

钢水成分传感器及其应用进展

一、引言

用计算机控制算法优化工业过程需要实时的过程参数。一个工艺过程被优化的程度取决于工艺过程信息的数量和质量，所以开发高级传感器可以改善工艺过程的控制水平。对于钢铁冶炼过程中最重要的参数就是金属熔体的化学组成。钢水接触大气会使其中的氧、氮、氢等元素的含量升高；有时某些元素与耐火材料或大气等作用会降低其在钢中的含量，这些都将影响钢的质量。如果知道钢液化学成分的实时信息，就可以积极地控制炼钢过程，为此人们开发了各种用于钢液化学成分测定的传感器。

钢中溶解的气体氧、氮、氢是影响钢材质量的重要因素，近年来钢中氧、氮、氢的联合控制已变得越来越重要。针孔、气泡氢致开裂等问题并不完全是一种气体造成的。最有效的方法就是在工艺过程中检测这些气体在钢中的浓度。硅、硫是铁水预处理“三脱”的元素，随着我国铁水预处理比例的增加，对铁水预处理过程的控制也越来越迫切。本文介绍这五种元素的在线检测技术的最新进展。

二、各种成分传感器

1. 氧传感器

以钢水定氧为代表的基于固体电解质的氧传感器有其特有的一些优点，固体电解质的电导率随温度升高而提高，所以炼钢的高温对固体电解质氧传感器较适合；传感器的输出信号由熔融金属和参比电极的热力学性质决定，不需要校准；输出信号是直流电压，所以外部电子装置相对简单；除此之外， ZrO_2 固体电解质是稳定的化合物，一般能承受钢水的化学侵蚀。

转炉吹炼终点和精炼脱氧后钢水的氧含量可以由氧传感器测定。以稳定的氧化锆为固体电解质的氧传感器是炼钢工业应用得最成功的成分传感器。其参比电极通常是用 Cr/Cr_2O_3 混合物， Cr 和 Cr_2O_3 的平衡建立一个参比氧分压，与钢液中的溶解氧形成浓差电池。尽管氧传感器已使用 40 多年，但还有一些需要改进的地方。

首先是改进使用寿命。目前的氧传感器是一次性使用后废弃。延长使用寿命既可以改善数据质量（如连续测定），又可以降低成本。延长其使用寿命的一种方法如图 1(b)所示[2]，其目的在于改善参比电极的密封。另一种方法如图 1(c)所示[3-5]，将参比电极置于钢液上方，称为非等温传感器，但这样引入了附加的热电势，需要进行补偿。还有一种延长传感器寿命的方法是施加一个反向电压来阻止参比电极的蜕化[6]。另一方面需要改进的是扩展氧传感器的氧分压测量范围尤其是极低氧范围。极低氧含量的钢液将使 ZrO_2 固体电解质产生显著的电子电导率使传感器产生错误的输出信号。改进方法有用其它固体电解质取代 ZrO_2 ，例如稳定的钙钛矿[5]，或 ThO_2 固体电解质；或者用双层管结构，既可阻止电子电导，又能获得较好的抗热振性[7]。

