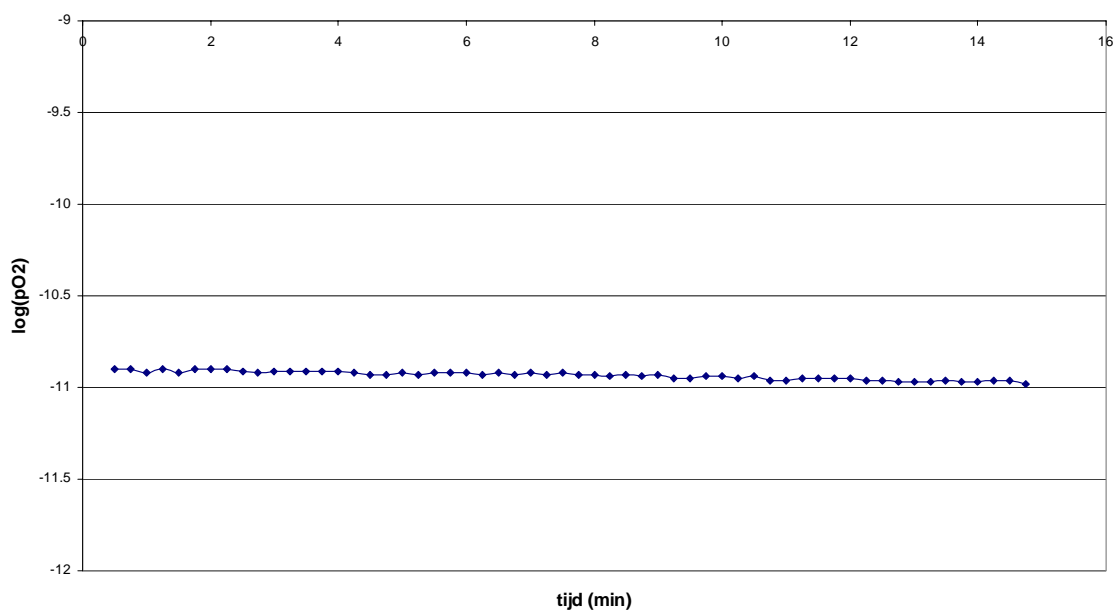
6.8 Matte

Er is ook getest of de sensor de pO₂ van een matte kan meten. Dit gebeurde voor een matte afkomstig van hetzelfde proces als slak 1.

Er wordt een alumina kroes gebruikt. De opwarmingsnelheid is 8°C per minuut. De oven wordt gevuld met stikstof en het bad is bedekt met een laagje koolstof.

Er wordt gemeten bij 1100 °C. De pO_2 is 10^{-11} . Op Figuur 16 is te zien dat er op het signaal weinig schommelingen zitten. Het blijft wel, weliswaar zeer traag, dalen. Ook dit resultaat ligt in de buurt van wat men verwachtte. Het is wel lager dan de pO_2 die gemeten werd in slak 1. Deze was $10^{-10,2}$. Beide stalen zijn wel niet afkomstig van dezelfde lading en vermits de pO_2 niet gemeten wordt tijdens de productie, wordt er niet altijd even ver gereduceerd. Bovendien is het niet zeker dat de slak en de matte onderling in evenwicht zijn op het moment van de tapping.

De sensor en de kroes worden bijna niet aangetast.



Figuur 16 : pO₂-meting van matte bij 1100 °C

Atmosfeer	Stikstof (99,8%) +koolstoflaagje	ok
Opwarmsnelheid	8 °C/min	ok
Aantasting van sensor en kroes		bijna geen

Temperatuur	1100 °C
Log(pO₂)	-11

7 Algemene conclusies en verdere bedenkingen bij de experimenten

In onderstaande tabel worden de belangrijkste resultaten, bekomen tijdens deze stage, samengevat. De waarden in *italic* zijn berekende waarden voor de pO_2 (deze werden berekend zoals uitgelegd werd in Deel 2, paragraaf 6.1). De waarden voor de spreiding en voor de levensduur van de sensor zijn louter indicatief. Er zijn te weinig metingen uitgevoerd om dit nauwkeurig te kunnen bepalen.