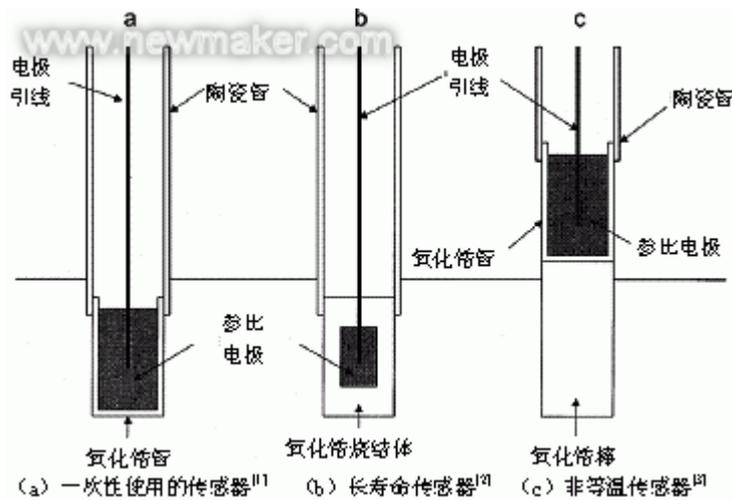


图1 氧化锆固体电解质氧传感器的几种形式

国产的氧传感器面临的问题是氧探头质量的稳定，包括固体电解质的纯度、烧结成型后电解质管的致密度，参比电极物质纯度和处理工艺，电池封装质量等等。由于从原料到成品工序较多，影响探头最终质量的因素也多，欲达到先进水平需加大研发力度。固体电解质的电子导电特征氧分压必须准确测定以便对低氧含量钢水的测量结果进行修正。

2. 氢传感器

尽管有在一定条件下可以传导质子的氧化物固体电解质，但由于在炼钢的高温下其氢离子（质子）迁移数较小，不是纯的质子导体，所以用质子导电的固体电解质作钢中氢传感器在技术上还无法实现。但基于质子导电的固体电解质的氢传感器已经成功地用于液态铝中氢的测定[8]。

目前普遍采用的钢水中氢的在线传感器是称为 Hydris (Hydrogen Direct Reading Immersion System) 的装置。[9]如图 2 所示，用泵将载气（氮气）通过耐火材料制成的导管导入钢液鼓泡，载气的气泡吸收钢中溶解的氢气，插在钢液中的多孔耐火材料罩子收集这些溶解了氢的气体，载气在 Hydris 系统内不断循环直到氢在其中达到溶解平衡，过滤后导入热导池进行分析。与通常的取样—急冷—定氢仪分析相比，Hydris 的测定时间缩短 4~9min，精度从 $s=0.23$ 提高到 0.12。该系统在北美钢铁界自 1987 年开始使用，可测定 $<1\sim 16\text{ppm}$ 的氢，被证明是热力学上正确的定氢方法，已经成为钢铁工业的标准。Minco 1999 年也开发了称为 Hydro VAS 的氢分析系统[10]。

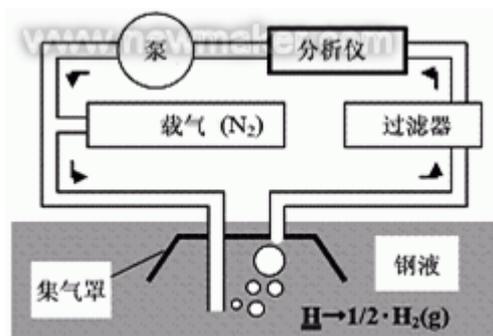


图2 测定钢中氢的 HYDRIS 示意图

3. 氮的测定

目前钢液中氮的在线传感器还没有实用化。尽管也开发过与 Hydris 原理相同的钢中氮的检测系统,但是因为氮在钢中的扩散系数远小于氢,载气泡中的氮与钢水达到平衡的时间过长,这种传感器没有实现工业应用[11-13]。传导氮离子的固体电解质还有待进一步的实验验证。现在钢铁企业测定钢中氮含量的常用方法是取样——惰性气体中熔化——热导池定氮。该方法已经仪器化,这类仪器有 LECO、HORIBA、ELTRA 等厂家生产,成为钢厂的常规分析手段。

4. 铁水中硅传感器

铁水硅含量直接测定对铁水预处理、转炉吹炼都有重要意义。铁水定硅采用辅助电极式的氧化锆固体电解质传感器,通过在氧化锆管外侧涂敷辅助参比物质,与铁水中的硅建立局部化学平衡,产生一个与铁水中硅含量相关的局部的氧的化学位,从而获得与铁水中硅含量相关的氧浓差电动势来确定硅的化学位,得到铁水中的硅含量。辅助电极的参比物质可以是 $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ 或 $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$ 等。Heraeus Electro-Nite 研发了铁水定硅传感器,可用于在高炉、铁水沟、鱼雷罐、铁水罐等多处实时测量铁水的硅含量。使用温度是 $1250^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$,测量范围 $w[\text{Si}] = 0.1\% \sim 1.0\%$,响应时间为 15s,测量误差一般为测量值的 10%。传感器测量结果与取样化学分析结果的比较如图 3 所示[14]。图中直线的相关系数为 0.95,标准偏差为 5%。

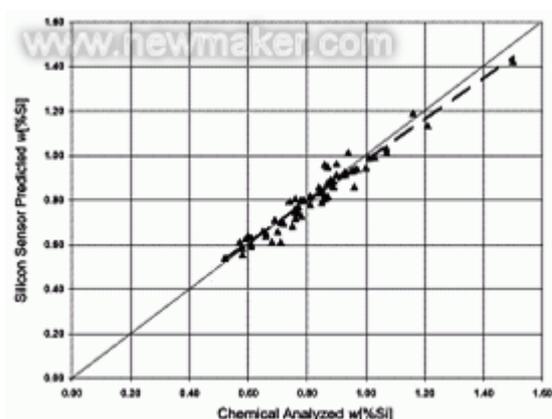


图 3 铁水硅含量的传感器测定结果与取样化学分析结果的比较

5. 硫传感器

硫传感器也是基于氧化锆固体电解质氧传感器,所采用的方式与硅传感器类似,在氧化锆管的外侧涂敷辅助参比电极物质。这种物质目前还是商业秘密。铁液中溶解的硫与辅助参比涂层内的阴离子之间建立一个分配平衡:



$$K = \frac{a_{(S^{2-})} f_{[O]}}{a_{[S]} a_{(O^{2-})}} \quad (2)$$

$$a_{[S]} = \frac{a_{(S^{2-})} f_{[O]}}{K a_{(O^{2-})}} \quad (3)$$

$$\ln[S] = \ln a_{[S]} - \ln f_{[O]} = \ln a_{[O]} + \ln \frac{a_{(S^{2-})}}{a_{(O^{2-})}} - \ln K - \ln f_{[O]} \quad (4)$$

$$\ln a_{[O]} = f[E, T] \quad (5)$$

$$\ln[S] = f[E, T] + \ln \frac{a_{(S^{2-})}}{a_{(O^{2-})}} - \ln K - \ln f_{[O]} \quad (6)$$

式中：a[O]—传感器测定的与铁水中[S]含量相关的氧活度；

E—传感器的电动势（V）；

T—铁水温度（K）。

假定硫的活度系数是常数，如果辅助电极涂层物质在测量范围内和各种铁水预处理条件下其热力学性质都稳定，即式（1）的平衡常数 K 值稳定，而且式（6）右边第 2 项不随[S]含量变化，则硫含量的对数可以表达为传感器的电动势和铁水温度的函数：

$$\ln[S] = f[E, T] \quad (7)$$

这种硫传感器的使用实践表明其硫含量与电动势和温度的关系式随不同的高炉冶炼的铁水有所不同，不能根据热力学原理直接测定硫含量，需要进行标定，推出经验公式。下式是一个成功的经验式：

$$\log [\text{ppm } S] = 6.51136 + 0.000445T + 0.010029E + 2.91 \times 10^{-6} E^2 \quad (8)$$

这种传感器的使用温度范围是 1100~1400，[S]的测量范围是 5~1000ppm，响应时间是 15s。测量时必须停止喷吹 [15]。图 4 是硫取样光谱分析与传感器测定结果的比较 [15]。脱硫前和脱硫后的硫测定的标准偏差分别是 16ppm 和 6ppm。