Slak					
<i>Slak 2</i>	<i>Slak 3</i>	<i>Slak 1</i>	<i>Slak 4</i>	<i>Slak 5</i>	<i>Slak 6</i>
pO_2 bij 1200 °C					
?	-10,6	-9	-6,3	-3,7	-2,6
pO_2 bij 1100 °C					
?	-12	-10,2	-7,2	-4,3	-3,2
Spreiding op de meting					
0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,6
Optimale meettemperatuur					
1200 °C	1200 °C	1200 °C	1200 °C	1200 °C	1100 °C
Stikstofatmosfeer					
Met koolstof	Met koolstof	Met koolstof	Zonder koolstof	Zonder koolstof	Zonder koolstof
Agressiviteit van de slak tov de kroes en de sensor					
Weinig	Weinig	Meer	sterk	Zeer sterk	Zéér sterk
Levensduur van de sensor					
> 1 uur	> 1 uur	> 1 uur	> 30 min	15min	15min

Het is dus mogelijk de pO_2 van slakken te meten met de Rapidox van Electro-Nite. Dit gebeurde tijdens deze stage voor slakken waarvan de pO_2 ligt tussen 10^{-11} en 10^{-3} . De waarden zijn goed reproduceerbaar en liggen zeker in de buurt van de werkelijke waarde. Hoe goed ze de werkelijke waarde benaderen kan nog niet gezegd worden. De beste nauwkeurigheid wordt behaald voor slakken 1 en 3 (en waarschijnlijk ook voor slak 2). In slakken met een hogere pO_2 presteert de sensor iets minder goed omdat hij veel sneller wordt aangetast.

Voor elke slak is er een optimale meettemperatuur. Bij lagere temperaturen is de slak te viskeus en wordt het signaal minder stabiel of worden er zinloze waarden afgelezen. Als de temperatuur te hoog is, wordt de sensor te snel aangetast. Voor de meeste slakken ligt de ideale meettemperatuur in de buurt van de temperatuur waarbij de slakken getapt worden.

De sensor is iets minder performant voor het meten in slakken dan voor het meten in glas. De nauwkeurigheid van het signaal is namelijk lager en de levensduur van de sensor is veel korter. Een eerste reden hiervoor is dat de silica bescherming rond de Iridium elektrode oplost in de slak. Misschien kan deze vervangen worden door een ander refractair materiaal. Een tweede reden is de heterogeniteit van de slak. Men zou bij hogere temperaturen kunnen meten. Dan is de slak vloeibaarder en homogener, maar dan wordt de sensor weer sneller aangetast, wat ook leidt tot een minder goede meting. Het rondraaien van het bad kan ervoor zorgen dat plaatselijke heterogeniteiten niet aan de sensortip blijven zitten. De bodem van de oven kan echter niet snel genoeg draaien om het volledige bad te roeren. Tijdens deze stage werd meestal een draaisnelheid van 4 toeren per minuut gekozen (dit werd ons aangeraden door Electro-Nite). Er was geen tijd om de invloed van de draaisnelheid na te gaan.

Vijf minuten nadat een sensor in het bad neergelaten is, kan de pO_2 afgelezen worden. De gehele meting duurt echter 4 uur of meer omwille van het trage opwarmen.

De pO_2 's van alle slakken van Umicore bevinden zich binnen het gemeten bereik van 10^{-11} tot 10^{-3} . Wil men het meetbereik toch nog uitbreiden naar hogere of lagere pO_2 's moet er eerst op zoek gegaan worden naar andere materialen die bestand zijn tegen agressievere slakken. Slakken met hogere pO_2 's bevatten meer metaaloxiden die gemakkelijk silicaten of aluminaten vormen. De kroes wordt dan veel sneller aangetast en loopt leeg vooraleer er gemeten kan worden. Slakken met zeer lage pO_2 's hebben meestal een hoger smeltpunt. Om een voldoende vloeibare en homogene slak te bekomen, zijn hoge temperaturen vereist waarbij de kroes en de sensor ook zeer snel worden aangetast (hoewel de slakken op zich minder agressief zijn).