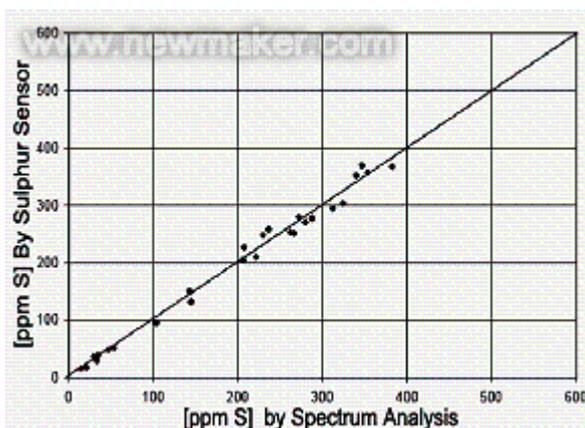


图 4 硫取样光谱分析与传感器测定结果的比较

6. 基于质谱分析的[O]、[N]、[H]同时测定系统

最近，Minco (Midwest Instrument Co., Inc.)正在开发以 HydroVAS 作为气体系统从钢液中抽出的气体，导入质谱仪分析钢中气体的多气体分析系统（Multi-Gas Analysis System，简称 M-GAS）。这种仪器的特点是可以同时得到钢液中溶解的[O]、[N]、[H]、[CO]、[CO₂]含量。尤其是首次实现钢中溶解[N]的在线测定，对掌握氮在钢种溶解、脱出的规律将有很大帮助，

但选用的质谱仪必须有区分 N₂ 和 CO 的能力[16]。

三、各种成分传感器在工艺过程控制中的应用

铁水硅、硫分析将缩短铁水预处理时间，减少铁水温降。Si 传感器及时准确地提供铁水硅含量保证了转炉加料的精度。硫传感器快速提供铁水预处理初始和终点硫浓度使脱硫过程控制成为可能。综合效果是减少转炉再吹次数，提高了铁的回收率，并显著缩短转炉炼钢所需的时间。

1. 炼钢过程钢水氧活度测定[17]

在转炉和电炉炼钢过程中用传感器定氧有三种方式：副枪、投入式温度—氧传感器、常规的插入式氧传感器。在转炉炼钢过程中根据传感器测定的氧含量调节吹氧量可减少倒炉次数，这样既缩短处理时间减少温降，同时可提高回收率、降低耐火材料消耗。根据传感器测定的氧含量又能估算碳含量，省略取样定碳大约可以节约 5~8min。副枪的测定结果最准确，使用投入式传感器可缩短出钢-出钢时间 10min。由此而产生的效益非常可观。

电炉上应用氧传感器的目的是根据氧含量计算碳含量并确定脱氧剂的添加量。需要注意的是氧传感器测定的是氧活度，而实际工艺过程的[C][O]积受多种过程参数影响，如 C/O₂ 喷吹效率或者局部有未熔化的废钢等。各种实际炼钢过程的[C][O]积数值也不尽相同，使用时要注意根据工艺经验来选取。

2. 钢包精炼中钢水氧含量测定

钢水注入钢包后使用氧传感器测定钢水中的氧含量可以确定脱氧剂加入量、确认脱氧效果，如果辅以渣中 FeO 活度传感器[18]，可以控制精炼渣调渣剂的添加、控制精炼脱硫过程和钢水洁净度，防止水口堵塞。

3. RH 真空精炼脱氢过程的动态控制

常规的取样分析无法准确知道过程中氢含量的变化情况。住友金属工业公司在鹿岛钢厂采用 Hydris 作为氢传感器对 RH 脱氢过程进行了动态控制实验。[19]钢包容量为 270t，真空装置有 3 台增压机，2 个喷射器，四台水泵。真空容量是 0.5 托 1000kg/h，1.0 托 1500kg/h，10 托 5000kg/h。Hydris 的设置见图 5。

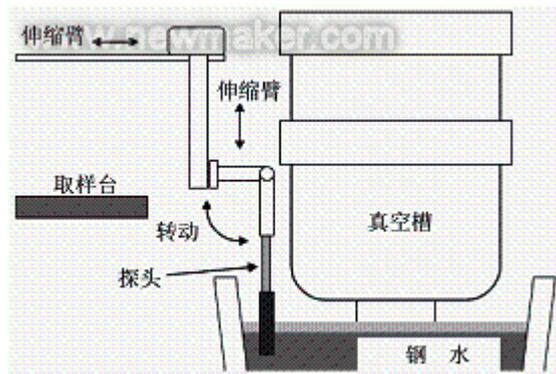


图 5 用 HYDRIS 检测 RH 真空脱氢的设置

图 6 给出了脱氢过程的动态控制与静态控制的效果比较。动态脱氢控制缩短处理时间的效果如表 1。

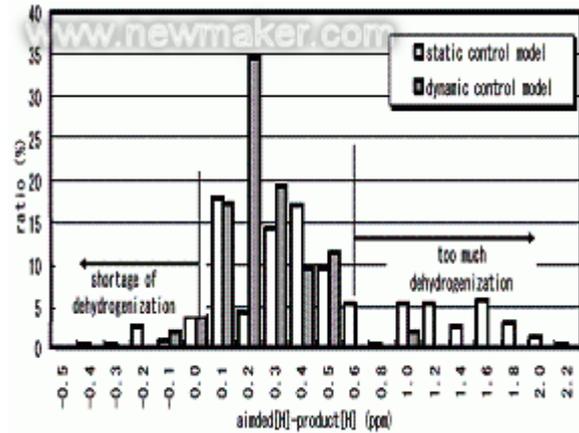


图 6 静态控制与动态控制的 RH 脱氢效果比较

表 1 动态脱氢控制缩短处理时间的效果

脱氢目标值 /ppm	≤ 3.1	≤ 2.4	≤ 2.0	≤ 1.9	≤ 1.7
平均缩短时间 /min	0.7	1.8	1.7	2.3	3.0

4. 连铸过程由气体引起的钢坯质量问题

年美国 CitiSteel 在用 Hydris 测定钢中氢含量的过程中发现，中间包钢水在稳态铸造期间其中氢含量随当时的空气露点升高而升高，最大变化量在 2~3ppm[H]。添加脱氧剂、钢包热循环次数、连铸的不同阶段钢中氢含量都有不同的变化[20]。

实际上钢中溶解的[N]、[H]、[O]在钢凝固过程中因温度降低而过饱和析出气体，这些气体的总压大于大气压时便会产生针孔、气泡等缺陷。根据热力学原理，可以给出不同碳含量的钢种形成针孔的[N]、[O]含量区间，如图 7 所示[21]。