Voor alle metingen werd een Ni/NiO referentiecel gebruikt. In principe neemt men best een referentie met een pO_2 in de buurt van de pO_2 van de slak. De pO_2 van een Ni/NiO referentie bij $1200\text{ }^\circ\text{C}$ is $10^{-7.7}$. Dit ligt ongeveer in het midden van het bereik dat gemeten werd. Het heeft nog geen zin al te zoeken naar andere referenties voor de uiterste pO_2 's van het bereik. Fouten omwille van een te snelle aantasting van de sensor of omwille van heterogeniteiten in de slak zijn veel groter dan de fouten afkomstig van polarisatie van de elektroden of weerstandsverliezen.

Aan deze meetopstelling (kroes in een gesloten oven) zijn een aantal nadelen verbonden. De lange opwarm- en afkoeltijden zorgden ervoor dat er meestal slechts één slak per dag kon gemeten worden. Bovendien wordt de temperatuur van de slak zelf niet gemeten. Men kan ook niet zien wat er met de slak of met de sensor gebeurt tijdens het opwarmen of het meten. Ook kunnen, omwille van veiligheid, bepaalde atmosferen niet gecreëerd worden in een gesloten systeem (bijvoorbeeld atmosferen die H_2 of CO

bevatten). Het bad draait ook niet snel genoeg om de slak zelf te roeren en te homogeniseren. Het is dus niet mogelijk (of het zou zeer lang duren) van de slak in deze oven in evenwicht te laten komen met een bepaalde atmosfeer of metaalfase.

Electro-Nite heeft een aparte houder voor de sensor meegeleverd. Deze kan gebruikt worden in een zelf ontworpen opstelling. Er kan dan rekening gehouden worden met al de hierboven opgesomde beperkingen.

Anderzijds kan Electro-Nite deze sensor ook robuuster maken en er een kartonnen lans aan bevestigen. Op die manier kan de sensor ook in-situ gebruikt worden.

REFERENTIES

- [1] **Van Dijck, Karolien.** *Proef 3 : Reduceren van HO-slak*, proefverslag, Union Minière , 14/08/2001.
- [2] **Smets, Steven.** *Meting van zuurstofactiviteit in de slakfase tijdens de panbehandeling* eindwerk ingediend ter verkrijging van de graad van Burgerlijk Materiaalkundig Ingenieur, K.U. Leuven, 2001.
- [3] **Fontainas, L.; Verhulst, D.; Bruwier, P.** *Oxygen potential measurements in lead smelter slags by means of disposable solid-electrolyte probes*, Metallurgie Hoboken-Overpelt, Research Department, 1983.
- [4] **Plessers, J.** *Rapidox : Principle and applications in molten glass*, Heraeus Electro-Nite.
- [5] **Maes, R.** *Celox SLAC applications in modern steelmaking* Heraeus Electro-Nite.

APPENDIX

- A. Chemische analyses van de slakken
- B. Berekening van de activiteitscoëfficiënt van PbO in de hoogovenslak
- C. Proefverslag: Reduceren van Hoogovenslak
- D. Artikel: Fontainas, L.; Verhulst, D.; Bruwier, P. *Oxygen potential measurements in lead smelter slags by means of disposable soli-electrolyte probes*, Metallurgie Hoboken-Overpelt, Research Department, 1983
- E. Presentatie
- F. Handleiding en meer informatie bij de Rapidox
- G. Brochure over Electro-Nite en zijn producten
- H. Andere referenties over pO_2 -metingen in slakken