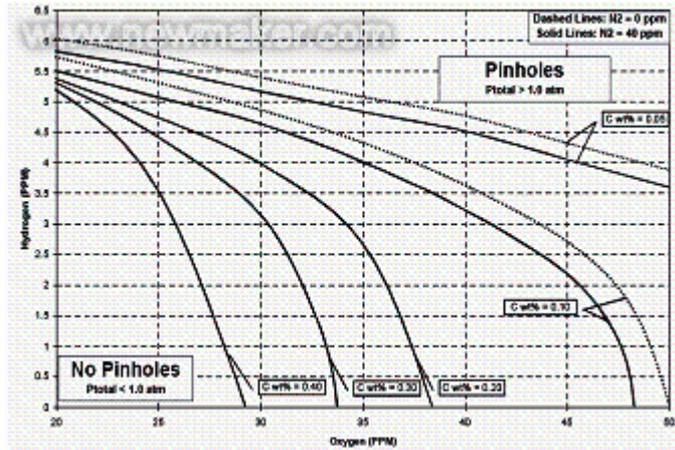


图 7 含氮 0~40ppm，氧 20ppm~50ppm，不同含碳量的钢在凝固终点出现针孔的条件
 从图 7 可以看出，对含碳 0.1%，氧 25ppm，氮 40ppm 的钢，氢含量超过 5.1ppm 将产生针孔缺陷。而含碳量 0.40%，氧 25ppm，氮 40ppm 的钢，氢含量超过 3.5ppm 就会产生针孔缺陷。研究发现，大量钢包下渣及石灰中的氢氧化钙是钢包精炼过程钢液吸氢的一个主要来源；大量钢包下渣使钢中氢增加，为钢包渣改质而加入石灰带入氢氧化钙进一步使钢液吸氢。图 8、9 分别给出了不同钢渣改质剂、钢包下渣量与钢中氢含量和针孔数量的关系。[21]从图 8 可知，添加较多的萤石-石灰或硅钙粉使中间包中钢水氢含量增加。从图 9 得知，钢包带渣多，导致钢包渣改质剂添加前、后钢液中的氢含量都高，单位面积表面针孔数也多。

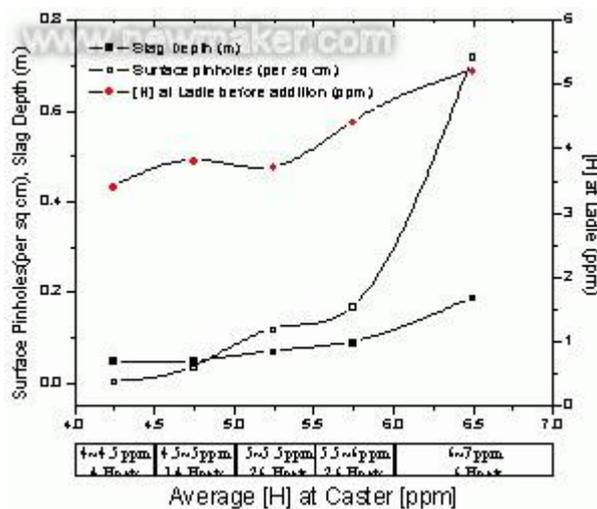


图 8 渣改质剂添加量与中间包钢水氢含量的关系

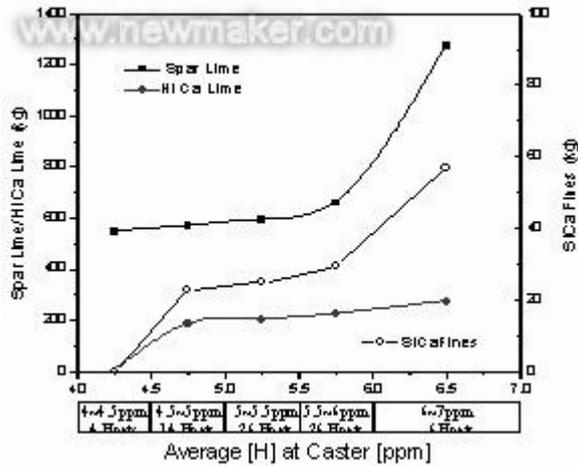


图 9 平均钢包下渣深度、针孔数、钢包渣改质前氢含量与中间包钢氢含量的关系

四、结论

钢水中各种成分的在线测定技术逐渐成熟。这些技术大大提高了铁水预处理、二次精炼、连铸等各工艺环节的过程控制水平，加深了人们对钢中气体引起的铸坯质量问题的认识，为解决相关的质量问题提供了手段。我国的钢水成分在线测定技术尤其是传感器的研发相对落后，产品的质量稳定性亟待提高，新产品开发和新技术应用方面更应该加大投入。

作者介绍：李光强博士 武汉科技大学材料与冶金学院教授

研究方向 高纯净度、高性能、高附加值钢铁产品制备 纯净钢的化学冶金 冶金资源综合利用及环保 高温熔体物理化学

来源：佳工机电网